



Phénomènes électrocinétiques et transport multiphasique en milieux poreux

Eve-Agnès Fiorentino

► To cite this version:

Eve-Agnès Fiorentino. Phénomènes électrocinétiques et transport multiphasique en milieux poreux. Géophysique [physics.geo-ph]. Université de Strasbourg, 2016. Français. NNT : 2016STRAH008 . tel-01540366

HAL Id: tel-01540366

<https://theses.hal.science/tel-01540366>

Submitted on 16 Jun 2017

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

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

ÉCOLE DOCTORALE Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

Institut de Physique du Globe de Strasbourg (UMR 7516)

THÈSE présentée par :

Eve-Agnès FIORENTINO

soutenue le : **8 décembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **Géophysique**

**Phénomènes électrocinétiques et
transport multiphasique en milieux
poreux**

DIRECTEURS DE THÈSE :

Mme JOUNIAUX Laurence
M. TOUSSAINT Renaud

DR CNRS, IPGS, Université de Strasbourg
DR CNRS, IPGS, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. DIETRICH Michel
M. FLEKKØY Eirik Grude
M. GIRARD Jean-François

Professeur, Isterre, Université de Grenoble
Professeur, Department of Physics, Université d'Oslo
Professeur, IPGS, Université de Strasbourg

EXAMINATEUR :

M. JOUGNOT Damien

CR CNRS, UMR METIS, Université Pierre et Marie Curie

A mes bien chers parents

La merveille qu'est le cerveau humain
est la source de notre force
et celle de notre futur,
pourvu que l'on en fasse bon usage.

Dalai-lama

Remerciements

Je remercie le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et les institutions universitaires de Strasbourg de m'avoir permis de faire ce doctorat.

Je remercie l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg de m'avoir accueillie dans son giron, ainsi que le pôle "High Performance Computing" de la direction informatique de m'avoir permis d'accéder aux ressources de calcul.

Je remercie mes superviseurs, Mme Laurence Jouniaux et M. Renaud Toussaint, sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour, en particulier pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour leur suivi au long cours.

Je salue la coopération franco-norvégienne qui a donné naissance à une partie de cet ouvrage.

Je remercie enfin les membres du jury, MM. Michel Dietrich, Eirik Grude Flekkøy, Jean-François Girard et Damien Jounnot, d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit.

Je dédie cette thèse à mes parents, à ma mère pour son indéfectible soutien et à mon père qui serait fier.

Table des matières

Introduction	11
1 Couplages électrocinétiques en milieux poreux	13
1.1 Le phénomène d'électrofiltration	14
1.1.1 Interactions électrostatiques dans un capillaire	14
1.1.2 Equation d'Helmholtz-Smoluchowski	15
1.2 Détermination du coefficient d'électrofiltration	17
1.2.1 Propriétés de l'électrolyte	17
1.2.2 Conductivité surfacique	19
1.2.3 Le potentiel ζ	21
1.2.4 Structure de la roche	25
1.2.5 Comportement à saturation partielle	26
1.3 Applications en géophysique	33
1.3.1 Potentiels spontanés	33
1.3.2 Effets électrochimiques	35
1.3.3 Effets électrothermiques	38
1.3.4 Conversions sismo-électriques	40
1.3.5 Autres observations	41
2 Modélisation monophasique	45
2.1 Principe de l'algorithme	46
2.2 Méthode de Boltzmann sur réseau	47
2.2.1 Résolution de l'équation de Navier-Stokes	47
2.2.2 Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann	48
2.3 Vérification de l'algorithme	50
2.3.1 Convergence des équations	50
2.3.2 Tests sur C_S	51
2.4 Réduction du temps de calcul	51
2.4.1 Leviers d'action	51
2.4.2 Séparation des grilles	53
2.5 Choix des paramètres	55
2.5.1 Pas en temps	55
2.5.2 Paramètres de l'espace	56
2.6 Résultats	58
2.6.1 Axes de recherche	58

TABLE DES MATIÈRES

2.6.2	Article <i>Lattice Boltzmann modelling of streaming potentials : variations with salinity in monophasic conditions</i>	70
2.7	Conclusions	88
3	Ecoulements en conditions non saturées	91
3.1	Liquides non miscibles	92
3.1.1	Loi de Laplace	92
3.1.2	Drainage et imbibition	93
3.1.3	Courbes de pression capillaire	93
3.1.4	Nombres caractéristiques	95
3.2	Equations d'écoulement	95
3.2.1	Loi de Darcy	95
3.2.2	Equation de conservation	96
3.2.3	Equation de Richards	96
3.3	Influence de la géométrie des échantillons sur les mesures de la loi de pression-saturation	97
3.3.1	Programmation d'un modèle de percolation	97
3.3.2	Article <i>Impact of sample geometry on the measurement of pressure-saturation curves : experiments and simulations</i>	99
3.3.3	Figures complémentaires	119
3.3.4	Conclusions et perspectives	120
4	Modélisation biphasique	125
4.1	Modèles Lattice Boltzmann pour les mélanges non miscibles	126
4.1.1	Modèle Shan-Chen	126
4.1.2	Modèle du gradient de couleur	127
4.1.3	Modèle de l'énergie libre	129
4.2	Difficultés de la méthode Lattice Boltzmann en conditions multiphasiques	129
4.2.1	Phénomène de bubble shrinkage	129
4.2.2	Courants parasites et contraste de densité	130
4.2.3	Contraste de viscosité	132
4.3	Implémentation du modèle	133
4.3.1	Gravité et vitesse d'écoulement	133
4.3.2	Tests de validation	137
4.4	Article <i>Two-phase Lattice Boltzmann modelling of streaming potentials : influence of the air-water interface</i>	139
4.5	Conclusions	158
	Conclusion générale	161
	Références	163
A	Interpolation	173
B	Liste des symboles	179

Introduction

Les phénomènes électrocinétiques sont utilisés en sciences de la Terre comme outils d'imagerie du sous-sol. Ils peuvent être employés pour la caractérisation hydrodynamique de la zone vadose. Ils permettent de cartographier les flux afin de les suivre aussi bien spatialement que temporellement. On les retrouve dans des contextes aussi différents que les puits d'exploitation d'hydrocarbure, les zones polluées, les champs géothermiques, les domaines volcaniques, les zones de subduction et les interfaces subglaciaires. Ils peuvent être utilisés comme pré-curseurs de séismes, et sont au coeur d'une technique de prospection émergente basée sur les conversions sismo-électriques.

En l'absence de gradient de concentration ou de température, ces phénomènes ont pour origine la présence d'une double couche électrique à l'interface fluide/roche. Cette double couche électrique découle des interactions entre l'électrolyte et les minéraux constituant la roche. Lorsqu'un électrolyte circule dans un milieu poreux, il donne naissance à un courant d'advection, contrebalancé par un courant de conduction qui crée une différence de potentiel mesurable. Ce mécanisme est quantifié à l'aide du coefficient d'électrofiltration, défini comme le rapport de cette différence de potentiel sur la différence de pression ayant permis de générer l'écoulement.

Le coefficient d'électrofiltration a fait l'objet d'investigations aussi bien théoriques qu'expérimentales. En conditions monophasiques, ce coefficient est décrit à l'aide de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski. Cette équation donne des résultats satisfaisants dans la gamme standard de concentration, mais des déviations à haute et faible salinité ne sont pas totalement comprises. En conditions biphasiques, on se heurte à une méconnaissance des mécanismes à petite échelle, et le comportement de ce coefficient fait l'objet d'études contradictoires. En particulier, des enregistrements continus au cours d'expériences de drainage ont mis en évidence une forte augmentation de la réponse électrique (Allègre et al., 2010), qui n'est actuellement expliquée par aucune théorie.

L'objectif de cette thèse est de modéliser les phénomènes électrocinétiques et les mécanismes d'écoulement à petite échelle. En effet, la modélisation à petite échelle permet de se placer dans des contextes simples où les phénomènes sont isolés dans leur forme brute. En outre, elle permet de tester des hypothèses qu'il serait plus difficile voire impossible d'examiner autrement. Les simulations numériques sont systématiquement comparées à des données expérimentales.

Cette étude est divisée en trois volets. Un volet est constitué d'une étude du mécanisme de transport multiphasique et de sa caractérisation par les lois de pression-saturation. Les deux autres sont consacrés à la modélisation de l'électrofiltration en conditions monophasiques et biphasiques. On utilise pour ces derniers la technique de Boltzmann sur réseau développée

dans les années 1990 à partir des modèles de gaz sur réseau. Ces derniers reproduisent les phénomènes d'advection et de diffusion à partir du mouvement de particules microscopiques qui se déplacent et se collisionnent, mais sont marqués par un bruit statistique notoire. La méthode Lattice Boltzmann permet de contourner ce problème en travaillant directement avec des distributions de particules, au lieu de variables booléennes. On peut voir également cette méthode comme une version en éléments finis de l'équation de Boltzmann, qui décrit l'évolution d'un gaz peu dense hors équilibre en mécanique statistique. La principale force de la méthode de Boltzmann sur réseau réside dans son aptitude à modéliser efficacement et réalistement la dynamique des mélanges non miscibles tels que les mélanges eau/air, la plupart des autres techniques nécessitant de traquer l'interface en recalculant sa position à chaque pas en temps.

Dans un premier temps, sont introduites les bases théoriques du phénomène d'électrofiltration. La grandeur d'intérêt, le coefficient d'électrofiltration, est décrite en détail. On s'attache à analyser quelle est sa place dans la théorie des méthodes de prospection basées sur les phénomènes électrocinétiques, de façon à comprendre l'impact et les enjeux d'une meilleure compréhension de ce coefficient. Dans un deuxième temps, l'algorithme permettant de modéliser le phénomène d'électrofiltration en conditions monophasiques est présenté : tests de calibration, optimisation et utilisation. On se concentre sur les domaines des faibles et fortes salinités afin d'expliquer les observations dans cette gamme de concentration. Dans le troisième chapitre, un modèle de percolation est implémenté de façon à reproduire les mécanismes de déplacement à l'échelle du pore. Ce modèle jette un éclairage sur l'impact de la forme des échantillons utilisés pour la mesure des lois de pression-saturation, composante clé des modèles hydrologiques à grande échelle. Le quatrième et dernier chapitre présente comment construire le modèle multiphasique sur la base du modèle présenté au chapitre 2 et des concepts introduits au chapitre 3. En particulier, on cherche à quantifier la contribution du potentiel électrique de l'interface eau/air. Les résultats produits par ces différents modèles sont présentés sous forme de trois articles inclus dans les chapitres s'y rapportant.

Chapitre 1

Couplages électrocinétiques en milieux poreux

L'objectif de ce chapitre est d'introduire les bases théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes électrocinétiques en milieux poreux. On présente en particulier à quoi correspond le coefficient d'électrofiltration et quelle est sa place dans les applications géophysiques faisant appel aux couplages entre flux hydriques et flux électriques.

Sommaire

1.1	Le phénomène d'électrofiltration	14
1.1.1	Interactions électrostatiques dans un capillaire	14
1.1.2	Equation d'Helmholtz-Smoluchowski	15
1.2	Détermination du coefficient d'électrofiltration	17
1.2.1	Propriétés de l'électrolyte	17
1.2.2	Conductivité surfacique	19
1.2.3	Le potentiel ζ	21
1.2.4	Structure de la roche	25
1.2.5	Comportement à saturation partielle	26
1.3	Applications en géophysique	33
1.3.1	Potentiels spontanés	33
1.3.2	Effets électrochimiques	35
1.3.3	Effets électrothermiques	38
1.3.4	Conversions sismo-électriques	40
1.3.5	Autres observations	41

1.1 Le phénomène d'électrofiltration

1.1.1 Interactions électrostatiques dans un capillaire

Les phénomènes électrocinétiques en milieux poreux sont liés à la présence d'une double couche électrique à la surface de la roche. Les parois rocheuses étant dotées d'un potentiel le plus souvent négatif en sciences de la Terre, il se forme à proximité immédiate une accumulation de charges positives qui garantissent l'électroneutralité locale. Ces ions adsorbés et immobiles forment la couche de Stern, dont l'épaisseur est de quelques Å. La quantité d'ions positifs décroît et la quantité d'ions négatifs croît en s'éloignant de ces parois, jusqu'à se trouver en proportions égales. La zone de transition entre la couche de Stern et la zone électriquement neutre est la couche diffuse, ou couche de Gouy-Chapmann (Overbeek, 1952).

Considérons un électrolyte constitué de n espèces ioniques, qui s'écoule dans un capillaire dont les parois sont chargées négativement. La densité de charge électrique de cet électrolyte notée ρ_e est donnée par :

$$\rho_e = \sum_i^n \rho_i = \sum_i^n e z_i C_i \quad (1.1)$$

où $e = 1.6021 \times 10^{-19}$ C est la charge fondamentale, et où ρ_i , z_i et C_i sont les densités de charge, les valences et les concentrations des espèces i . Si on suppose une attitude idéale pour chaque espèce ionique, le potentiel chimique d'une espèce est défini comme

$$\mu_i = z e \psi + k_B T \log \rho_i \quad (1.2)$$

où $k_B = 1.3806 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹ est la constante de Boltzmann et T la température en K. Si l'on considère la densité de charge ρ_i^∞ créant le potentiel ψ^∞ loin des parois et un potentiel ψ quelconque quelque part ailleurs dans le milieu, en écrivant que les deux potentiels chimiques sont égaux, on obtient :

$$z e \psi^\infty + k_B T \log \rho_i^\infty = z e \psi + k_B T \log \rho_i. \quad (1.3)$$

Si l'on suppose que le point de potentiel ψ^∞ est suffisamment loin de la paroi pour que les espèces chimiques soient en proportions égales, on peut écrire $\psi^\infty = 0$, ce qui permet d'exprimer la densité de charge en fonction du potentiel ressenti localement dans l'électrolyte :

$$\rho_i = \rho_i^\infty \exp \left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T} \right). \quad (1.4)$$

L'équation complémentaire exprimant la dépendance du potentiel électrique à l'égard de la densité de charge est l'équation de Poisson :

$$\Delta \psi = - \sum_i \frac{\rho_i}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (1.5)$$

$\varepsilon_0 = 8.8531 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹ étant la permittivité du vide et ε_r la permittivité relative de l'eau. En combinant les Eqs. (1.4) et (1.5), on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann, qui régit le comportement du potentiel à l'intérieur de l'électrolyte :

$$\Delta \psi = - \sum_i \frac{\rho_i^\infty}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \exp \left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T} \right). \quad (1.6)$$

La concentration locale des espèces suit la même forme de loi que la distribution de densité de charge :

$$C_i = C_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

où C_i^∞ est la concentration de l'espèce i en l'absence de potentiel, lorsque l'électrolyte est hors de la roche ou suffisamment loin des parois.

En 1D, le potentiel qui résulte des interactions entre les espèces peut être calculé analytiquement en linéarisant l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\psi = \zeta \exp\left(-\frac{\chi}{d}\right) \quad (1.8)$$

où χ est la distance par rapport à la paroi, où ζ est défini comme le potentiel du plan de cisaillement qui sépare le fluide immobile (couche de Stern) du fluide en mouvement, et où d est la longueur de Debye. La longueur de Debye est définie ici comme la distance nécessaire pour que le potentiel soit divisé par un facteur $e = \exp(1)$:

$$\frac{1}{d^2} = \sum_i \frac{(ez_i)^2 C_i}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}. \quad (1.9)$$

La longueur de Debye est la longueur caractéristique de la façon dont le potentiel diminue jusqu'à la valeur zéro. La linéarisation permettant d'écrire l'Eq. (1.8) porte généralement le nom d'approximation de Debye-Hückel, et n'est valide que pour $|\psi| \ll \left|\frac{k_B T}{e}\right| \simeq 25mV$ (e.g., Pride (1994), annexe).

1.1.2 Equation d'Helmholtz-Smoluchowski

Si l'on néglige la diffusion ionique, la densité de courant totale $\mathbf{J}_T$ a deux principales contributions, le courant d'advection $\mathbf{J}_A$ et le courant de conduction $\mathbf{J}_C$: $\mathbf{J}_T = \mathbf{J}_A + \mathbf{J}_C$. En régime stationnaire $\nabla \cdot \mathbf{J}_T = 0$. En supposant que le courant de conduction contrebalance exactement le courant d'advection créé par le déplacement des ions, on peut écrire $\mathbf{J}_T = 0$. Avec $\mathbf{J}_C = \sigma_f \mathbf{E}$ et $\mathbf{J}_A = \rho_e \mathbf{v}$, le champ électrique s'exprime comme :

$$\mathbf{E} = -\frac{\rho_e \mathbf{v}}{\sigma_f} \quad (1.10)$$

où $\mathbf{v}$ est la vitesse du fluide, et où σ_f est la conductivité de l'électrolyte. Celle-ci est liée à la concentration des espèces par la relation (Pride, 1994) :

$$\sigma_f = \sum_i (ez_i)^2 b_i C_i^\infty \quad (1.11)$$

où $b_i = \frac{1}{6\pi\eta R_i}$ est la mobilité de l'espèce i , R_i son rayon ionique effectif et η la viscosité dynamique du fluide.

Le coefficient d'électrofiltration est défini comme le rapport de la différence de potentiel macroscopique δV créée par le déplacement des ions, sur la différence de pression δP qui génère l'écoulement :

$$C_S = \frac{\delta V}{\delta P}. \quad (1.12)$$

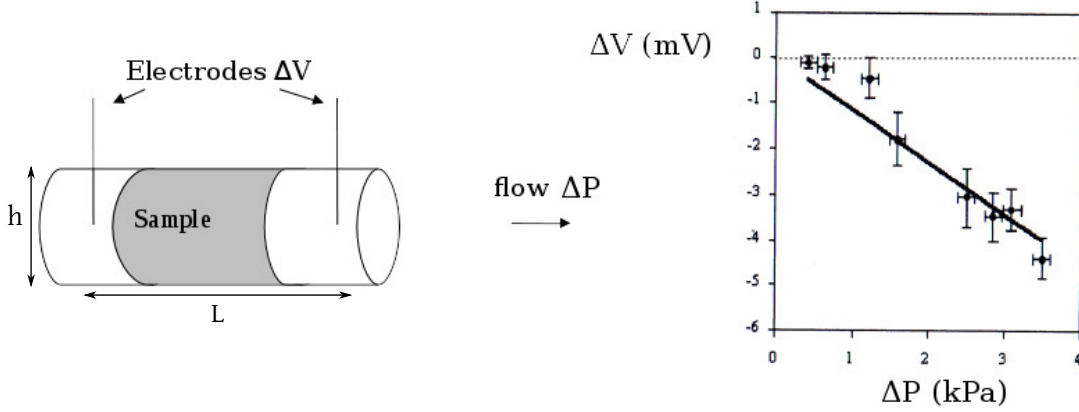


FIGURE 1.1 – Principe de la mesure : l'électrolyte circule dans l'échantillon sous l'action d'un gradient de pression δP et crée une différence de potentiel δV . C_S est le coefficient de proportionnalité entre δV et δP .

Considérons deux plans parallèles séparés par une distance h , entre lesquels un électrolyte circule en régime laminaire sur une distance L (figure 1.1, coupe longitudinale). Le gradient du potentiel s'exprime

$$\frac{\delta V}{L} = - \langle E \rangle = \frac{\langle \rho_e v \rangle}{\sigma_f} \quad (1.13)$$

où la vitesse v de l'électrolyte est donnée par la loi de Poiseuille (e.g., Guyon et al. (2001))

$$v(\chi) = -\frac{1}{2\eta} \frac{\delta P}{L} \chi(h - \chi). \quad (1.14)$$

Pour un électrolyte 1-1, c'est-à-dire un électrolyte constitué de deux espèces monovalentes, et en utilisant l'approximation de Debye-Hückel (Eq. 1.8), la densité de charge ρ_e s'écrit

$$\rho_e(\chi) = -\frac{2e^2 C^\infty}{k_B T} \zeta \exp\left(-\frac{\chi}{d}\right). \quad (1.15)$$

En injectant les Eqs. (1.14) et (1.15) dans l'Eq. (1.13) et par intégration sur l'épaisseur h , il vient

$$\frac{\delta V}{L} = \frac{e^2 C^\infty}{\sigma_f \eta k_B T} \frac{\delta P}{L} I \quad (1.16)$$

où

$$I = \zeta \int_0^h \chi(h - \chi) \left(e^{-\frac{\chi}{d}} + e^{-\frac{h-\chi}{d}} \right) d\chi. \quad (1.17)$$

Au premier ordre et avec l'hypothèse que la longueur de Debye est négligeable devant la distance séparant les deux plans ($d \ll h$), l'Eq. (1.17) se ramène à $I \simeq 2d^2$. En exprimant d avec l'Eq. (1.9), apparaît l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski (HS), vastement utilisée dans la littérature pour exprimer le couplage électrocinétique, tous types de matériaux confondus :

$$C_S = \frac{\delta V}{\delta P} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta \sigma_f}. \quad (1.18)$$

1.2 Détermination du coefficient d'électrofiltration

Le coefficient d'électrofiltration peut être déterminé expérimentalement. La différence de potentiel le long d'un échantillon dans lequel on fait circuler un électrolyte est mesurée dans la direction de l'écoulement à l'aide d'électrodes non polarisables et d'un voltmètre à haute impédance, pour plusieurs valeurs de gradient de pression. L'eau circule dans l'échantillon, est récupérée dans un réservoir, puis est réinjectée jusqu'à ce que la conductivité et le pH soient stabilisés. Ceci permet à l'électrolyte de s'équilibrer avec la roche. La pente de la droite $\delta V = f(\delta P)$ donne la valeur de C_S (voir figure 1.1).

La figure 1.2 présente une compilation de coefficients C_S extraits de la littérature, et la compare avec l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski représentée en rouge. D'après cette équation, en supposant une permittivité, une viscosité et un potentiel ζ constants, la proportionnalité entre C_S et l'inverse de la conductivité doit se traduire par une pente linéaire en échelle log-log. Dans la gamme standard de concentration, cette évolution est bien respectée, mais des déviations apparaissent aux salinités extrêmes. A forte concentration, le signal électrique est faible, et les barres d'erreurs associées aux mesures sont conséquentes (Jaafar et al., 2009), mais l'alignement des points indique une bonne fiabilité. A faible concentration, on sait que le temps nécessaire pour que la conductivité de l'électrolyte se stabilise est plus important qu'à moyenne ou forte concentration. Lorsque l'électrolyte initial est faiblement concentré, la conductivité augmente pour atteindre une valeur d'équilibre, ce qui signifie que des espèces provenant de la surface rocheuse sont relarguées. En dessous de 10^{-3} mol/L, Walker et al. (2014) mesurent un écart entre la conductivité initiale et la conductivité à l'équilibre qui atteint un ordre de grandeur. Les mesures à faible salinité du jeu de données 9, acquises en 2001 et publiées dans l'article Fiorentino et al. (2016) (voir chapitre 2), ont été réalisées en tenant compte de cet effet, et la conductivité indiquée en abscisse correspond à la conductivité mesurée à l'équilibre. En outre, il est important de s'assurer que cet équilibre soit atteint de façon à ce qu'il n'y ait pas de gradient de concentration à l'intérieur de l'échantillon, qui induirait un effet électrochimique (voir section 1.3.2). Le temps de stabilisation dépend de la perméabilité de l'échantillon (Lorne et al., 1999b).

Dans cette thèse, l'objectif de la modélisation en conditions monophasiques est d'expliquer les déviations observées par rapport à la droite rouge tracée en figure 1.2.

1.2.1 Propriétés de l'électrolyte

D'après l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, la valeur de C_S dépend de trois propriétés de l'électrolyte qui sont sa conductivité, sa permittivité et sa viscosité. Sen and Goode (1992) ont proposé, à partir de mesures expérimentales, une relation liant la conductivité à la température et à la concentration :

$$\sigma_f(T, C) = (5.6 + 0.27T - 0.00015T^2)C - \frac{2.36 + 0.099T}{1.0 + 0.214\sqrt{C}}C^{3/2} \quad (1.19)$$

où T est la température en °C et C la concentration de la solution en mol/L. Sur la figure 1.3a, le trait B représente l'Eq. (1.11) où conductivité et concentration sont proportionnelles, et le trait A l'Eq. (1.19), qui diverge de l'Eq. (1.11). La relation empirique de Sen and Goode (1992) montre qu'à haute salinité, conductivité et concentration ne sont plus proportionnelles, et que l'Eq. (1.11) ne doit pas être appliquée dans ce domaine.

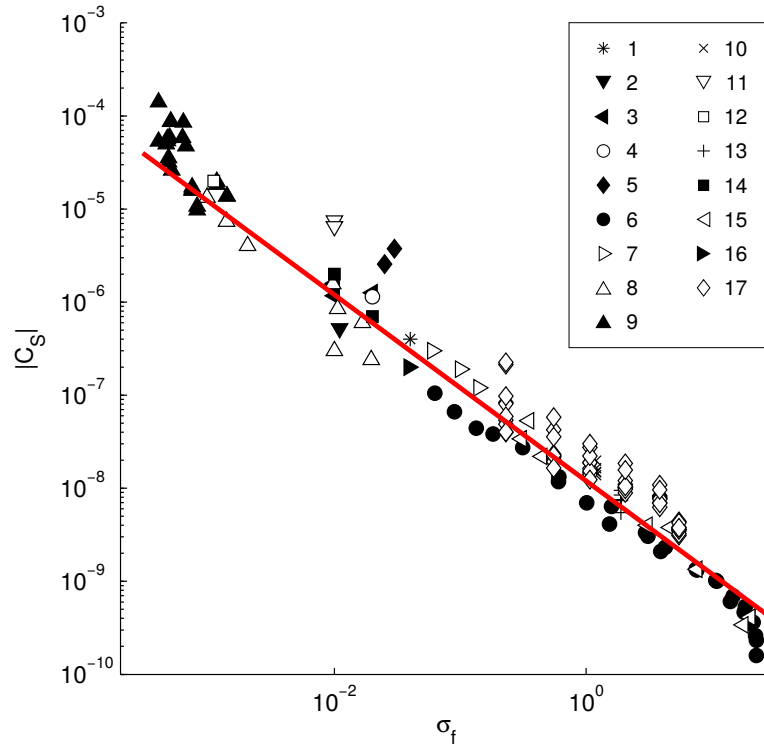


FIGURE 1.2 – Coefficients C_S (V/Pa) en fonction de σ_f (S.m⁻¹) compilés à partir de différentes études sur sables et grès avec $5 < \text{pH} < 8$. Données extraites de (1) Ahmad (1964) (sable) (2) Glover et al. (2012) (sable) (3) Guichet et al. (2003) (sable) (4) Guichet et al. (2006) (sable, 98% quartz 2% calcite) (5) Ishido and Mizutani (1981) (grains de quartz) (6) Jaafar et al. (2009) (grès) (7) Jouniaux (sable) (8) Jouniaux and Pozzi (1997) (grès) (9) Jouniaux & Zamora (grès) (10) Li et al. (1995) (grès) (11) Lorne et al. (1999a) (grès broyés) (12) Ogilvy et al. (1969) (sable) (13) Pengra et al. (1999) (grès) (14) Perrier and Froidefond (2003) (grès) (15) Vinogradov et al. (2010) (figures 3, 5 and 8, grès) (16) Walker et al. (2014) (grès) (17) Wang et al. (2015) (grès). La droite rouge représente l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski tracée avec permittivité et viscosité constantes et un potentiel ζ constant de -17mV (Jouniaux and Ishido, 2012).

Les variations de la permittivité relative de l'eau sont données par G.R. Olhoeft (notes non publiées, Revil et al. (1999b)). La variation de ε_r s'exprime

$$\varepsilon_r(T, C) = \varepsilon_r(T) + b_1 C + b_2 C^2 + b_3 C^3 \quad (1.20)$$

où $b_1 = -13$ L/mol, $b_2 = -1.065$ (L/mol)², $b_3 = -0.03006$ (L/mol)³, et où T est la température en K. $\varepsilon_r(T)$ est donné par la relation

$$\varepsilon_r(T) = a_0 \frac{1}{T} + a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 \quad (1.21)$$

où $a_0 = 0$, $a_1 = 295.68$, $a_2 = -1.2283 \text{ K}^{-1}$, $a_3 = 2.094 \times 10^{-3} \text{ K}^{-2}$, $a_4 = -1.41 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3}$ si $273 < T < 373$ et $a_0 = 5321 \text{ K}$, $a_1 = 233.76$, $a_2 = -0.9397 \text{ K}^{-1}$, $a_3 = 1.417 \times 10^{-3} \text{ K}^{-2}$, $a_4 = -8.292 \times 10^{-7} \text{ K}^{-3}$ si $373 < T < 643$. L'Eq. (1.20) tracée en figure 1.3b pour une température de 20°C montre que ε_r reste constant à une valeur de 80.1 jusqu'à la concentration 0.1 mol/L, puis plonge fortement

au-delà. Cette attitude est en accord avec l'étude théorique récente de Levy et al. (2012). A droite, figure la longueur de Debye calculée avec l'Eq. (1.9) pour $\varepsilon_r=80.1$ (trait plein) et ε_r dépendant de la concentration (trait pointillé). L'écart croissant entre les deux courbes montre que la dépendance de ε_r à la concentration accentue la diminution de d de façon visible, si l'on suppose que l'Eq. (1.9) reste valable dans cette gamme de salinité.

A salinité moyenne et à une température de 20°C, la viscosité η a une valeur constante de 1.002 mPa.s, qui augmente dans le domaine des salinités extrêmes (figure 1.3c). Elle peut s'exprimer en fonction de la température et de la concentration comme (Phillips et al., 1978) :

$$\eta(T, M) = e_1 + e_2 \exp(\alpha_1 T) + e_3 \exp(\alpha_2 M) + e_4 \exp(\alpha_3 T + \alpha_4 M) \quad (1.22)$$

avec $e_1=4.95 \times 10^{-5}$ Pa.s, $e_2=6.03 \times 10^{-4}$ Pa.s, $e_3=9.70 \times 10^{-5}$ Pa.s, $e_4=1.03 \times 10^{-3}$ Pa.s, $\alpha_1=-0.0665^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_2=0.145 \text{ molal}^{-1}$, $\alpha_3=-0.0206^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_4=0.130 \text{ molal}^{-1}$, où T est la température en °C et M la molalité (molal=mol/kg) de la solution.

Certains auteurs (Ishido and Mizutani (1981); Glover et al. (2012)) se demandent si l'utilisation des valeurs macroscopiques de permittivité et de viscosité est adaptée à ce modèle de couplage électrocinétique, remarquant que la couche diffuse est le vecteur de forts champs électriques qui ne reflètent pas les conditions dans lesquelles ces lois ont été établies.

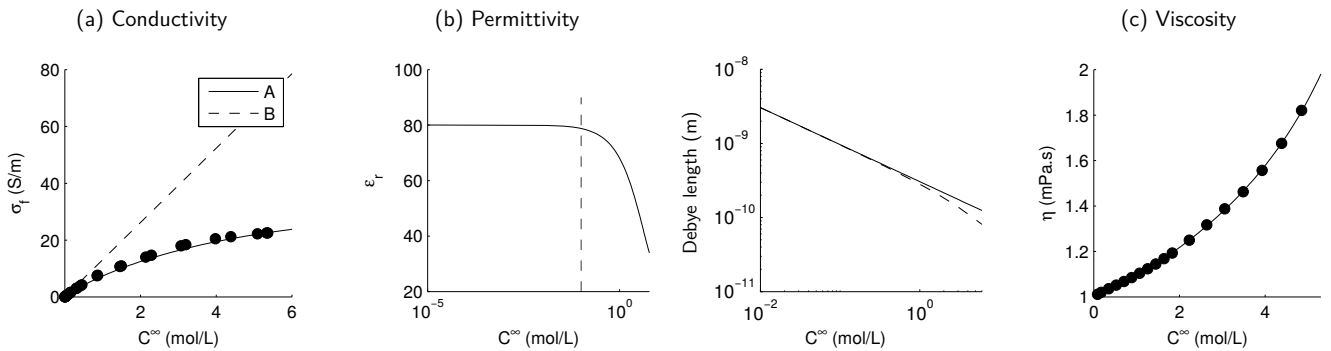


FIGURE 1.3 – Propriétés de l'électrolyte. a) Conductivité de l'électrolyte en fonction de la concentration. 'A' représente l'équation empirique de Sen and Goode (1992), 'B' représente l'Eq. (1.11). b) A gauche, constante diélectrique de l'eau à 20°C, à droite longueur de Debye (en m) en fonction de la concentration. Calcul avec $\varepsilon_r=80.1$ en trait plein, calcul avec ε_r dépendant de C en pointillés. c) Viscosité en fonction de la concentration à haute salinité (régression sur les données de Lide (2005)).

1.2.2 Conductivité surfacique

La conductivité des roches provient de la conductivité de l'électrolyte qui circule à l'intérieur, mais également des mécanismes de conduction en surface du minéral. Cette conductivité surfacique est négligeable à haute salinité, mais peut devenir prédominante lorsque la force ionique diminue, et constituer un biais important dans les mesures.

La nature de la conductivité surfacique est analysée par Revil and Glover (1998) comme ayant trois principales contributions, qui sont la conduction dans la couche diffuse, la conduction dans la couche de Stern, et la conduction associée à la migration de protons ou d'électrons.

De ces trois contributions, la première est négligeable. Dans une géométrie de capillaire cylindrique, l'influence de la conductivité surfacique peut être quantifiée grâce à la relation (Rutgers, 1940) :

$$C_S = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta(\sigma_f + \sigma_{surf})} \quad (1.23)$$

où le terme σ_{surf} s'exprime (Morgan et al., 1989)

$$\sigma_{surf} = \frac{2\Omega}{\Lambda} \quad (1.24)$$

avec Λ une longueur caractéristique du réseau poreux et Ω la conductance de la matrice rocheuse. Celle-ci dépend de la composition de la roche, avec une valeur typique de $\Omega=8.9 \times 10^{-9}$ S pour le quartz et $\Omega=2.5 \times 10^{-9}$ S pour l'argile. Sur des grès de Fontainebleau composés à 99% de quartz, Ruffet et al. (1991) mesurent une conductivité surfacique σ_{surf} de l'ordre de 7.9×10^{-5} S.m⁻¹, cohérente avec la valeur de 1.8×10^{-5} S/m mesurée par Lorne et al. (1999a) sur des grès de Fontainebleau broyés.

Selon Pozzi and Jouniaux (1994), l'effet de la conductivité surfacique, pour des grès purs, n'est plus négligeable lorsque la conductivité du fluide σ_f est inférieure à 2×10^{-3} S.m⁻¹. Pour des roches contenant de l'argile ou des minéraux secondaires, cette valeur peut être supérieure. Ainsi, Wang et al. (2015) et Alkafeef and Alajmi (2006) mesurent une limite respectivement à 0.1 mol/L et 0.6 mol/L, mais ils ne précisent pas la composition minéralogique de leurs échantillons. En particulier, la conductivité surfacique de 0.15 S/m mesurée par Alkafeef and Alajmi (2006) suggère que leurs échantillons ne sont pas composés de quartz uniquement.

Une correction appliquée sur les mesures à basse salinité permet de neutraliser l'effet de la conductivité surfacique. Cette correction repose sur le facteur de formation, mesuré à haute salinité, défini comme

$$F = \frac{\sigma_f}{\sigma_0} \quad (1.25)$$

où σ_0 est la conductivité de la roche saturée. Lorsque la conductivité surfacique n'est pas négligeable, la conductivité de la roche s'exprime en fonction de F comme (Waxman et al., 1968) :

$$\sigma_0 = \frac{\sigma_f}{F} + \sigma_{surf}. \quad (1.26)$$

Dans le cas général, le coefficient d'électrofiltration mesuré expérimentalement s'exprime

$$\frac{\delta V}{\delta P} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta F \sigma_0} \quad (1.27)$$

σ_0 étant la conductivité de la roche à la salinité étudiée. A haute concentration, la conductivité surfacique est négligeable, et le terme $F\sigma_0$ tend vers σ_f d'après l'Eq.(1.26), ce qui permet de retrouver l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski. A faible concentration, on retire la conductivité surfacique en appliquant la correction d'Overbeek (1952)

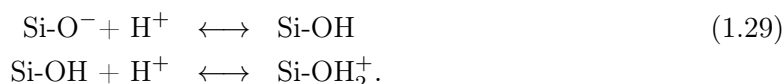
$$C_S = \frac{\delta V}{\delta P} \frac{F}{F_{inst}} = \frac{\delta V}{\delta P} \frac{F \sigma_0}{\sigma_f} \quad (1.28)$$

où F_{inst} est le facteur de formation à la salinité étudiée. D'après Lorne et al. (1999a), le rapport F_{inst}/F représente une correction négligeable (<1%) pour les mesures réalisées à une conductivité supérieure à 2.5×10^{-3} S.m⁻¹.

1.2.3 Le potentiel ζ

Potentiel ζ de l'interface fluide/roche

Le potentiel ζ est un paramètre clé du mécanisme d'électrofiltration, qui dépend à la fois de l'électrolyte et des minéraux constituant la roche. Il est le résultat des interactions complexes entre l'électrolyte et le substrat. Par définition, il est le potentiel du plan séparant les ions en mouvement des ions adsorbés. Dans le cas d'une interface quartz/eau, ce potentiel résulte des réactions de protonation et déprotonation des groupes silanols (e.g., Revil and Glover (1997))



Les modèles de double couche les plus simples négligent l'épaisseur de la couche de Stern dans laquelle se déroulent ces interactions, et modélisent la densité de charge résultant des sites Si-O^- comme une densité de charge surfacique localisée sur le plan de cisaillement. D'autres modèles développent la structure spatiale de la couche de Stern, qu'ils séparent en deux parties, menant à un modèle de triple-couche électrique (Davis et al., 1978). La subdivision de la couche de Stern la plus proche de la roche, appelée plan de Helmholtz intérieur (IHP), est peuplée d'ions adsorbés à la matrice, tandis que l'autre subdivision, appelée plan de Helmholtz externe (OHP), est peuplée d'ions hydratés, qui touchent la roche plus qu'ils n'y sont accrochés (schéma en figure 1.4). Ce modèle de triple couche permet de décrire les interactions physico-chimiques avec plus de détail.

Impossible à mesurer directement, le potentiel ζ est toujours le fruit d'un calcul réalisé à partir d'une expérience d'électrofiltration ou d'électro-osmose. La mesure par électrofiltration consiste à déduire ζ de la valeur mesurée de C_S en utilisant l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski. L'électro-osmose est le phénomène inverse de l'électrofiltration : on génère le déplacement d'un électrolyte par application d'un champ électrique. En suivant la vitesse d'un traceur électriquement neutre emporté par le fluide, on parvient à déduire la valeur de ζ , qui intervient directement dans l'expression de la vitesse du traceur. D'après Kirby and Hasselbrink (2004), les études comparatives montrent une bonne correspondance entre les deux types de mesure.

Le potentiel ζ est influencé par plusieurs paramètres. Le pH affecte l'équilibre de protonation/ déprotonation de la paroi, ce qui impacte la charge surfacique. On appelle point isoélectrique (pzc) la valeur de pH à laquelle le potentiel ζ vaut la valeur zéro. Ce point se situe à 2-3 pour l'interface quartz/eau et 8-11 pour l'interface calcite/eau (Ishido and Mizutani (1981); Lorne et al. (1999a); Guichet et al. (2003)). Le potentiel ζ est négatif au dessus de ce pH, ce qui signifie qu'il est négatif pour la plupart des applications en sciences de la Terre, et donc que la différence de potentiel est positive dans le sens de l'écoulement. Pour le quartz, la variation $d\zeta/d\text{pH}$ est à peu près constante entre 5.7 et 8, et augmente en valeur absolue à l'approche du pzc (Ishido and Mizutani, 1981). La valeur du pzc ainsi que la force de la dépendance au pH résultant du minéral constituant le substrat, plus la roche est composée de minéraux différents, plus la dépendance au pH est complexe. Ainsi, avec du sable composé à 98% de quartz et à 2% de calcite, Guichet et al. (2006) observent que ζ peut retrouver une valeur positive à fort pH. D'abord négatif, ζ augmente en valeur absolue entre pH 4 et 7, est constant entre 8 et 10.5, puis diminue brutalement au-delà, jusqu'à changer

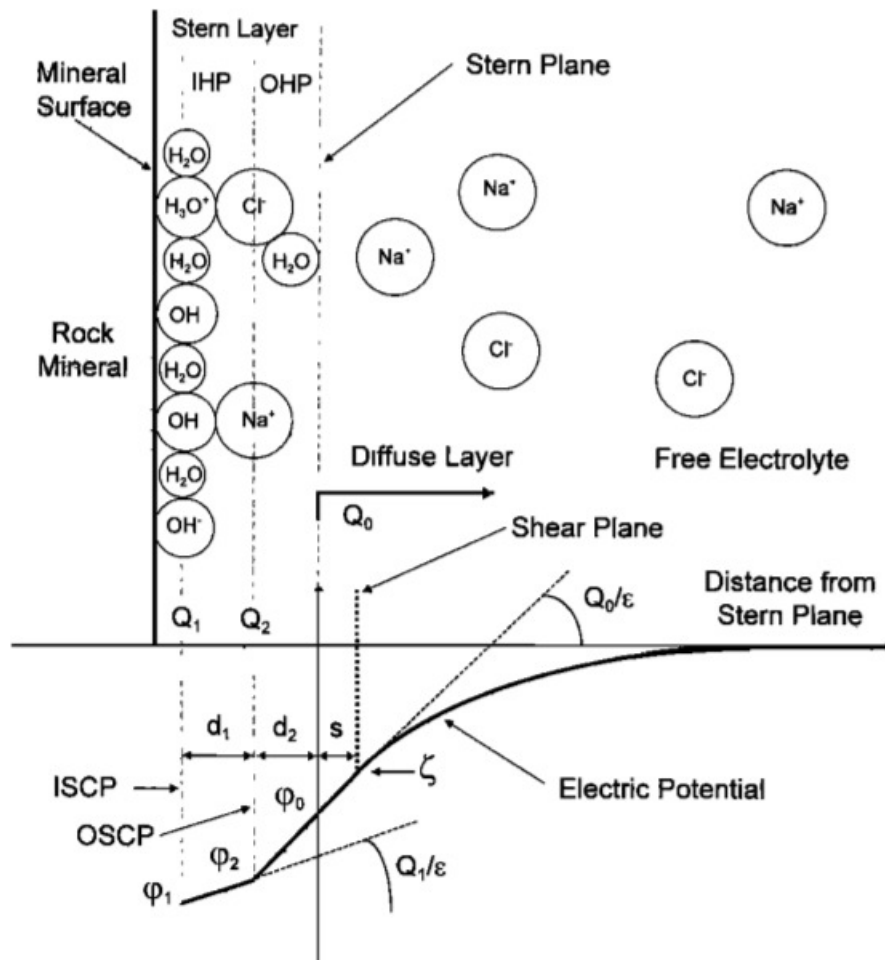


FIGURE 1.4 – Schéma de la triple couche électrique, adapté de Davis et al. (1978) par Lorne et al. (1999a). Dans le plan de Helmholtz intérieur (IHP), les molécules sont directement adsorbées au minéral. Dans le plan de Helmholtz externe (OHP), les ions sont hydratés et liés moins fortement au minéral. ISCP et OSCP dénomment respectivement les plans de charge surfacique interne et externe. Le plan de cisaillement sépare les ions liés à la roche des ions en mouvement. Il est caractérisé par un potentiel ζ , le plus souvent négatif, qui résulte des interactions ioniques à l'interface fluide/roche. Ce potentiel est écranté par un excès d'espèces positives, qui diminue en s'éloignant de la paroi. La zone contenant l'excès de charges positives est appelée couche diffuse, ou couche de Gouy-Chapmann.

de signe. Ce comportement, qui correspond à une interface quartz/eau à faible pH, et à une interface calcite/eau à fort pH, provient de la précipitation de la calcite quand le pH augmente.

La température modifie l'équilibre d'adsorption et l'épaisseur de la couche diffuse (voir Eq. 1.9). D'après Ishido and Mizutani (1981), la surface est chargée plus négativement quand la température augmente. La variation $d\zeta/dT$ est plus importante à pH 6.1 qu'à pH 4.2. Le pzc de la plupart des minéraux se déplace vers un pH plus faible quand la température croît. Cette augmentation de $|\zeta|$ serait due à la désorption d'ions H^+ de la surface solide. D'après Kirby and Hasselbrink (2004), il y aurait une augmentation de $|\zeta|$ de 1.75% par °C, ce qui représenterait une variation significative même pour de faibles fluctuations de température. Cette dépendance est gênante pour les mesures par électro-osmose, où la température augmente le long du dispositif.

La concentration du cation affecte la protection de la charge surfacique du minéral et le ζ vu par l'écoulement. La quantité d'ions adsorbés dans la couche de Stern détermine le potentiel négatif résiduel qui doit être écranté par la couche diffuse. Plus l'électrolyte est concentré, plus il y a d'ions positifs adsorbés, et plus ζ diminue. En outre, plus la force ionique est importante, moins la couche diffuse intervient dans le rétablissement de l'électroneutralité. Ceci se caractérise par une longueur de Debye plus petite (cf Eq. 1.9).

La dépendance de ζ par rapport à la concentration s'exprime le plus souvent suivant une loi logarithmique. La relation la plus employée (Pride and Morgan, 1991) est issue d'une régression sur des mesures sur quartz à pH 7 collectées dans la littérature :

$$\zeta = a + b \log C \quad (1.30)$$

où $a = 8\text{mV}$ et $b = 26\text{mV}$. Les études utilisées pour établir cette relation sont des mesures sur grains de quartz ou billes de verre ultra-lavées réalisées à moyennes et faibles salinités. Une démonstration de cette loi a été proposée par Revil et al. (1999a), qui donne une formulation théorique des coefficients a et b en fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques. Pour des conditions standard, ce modèle donne $a \sim -10\text{mV}$ et $b \sim 20\text{mV}$ (Vinogradov et al., 2010).

Une caractéristique notable de l'Eq.(1.30) est qu'elle donne au potentiel ζ une valeur positive à forte concentration ($C > 0.5 \text{ mol/L}$). Si ce changement de signe était réel, il se traduirait par un excès de charge non plus positif, mais négatif à proximité de la paroi, et un inversement du signe du courant d'advection. Les mesures à très haute salinité effectuées par Jaafar et al. (2009) sur des grès n'ont pas mis en évidence un changement de signe du coefficient C_S . Ils en ont déduit l'hypothèse que le potentiel ζ soit constant au delà d'une certaine salinité, liée à l'épaisseur minimale de la couche de Stern. Alors que les modèles classiques de double couche assimilent les charges à des points, les charges ont en réalité un rayon ionique incompressible, ce qui empêche la longueur de Debye de descendre en dessous d'une certaine valeur. En complétant les mesures de Jaafar et al. (2009), Vinogradov et al. (2010) ont suggéré une dépendance logarithmique avec $a = -9.67\text{mV}$ et $b = 19.02\text{mV}$ pour $C < 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$, et un potentiel ζ constant de -17mV au delà.

Plus récemment, à partir de la régression linéaire effectuée par Allègre et al. (2010) sur des mesures de C_S extraites de la littérature

$$C_S = \alpha \sigma_f^{-1}, \quad (1.31)$$

où $\alpha = -1.2 \cdot 10^{-8} \text{ A.Pa}^{-1}.\text{m}^{-1}$, Jouniaux and Ishido (2012) ont proposé que le potentiel ζ soit constant sur toute la gamme de concentration. L'Eq. (1.31) correspond à $\zeta = -17\text{mV}$, en sup-

posant que permittivité et viscosité sont constantes.

Un dernier paramètre classiquement invoqué est la valence du cation. Les potentiels ζ mesurés avec des cations bivalents sont plus faibles que les potentiels mesurés avec des cations monovalents, et plus faibles encore lorsqu'ils sont mesurés avec des cations trivalents (e.g., Lorne et al. (1999a)). D'après Kirby and Hasselbrink (2004), la valence du cation affecte le ζ mesuré en modifiant l'équilibre d'adsorption, l'emplacement de l'OHP et l'épaisseur de la couche diffuse. Les cations polyvalents étant plus attirés par la charge négative, on trouverait dans la couche de Stern une densité de charge plus importante que dans le cas monovalent, ce qui écranterait la charge plus efficacement. Les cations polyvalents étant plus massifs, la distance séparant le minéral du plan de cisaillement serait plus importante, et le ζ s'en ressentirait.

Potentiel ζ de l'interface eau/air

Les interfaces fluide/roche ne sont pas les seules à disposer d'un potentiel électrique, c'est également le cas des interfaces fluide/fluide ou fluide/gaz, et en particulier de l'interface eau/air. Ce potentiel est mesurable en solution aqueuse, mais aussi avec de l'eau distillée. Les deux mécanismes généralement invoqués pour expliquer l'origine de ce potentiel sont (i) la différence d'énergie d'hydratation entre OH^- (-489 kJ/mol) et H^+ (-1127 kJ/mol) qui générerait un excès d'ions OH^- à proximité de l'interface, et/ou (ii) la polarisation des molécules d'eau dont l'élément oxygène serait tourné vers le gaz et les éléments hydrogène tournés vers l'eau, causant une attraction d'ions négatifs vers l'interface, qui créeraient le potentiel ζ . Le champ électrique dû à l'orientation préférentielle des molécules d'eau a été estimé à 0.5V sur quelques diamètres moléculaires, soit 10^9 V.m^{-1} . Il est fort probable que les deux effets soient concomitants.

Le pzc de l'interface eau/air se situe à 3-4 (Creux et al., 2007), avec un ζ négatif au-delà, et positif en dessous. La forte dépendance du ζ par rapport au pH indique bien que les ions OH^- et H^+ jouent un rôle important. Les autres ions tels que Na^+ et Cl^- n'ont pas d'effet significatif, si ce n'est leur influence en tant que contre-ion. Comme dans le cas fluide-roche, plus leur concentration est élevée, plus ζ est faible, car la quantité d'ions positifs concentrés dans le plan de cisaillement diminue le potentiel négatif à écranter. D'après Creux et al. (2007), l'interface eau/huile se comporterait de la même manière que l'interface eau/air, avec une dépendance au pH et à la concentration similaire. Il n'ont pas observé de changement en mesurant le ζ pour différents gaz non-réactifs (oxygène, azote, helium, air industriel), montrant que la nature du gaz n'est pas un paramètre influent. Aucun changement notable n'est observé en faisant varier la nature des espèces en solution dans le cas d'électrolytes 1-1.

Takahashi (2005) n'observe pas de relation entre le potentiel ζ et la taille de la bulle. Comme dans le cas fluide/roche, la valence du cation a pour effet de diminuer ζ . Takahashi (2005) souligne que les explications (i) et (ii) ne permettent pas de rendre raison du potentiel positif observé à pH faible. Ces deux hypothèses expliquent l'excès d'ions HO^- , mais pas celui d'ions H_3O^+ sous le pzc. Avec l'ajout d'un alcool (propanol, butanol), le ζ se trouve très affecté, alors que l'alcool n'apporte pas d'espèce électriquement chargée. L'alcool tend à s'adsorber aux interfaces, où il modifie la structure du réseau d'hydrogènes (en anglais "hydrogen-bonding network"). Sans exclure les scénarios (i) et (ii), Takahashi (2005) propose que le potentiel de l'interface eau/air résulte également des différences de construction du réseau d'hydrogène entre la région interfaciale et la zone neutre de l'électrolyte. Ce type d'argument est également

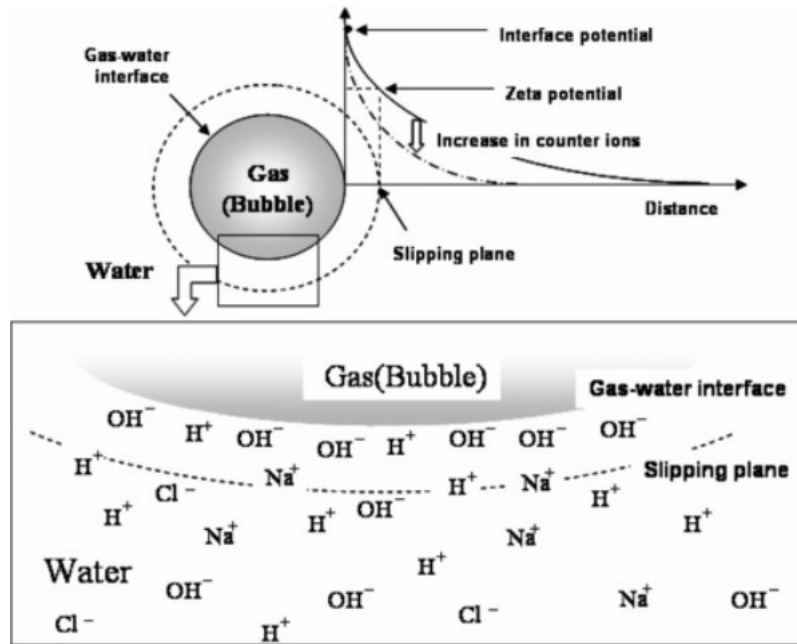


FIGURE 1.5 – Double couche électrique à une interface eau/air (extrait de Takahashi (2005)).

repris par Leroy et al. (2012) qui suggèrent que le potentiel négatif de l'interface eau/air soit dû au manque d'équilibrage entre les liens d'hydrogène “donneurs” et “accepteurs” à l'interface eau/air.

Pour une solution de NaCl à 10^{-3} mol.L $^{-1}$, la mesure du potentiel ζ donne -23 mV selon Takahashi (2005) (pH inconnu), -30 mV selon Yang et al. (2001) (pH 7) et -40 mV selon Creux et al. (2007) (pH 7). On peut donc estimer qu'une valeur raisonnable de potentiel ζ de l'interface eau/air est comprise entre -20 et -40 mV à cette concentration.

1.2.4 Structure de la roche

La démonstration de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski repose sur une géométrie de capillaire simple, et ne contient aucune dépendance par rapport à la structure de la roche. Cette équation est pourtant vastement appliquée aux réseaux poreux complexes que sont les roches.

Jouniaux and Pozzi (1995a) ont mis en évidence un lien entre la perméabilité et le coefficient C_S , qu'ils ont interprété comme un effet de la conductivité surfacique. La perméabilité est déterminée par des paramètres microstructuraux tels que la taille des grains, la taille des pores, ou encore la taille des conduits inter-pores. On a vu en section 1.2.2 que la conductivité surfacique pouvait être reliée à ces paramètres par l'Eq. (1.24) au travers de la longueur caractéristique Λ . Plusieurs modèles ont exprimé cette longueur Λ en fonction du diamètre moyen des grains constituant la roche, ou de la taille de pore moyenne. Glover and Déry (2010) ont comparé ces modèles à des mesures sur bille de quartz de haute qualité. Les résultats montrent que plus les grains sont petits, plus la conductivité surfacique est grande, plus C_S s'écarte de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, prenant une valeur inférieure en valeur absolue. C_S diminue de deux ordres de grandeur lorsque la taille des grains passe de 1mm à $0.1\mu\text{m}$, pour une concentration $C=2\times 10^{-4}$ mol/L. De même, plus les conduits interpores sont petits, plus

C_S diminue en valeur absolue par rapport à l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski. Dans ces modèles, la sensibilité de C_S à la taille des grains découle uniquement du terme de conductivité surfacique dans l'Eq. (1.23), ce qui implique qu'aucune dépendance à la taille des grains n'est attendue à haute salinité quand la conductivité surfacique est négligeable. Toutefois, Glover and Déry (2010) soulignent que des mesures sur grès fracturés produisent des C_S plus faibles que les mesures sur billes de verre, et que des effets structuraux autres ne sont pas à exclure.

Lorne et al. (1999a) ont réalisé des mesures sur des échantillons de grès broyés, de perméabilité variant de 50 mDarcy à plus de 100 Darcy. Les potentiels ζ déduits de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski sont plus faibles pour les perméabilités inférieures à 5 Darcy, qui correspondent à des petits grains ($<150\mu\text{m}$). Le ζ est à peu près constant entre 10 mDarcy et 10 Darcy. Pour des perméabilités supérieures à 50 Darcy, correspondant à des grains plus gros, une diminution brutale de C_S est observée. A grande taille de grain, des débits forts peuvent faire sortir le flux du régime laminaire auquel l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski s'applique, et entraîner une localisation des écoulements dans des chemins préférentiels. Les effets de turbulence peuvent devenir importants (Ishido and Mizutani, 1981). Une partie du fluide peut stagner dans les recoins du réseau poreux ou générer des contre-flux menant à une diminution de C_S (Watanabe and Katagishi, 2006), et donc du ζ apparent. De tels effets de turbulence sont quantifiés à l'aide du nombre de Reynolds noté Re (détails au chapitre 3). Une estimation quantitative de cette diminution est fournie par Boleve et al. (2007), qui expriment le coefficient C_S en fonction du coefficient de couplage en régime laminaire noté C_S^0 comme

$$C_S = \frac{C_S^0}{1 + Re}. \quad (1.32)$$

Suivant le même dispositif de préparation que Lorne et al. (1999a), et les mêmes moyens d'acquisition, Lorne et al. (1999b) ont réalisé des mesures sur roches consolidées. Ils constatent que pour une conductivité inférieure à 0.01 S/m^{-1} , les ζ déduits des roches consolidées sont plus faibles que les ζ déduits des roches broyées, et que l'écart entre les deux types de mesure augmente quand la conductivité diminue (voir figure 1.6a). Ils interprètent cette observation comme le résultat des différences de rapport entre les tortuosités hydrique et électrique. Pour des échantillons broyés, qui sont bien au dessus du seuil de percolation, ces tortuosités sont supposées équivalentes, et le potentiel ζ déduit de ces mesures est considéré comme le "vrai" potentiel ζ , par opposition au ζ déduit des roches de faible perméabilité. Une corrélation entre potentiel ζ déduit et perméabilité n'est pas clairement mise en évidence, bien qu'une telle relation pourrait être masquée par les incertitudes de mesure (voir figure 1.6b). En outre, seuls trois ordres de grandeur de perméabilité sont représentés. Lorsque les échantillons sont soumis à déformation hydrostatique, on observe durant la compaction une diminution de C_S avec la diminution de la perméabilité (fermeture des fissures, effondrement des pores). Ceci renforce l'hypothèse d'une relation entre structure de la roche et coefficient de couplage qui ne soit pas exclusivement liée à la conductivité surfacique. Dans ce schéma, la tortuosité hydraulique évolue plus vite que la tortuosité électrique, au moins jusqu'à l'initiation de la phase de dilatance, où se créent de nouveaux espaces.

1.2.5 Comportement à saturation partielle

Les équations présentées jusqu'ici sont valables à saturation totale, mais la plupart des écoulements se déroulent à saturation partielle. En particulier, la compréhension des écoulements biphasiques est essentielle pour l'étude de la zone vadose, pour la surveillance de

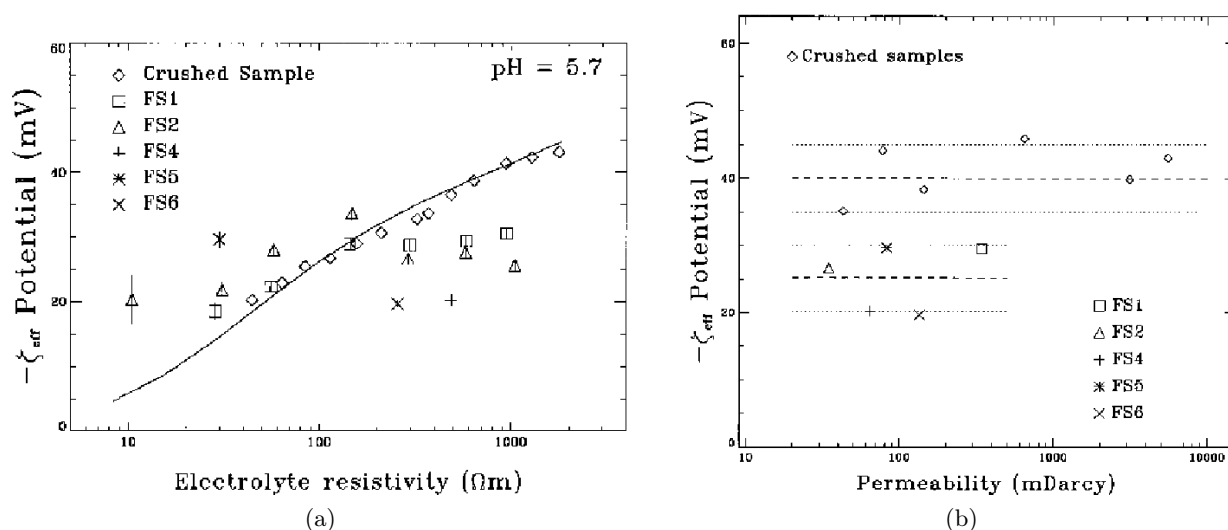


FIGURE 1.6 – a) Comparaison entre mesures sur grains broyés (Lorne et al., 1999a) et mesures sur roches consolidées (Lorne et al., 1999b), corrigées de la conductivité surfacique. Potentiel ζ déduit des mesures de C_S en fonction de la résistivité de la solution. La courbe représente la prédiction théorique de ζ pour une interface KCl/quartz. b) Potentiel ζ déduit des mesures de C_S en fonction de la perméabilité des échantillons, à $\sigma_f = 2.5 \times 10^{-3} \text{ S/m}$. L'erreur sur les mesures est donnée par la taille des symboles. Les traits pointillés représentent les valeurs moyennes de ζ pour les deux catégories d'échantillon, et les traits points l'écart type autour de ces moyennes.

réservoirs ou la remédiation de sols pollués faisant intervenir des liquides non miscibles avec l'eau. Plusieurs auteurs se sont intéressés au comportement du coefficient C_S en conditions non saturées, montrant des résultats parfois contradictoires.

Thony et al. (1997) sont les premiers à s'intéresser aux variations du signal électrique à l'état de saturation partielle, mettant en lumière une relation linéaire entre la réponse électrique et le flux d'eau mesuré in situ. L'objectif est de mettre au point une technique permettant d'estimer le flux d'eau à partir du signal électrique enregistré sur le terrain, les méthodes classiques de mesure du flux d'eau étant difficiles à mettre en oeuvre. Une méthode basée sur les signaux électriques permettrait d'estimer les flux de façon plus flexible. Doussan et al. (2002) testent la fiabilité d'une telle relation en réalisant des mesures de teneur en eau et de signaux électriques pour deux types de sol placés dans des lysimètres soumis aux mêmes conditions météorologiques. Une corrélation entre signaux électriques et phénomènes d'averse ou d'évaporation est bien observée, mais la proportionnalité ne reste pas stable sur le long terme. La relation dépend du type de sol, et de la conductivité électrique. Les coefficients de la loi reliant le signal électrique au flux hydrique varient d'un événement à l'autre, possiblement à cause de la variation de la conductivité de la boue ajoutée aux électrodes pour garantir un bon contact électrique à l'échelle d'un événement.

Les premières mesures en laboratoire de coefficient d'électrofiltration en conditions non saturées sont présentées par Guichet et al. (2003). Deux expériences sont réalisées avec de l'argon et de l'azote dans une colonne de sable initialement saturée avec de l'eau distillée. Le gaz est injecté à pression constante jusqu'à obtenir un régime stationnaire, et la saturation est mesurée à l'aide d'un capteur situé au milieu de la colonne. Les mesures de C_S représentées

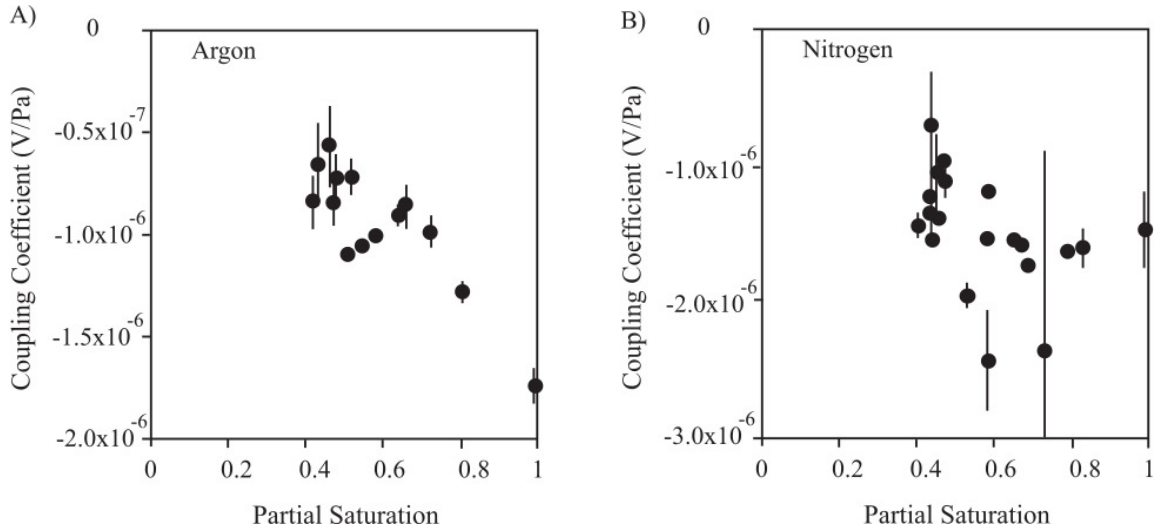


FIGURE 1.7 – Guichet et al. (2003) a) Expérience avec de l'argon : C_S décroît en valeur absolue quand S_w diminue. b) Expérience avec de l'azote : C_S semble rester constant, mais les barres d'erreur ne permettent pas de l'affirmer catégoriquement.

en figure 1.7 montrent une diminution d'un facteur 3 pour l'argon, et un coefficient plus ou moins constant pour l'azote, bien que les barres d'erreur soient grandes pour cette deuxième expérience. Les auteurs proposent un modèle où le coefficient C_S à saturation partielle est proportionnel à la saturation en eau S_w .

Dans l'optique de quantifier l'importance des variations du signal électrique dues à l'électrofiltration comme source de bruit pour la magnéto-tellurique, Perrier and Morat (2000) étudient des enregistrements de signaux électriques acquis sur une année et proposent un modèle de coefficient C_S à saturation partielle. Considérant que C_S est donné par le rapport du flux hydraulique sur le flux électrique, les auteurs proposent qu'il soit proportionnel au rapport $k_r(S_w)/\sigma_r(S_w)$, l'indice r signifiant qu'il s'agit d'une grandeur relative (rapport de l'état partiellement saturé sur l'état totalement saturé), k_r étant la perméabilité relative (plus de détails au chapitre 3) et σ_r la conductivité relative du milieu :

$$C_S(S_w) = C_S(S_w = 1) \frac{k_r(S_w)}{\sigma_r(S_w)}. \quad (1.33)$$

Les fonctions k_r et σ_r étant très proches, Perrier and Morat (2000) obtiennent une diminution de C_S avec S_w , de seulement 30% pour une saturation de 0.4.

Revil and Cerepi (2004) réalisent des mesures en conditions non saturées avec de l'azote sur des roches carbonatées et constatent globalement une diminution de C_S . Pour expliquer ces mesures, Revil et al. (2007) reprennent le scaling de Perrier and Morat (2000), en ajoutant une dépendance de la densité de charge par rapport à la saturation :

$$C_S(S_w) = \frac{Q_e(S_w)k(S_w)}{\eta\sigma_0(S_w)} \quad (1.34)$$

où k est la perméabilité absolue du milieu et où $Q_e(S_w)$ est la densité de charge à saturation partielle, définie par $Q_e(S_w) = Q_e(S_w = 1)/S_w$ dans ce modèle. Cette équation donne une décroissance monotone de C_S par rapport au cas saturé (voir figure 1.8). Les mesures de Revil

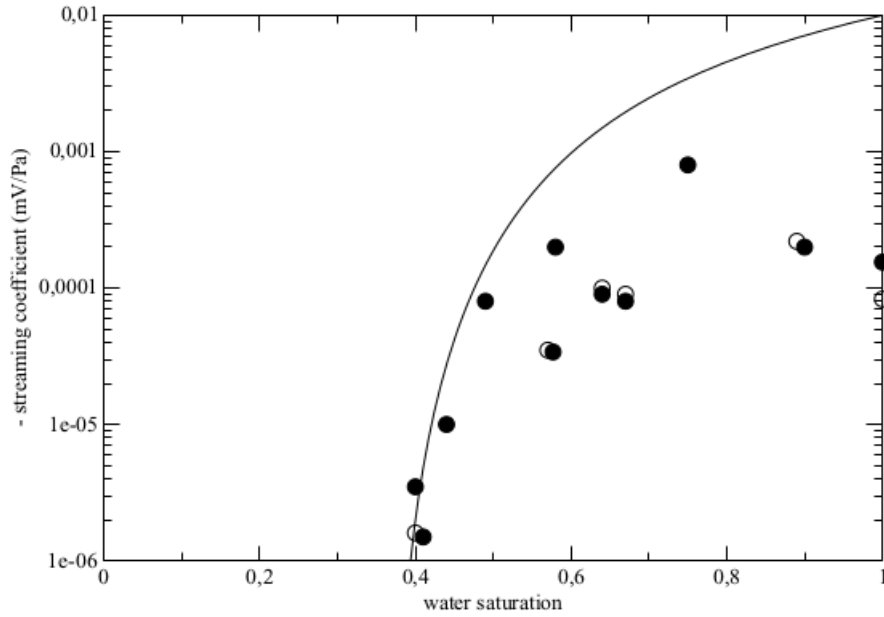


FIGURE 1.8 – Modèle de Revil et al. (2007) (trait plein) comparé aux données de Revil and Cerepi (2004) et Revil et al. (2007). Figure extraite de Allègre et al. (2011).

and Cerepi (2004) sont en accord avec cette attitude pour la partie décroissante à moyenne saturation, mais pas au voisinage de la saturation totale. Il semble se dessiner un comportement non monotone, mais des enregistrements continus sont nécessaires pour pouvoir l'affirmer.

Les premiers enregistrements continus du coefficient C_S en conditions non saturées sont réalisés par Allègre et al. (2010). Les mesures sont effectuées sur une colonne de sable, totalement saturée en eau, puis vidée par le bas sous l'action de la gravité. Dix électrodes sont réparties le long de la colonne. La différence de potentiel et la différence de pression entre chaque électrode sont enregistrées en continu. Des capteurs de saturation permettent d'obtenir une évolution de C_S en fonction de la saturation mesurée entre chaque dipôle. L'expérience est reproduite deux fois. Les enregistrements présentés en figure 1.9 montrent une attitude non monotone, avec une très forte augmentation de C_S par rapport à l'état totalement saturé, qui n'est prédite par aucun modèle proposé jusqu'alors. Il est à noter que l'augmentation n'est pas la même suivant le dipôle considéré : le dipôle du haut montre l'augmentation la plus faible, et plus le dipôle est bas, plus l'augmentation est forte. Les deux expériences indiquent à chaque fois une hausse du coefficient, mais cette hausse est d'amplitude variable : le dipôle $C_{8,7}$ montre une augmentation d'un facteur 30 dans l'expérience 1, tandis qu'elle atteint un facteur 200 dans l'expérience 2.

Parallèlement, Jackson (2008, 2010) étend le modèle de tubes capillaires de Ishido and Mizutani (1981) au cas où les capillaires peuvent avoir des rayons différents, permettant ainsi de quantifier la contribution de chaque capillaire à une saturation donnée. Les capillaires sont occupés soit par de l'eau, soit par un hydrocarbure non conducteur. Dans un modèle occupé préférentiellement par l'eau, les capillaires occupés par l'huile non conductrice ne contribuent pas au courant d'advection. S'il existe une fraction de capillaires dans lesquels l'eau est piégée, ces capillaires ne contribuent pas au courant d'advection mais contribuent à la conductivité, ce qui résulte en un coefficient décroissant avec la saturation. Si la double couche électrique est d'épaisseur non négligeable devant le diamètre du capillaire, cette tendance décroissante est

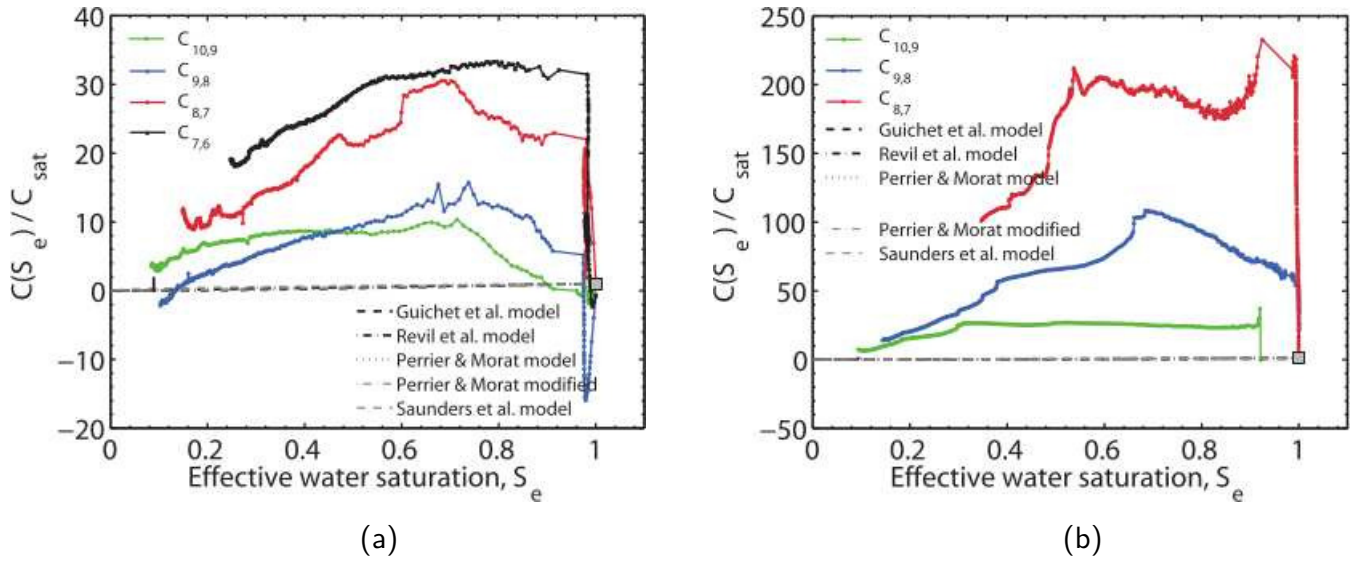


FIGURE 1.9 – Enregistrements continus du coefficient C_S en fonction de la saturation en eau, au cours d’une expérience de drainage dans une colonne de sable, extraits de Allègre et al. (2010). La courbe $C_{10,9}$ correspond au dipôle situé au sommet de la colonne. Les figures (a) et (b) correspondent respectivement aux expériences 1 et 2.

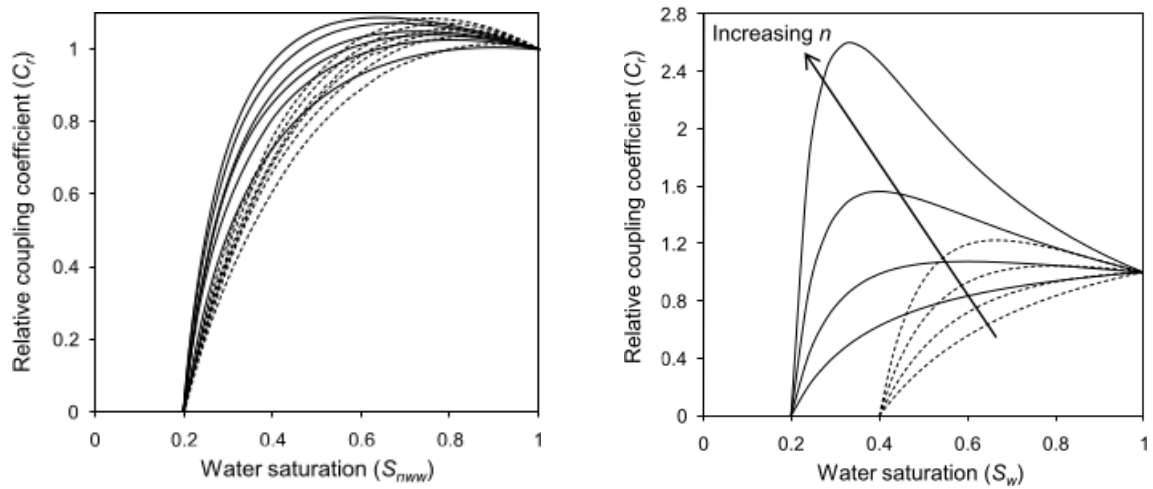


FIGURE 1.10 – Coefficient C_S calculé avec le modèle de tubes capillaires Jackson (2010). Gauche : l’hydrocarbure non conducteur est le fluide préférentiel, la double couche électrique est d’épaisseur non négligeable devant le diamètre du capillaire. Le coefficient passe par un maximum avant de retomber à zéro à la saturation résiduelle. Droite : Eq. (1.36) exprimée avec la loi d’Archie pour des valeurs de n_f comprises entre 1 et 2.5. L’eau est le fluide préférentiel. C_S passe par un maximum selon la valeur de n_f et la saturation irréductible.

accentuée. En effet, dans le cas d'une double couche d'épaisseur négligeable devant le diamètre du capillaire, l'auteur montre que le courant d'advection est proportionnel au cube du rayon, tandis que pour une double couche d'épaisseur non négligeable, ce courant est proportionnel au carré du rayon. Si le modèle est occupé préférentiellement par l'huile non conductrice, les plus grands capillaires sont occupés par l'eau et les capillaires intermédiaires par l'huile. Les capillaires occupés par l'huile ne contribuent ni au courant d'advection, ni à la conductivité électrique. Dans l'hypothèse d'une double couche fine, rien ne change par rapport au cas où l'eau est le fluide préférentiel. En revanche, dans l'hypothèse d'une double couche d'épaisseur non négligeable, l'occupation croissante de l'huile dans les capillaires a plus d'impact sur la conductivité électrique que sur le courant d'advection, ce qui se traduit par une petite augmentation du coefficient par rapport au cas saturé, suivie d'une diminution jusqu'à la saturation résiduelle (voir figure 1.10a). Dans le cas général, les diverses équations peuvent se simplifier pour donner :

$$C_r(S_w) = \frac{k_r(S_w)Q_r(S_w)}{\sigma_r(S_w)} \quad (1.35)$$

où Q_r est la densité de charge relative transportée par l'écoulement. Dans l'hypothèse d'une double couche fine et dans le cas où l'eau est le fluide préféré par la roche, cette expression peut se réduire à

$$C_r(S_w) = \frac{S_e}{\sigma_r(S_w)} \quad (1.36)$$

où $S_e = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}}$, S_{wr} étant la saturation irréductible. En utilisant la seconde loi d'Archie pour exprimer la conductivité relative (Dullien, 2012)

$$\sigma_r = S_w^{n_f}, \quad (1.37)$$

cette équation peut induire un comportement non-monotone (voir figure 1.10b). Jackson (2010) souligne toutefois que cette équation n'est valable que pour un réseau de tubes capillaires, qui n'est cohérent avec la loi d'Archie que pour $n_f=1$. L'Eq (1.36) ne serait donc pas valable pour des milieux géologiques où $n_f > 1$.

Pour confronter ce modèle à l'expérimental, Vinogradov and Jackson (2011) mesurent le coefficient de couplage lors d'expériences d'imbibition et de drainage (définitions au chapitre 3) pour des mélanges eau/huile et eau/gaz. Ils obtiennent une augmentation de C_S par rapport à l'état saturé d'un facteur < 1.2 dans le cas eau/huile, mais uniquement pour les expériences d'imbibition. Ils n'enregistrent pas d'augmentation pour le cas eau/gaz, mais on note une absence de mesures en drainage entre $S_w=0.5$ et $S_w=1$, qui handicape l'interprétation de C_S .

Partant de l'Eq. (1.35), Jougnot et al. (2012) proposent une autre manière de calculer la densité de charge électrique en l'exprimant non plus comme une propriété moyennée sur le volume (modèle Linde et al. (2007); Revil et al. (2007)) mais comme une propriété moyennée sur le flux, définie à l'aide de la densité de charge à saturation totale, de la vitesse de l'électrolyte et d'une distribution de tailles de pores. Cette dernière est déterminée suivant deux approches possibles, l'une basée sur les courbes reliant pression capillaire et saturation (approche WR), l'autre basée sur les courbes de perméabilité relative (approche RP). Suivant les caractéristiques pétrophysiques (porosité, perméabilité, saturation irréductible) servant de paramètres d'entrée à ces différents modèles, Jougnot et al. (2012) peuvent obtenir un coefficient décroissant avec S_w ou une attitude non monotone avec une augmentation par rapport au cas saturé allant jusqu'à un facteur 5.

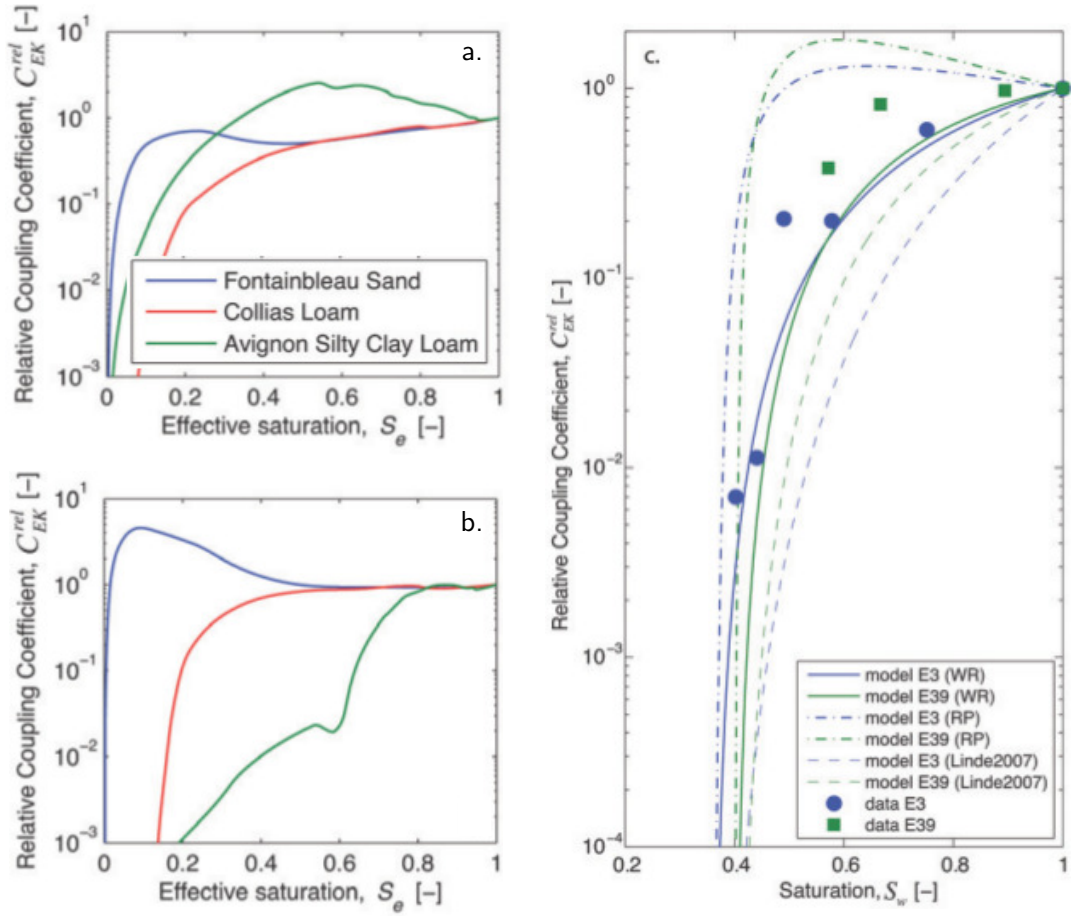


FIGURE 1.11 – Modélisation de Jougnot et al. (2012) : a) Coefficient C_S prédit avec le modèle WR pour différents types de sol. b) Coefficient C_S prédit avec le modèle RP pour les mêmes sédiments. c) Modèles WR et RP appliqués aux données de Revil and Cerepi (2004).

Les modèles de Jackson (2008, 2010) et Jougnot et al. (2012) sont les seuls à prédire un possible comportement non monotone de C_S . Dans les deux cas, c'est par la structure de la roche et des effets de capillarité qu'apparaît l'augmentation par rapport au cas saturé. Aucun des modèles présentés ne tient compte de la contribution du potentiel ζ de l'interface eau/air, qui est mal connue. Il n'est pas possible à ce jour d'expliquer l'amplitude de l'augmentation de C_S observée par Allègre et al. (2010). Allègre et al. (2015) proposent que le rôle des interfaces eau/air soit un élément clé pour expliquer ces mesures.

Dans cette thèse, l'objectif de la modélisation en conditions biphasiques est d'améliorer la compréhension des mécanismes d'électrofiltration à saturation partielle, et en particulier d'évaluer le rôle des interfaces eau/air.

1.3 Applications en géophysique

1.3.1 Potentiels spontanés

La technique des potentiels spontanés (PS) consiste à mesurer les courants électriques naturels circulant en subsurface. De manière générale, les flux, quelle que soit leur nature, obéissent à l'équation (Onsager, 1931; De Groot and Mazur, 1962)

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^N L_{ij} \mathbf{X}_j \quad (1.38)$$

où $\mathbf{J}_i$ est le flux macroscopique, $\mathbf{X}_j$ les forces à l'origine de ce flux et L_{ij} les coefficients de couplage. Dans le cas de la PS, les forces $\mathbf{X}_j$ sont des gradients de nature hydraulique, électrique, thermique ou chimique, dont les sources sont parfois décrites comme des géobatteries localisées (e.g., Bigalke and Grabner (1997)). Ces sources produisent un courant électrique contrebalancé par un courant de conduction qui voyage à travers la structure plus ou moins résistive du sol. La PS consiste à échantillonner et interpréter ces signaux électriques, qui résultent des sources, de la résistivité du milieu et des coefficients de couplage relatifs aux structures traversées (Minsley et al., 2007).

En l'absence de gradient de concentration et à température constante, le couplage entre les forces hydriques et les forces électriques s'exprime, d'après le principe de l'Eq. (1.38) (Ishido and Mizutani, 1981; Pride, 1994) :

$$\mathbf{J}_T = L_{11} \nabla V + L_{12} \nabla P \quad (1.39)$$

$$\mathbf{q} = L_{21} \nabla V + L_{22} \nabla P \quad (1.40)$$

où P est la pression qui contrôle l'écoulement, V le potentiel électrique, $\mathbf{J}_T$ le vecteur densité de courant, $\mathbf{q}$ la densité de flux massique d'eau (vitesse de filtration), et où les coefficients L_{11} et L_{22} s'expriment

$$\begin{aligned} L_{11} &= -\sigma_0 \\ L_{22} &= -\frac{k}{\eta}. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Le premier terme de l'Eq. (1.39) représente la loi d'Ohm et le deuxième terme le flux électro-cinétique. Le premier terme de l'Eq. (1.40) représente le flux électro-osmotique et le deuxième terme la loi de Darcy (voir chapitre 3). D'après le principe de réciprocité d'Onsager, les coefficients diagonaux L_{12} et L_{21} doivent être égaux. On note ainsi $L_{12} = L_{21} = L_{ek}$. La contribution du potentiel électrique à la vitesse du fluide (effet électro-osmotique) est négligeable pour les milieux géologiques. En l'absence de source externe de courant électrique, le courant d'advection dû au déplacement des ions est contrebalancé par le courant de conduction, et l'Eq. (1.39) permet d'écrire $\Delta V / \Delta P = L_{ek} / \sigma_0$, ce qui donne

$$L_{ek} = \sigma_0 C_S. \quad (1.42)$$

C'est à cet endroit qu'intervient le coefficient C_S , qui est l'objet principal de cette étude.

La méthode PS est une technique appréciée en hydrogéophysique car elle est sensible à la fois aux structures géométriques et aux flux (Sailhac et al., 2004), au coté d'autres méthodes géophysiques que sont les méthodes électromagnétiques, le géo-radar et la résonance

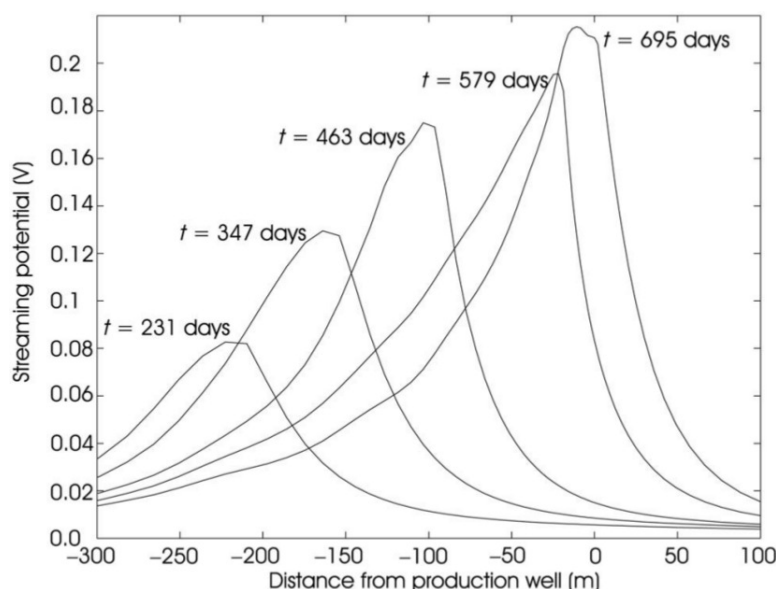


FIGURE 1.12 – Saunders et al. (2008) : réponse électrique en fonction de la distance du puits au front d'eau, modélisée le long d'une section horizontale 1D. Le pic d'amplitude coïncide avec la position du front d'eau. L'enveloppe du signal est détectable au niveau du puits dès que le front est à 100m du forage ($t=463$ jours).

magnétique nucléaire. Elle peut renseigner sur la dynamique de ceux-ci si elle est associée à un suivi temporel (Perrier and Morat, 2000). Elle est peu coûteuse, car ne nécessite que quelques électrodes. C'est une technique non intrusive, qui permet d'obtenir des informations sur le milieu sans créer de perturbation (Rizzo et al., 2004; Chidichimo et al., 2015). Elle permet de cartographier les flux et de déterminer les paramètres hydrauliques des aquifères, tels que la conductivité hydraulique et la profondeur de la nappe d'eau. Elle peut permettre d'estimer les paramètres des courbes de rétention d'eau et de déterminer la nature du transfert hydrique, évaporation ou infiltration (Darnet and Marquis, 2004).

Pour illustrer cette technique, un exemple intéressant est celui de Saunders et al. (2008) qui appliquent la PS à la surveillance des forages grâce à un suivi spatial et temporel. Lorsqu'un puits produit un hydrocarbure, il génère le rapprochement du front d'eau. En modélisant la réponse électrique à l'aide d'un code de différences finies 3D, Saunders et al. (2008) montrent qu'il est possible de détecter l'approche de ce front d'eau à une distance de 100m, permettant ainsi d'optimiser la production. Au niveau du front d'eau, la saturation varie beaucoup sur une courte distance. Le front d'eau est associé à un pic du signal PS, qui suit le déplacement du front d'eau à mesure qu'il s'approche du forage. Ce modèle ne considère pas de double couche électrique à l'interface eau/huile, et le pic d'amplitude est associé à la variation de saturation au niveau du front qui agit comme une source de courant, la condition $\text{div}(\mathbf{J}_T)=0$ n'étant pas remplie à cet endroit. La distance nécessaire à la décroissance du potentiel à partir du front dépend de la conductivité du réservoir, donc la pente est plus raide du côté de l'hydrocarbure, dont la conductivité est plus basse que du côté de l'eau. Le maximum de la réponse PS coïncide avec l'arrivée du front d'eau au forage (voir figure 1.12).

La forme du signal peut être affectée par la géométrie du milieu et par les contrastes de

perméabilité. Il faut noter que ce pic n'est visible que parce que les coefficients C_S associés aux deux phases sont bien différents, ce qui est le cas avec une huile non polaire ou une interface eau/gaz, le couplage étant faible avant le front, maximal après. Avec une huile polaire, dotée d'une double couche au contact de l'eau, la technique marcherait moins bien car le contraste de C_S serait très diminué. Le signal associé au front serait réduit, voire inexistant.

1.3.2 Effets électrochimiques

On envisage souvent l'électrofiltration comme la contribution principale au signal PS, mais dans certains cas, d'autres sources (gradients de température ou de concentration) ne peuvent pas être négligées. Si le déplacement des ions sous l'action d'un gradient de pression crée un courant d'advection, c'est également le cas des ions se déplaçant par diffusion du fait de l'existence d'un gradient de concentration. Une différence de potentiel appelée potentiel de jonction apparaît lorsque les espèces anionique et cationique ont des mobilités différentes. Dans le cas d'un électrolyte 1-1 tel que NaCl, il est possible d'exprimer localement ce potentiel d'électrodiffusion à l'aide de l'équation de Planck-Henderson (Maineult et al., 2005) :

$$\nabla V_J = \phi \frac{RT}{N_A e} \frac{b_{Cl} - b_{Na}}{b_{Cl} + b_{Na}} \frac{\nabla C}{C} \quad (1.43)$$

où C est la concentration en mol.m^{-3} , R est la constante des gaz parfaits, T la température en K, ϕ la porosité, et b_{Na} et b_{Cl} les mobilités des espèces Na^+ et Cl^- .

Maineult et al. (2005) ont réalisé des expériences dans un bac à sable, consistant à générer des pulses de concentration (ou de pH) en incorporant dans la solution une quantité connue de sel (ou d'acide chlorhydrique). En calculant la variation de potentiel électrocinétique liée au changement de conductivité d'une part, et le potentiel de jonction d'autre part à l'aide de l'Eq. (1.43), ils parviennent à modéliser les changements de réponse SP observés. Dans cette expérience, le potentiel de jonction est bien plus important que la variation de potentiel due au changement de conductivité. L'évolution de la forme du pic du signal, qui passe d'une forme pointue à une forme arrondie, pourrait permettre d'évaluer le coefficient de dispersion. La prédiction du potentiel de jonction ne marche pas pour le front de pH, probablement à cause d'un phénomène de retardation. On constate que les fronts d'acide créent des signaux forts tandis que les fronts de base créent des signaux faibles, puisque pour du sable le paramètre ζ varie beaucoup près du pzc, mais peu à $\text{pH} > 8$ (voir section 1.2.3).

Un autre type d'effet électrochimique est le signal associé aux phénomènes d'oxydo-réduction. Ces réactions apparaissent au voisinage des corps métalliques (Sato and Mooney, 1960), mais également dans les zones polluées. Les mesures de potentiel redox in situ étant ponctuelles et difficiles à réaliser, la couverture des zones d'étude est généralement insuffisante, et la sensibilité de la PS aux phénomènes redox offre un bon complément. Alors que l'électrofiltration génère une anomalie positive lorsque l'électrode de référence est placée en amont du flux, les gradients de potentiel redox génèrent des anomalies négatives par rapport à une électrode de référence située dans une zone non contaminée.

Naudet et al. (2003) ont réalisé une carte de potentiel électrique en contrebas de la décharge d'Entressen, qui était jusqu'à 2010 la plus grande décharge à ciel ouvert d'Europe. Fermée depuis, les déchets s'y entassaient sur une hauteur de 50 mètres par endroits, produisant des résidus qui percolaient dans l'aquifère situé sous la surface. Le coefficient de couplage électrocinétique est déterminé dans la zone la moins contaminée, de façon à pouvoir soustraire

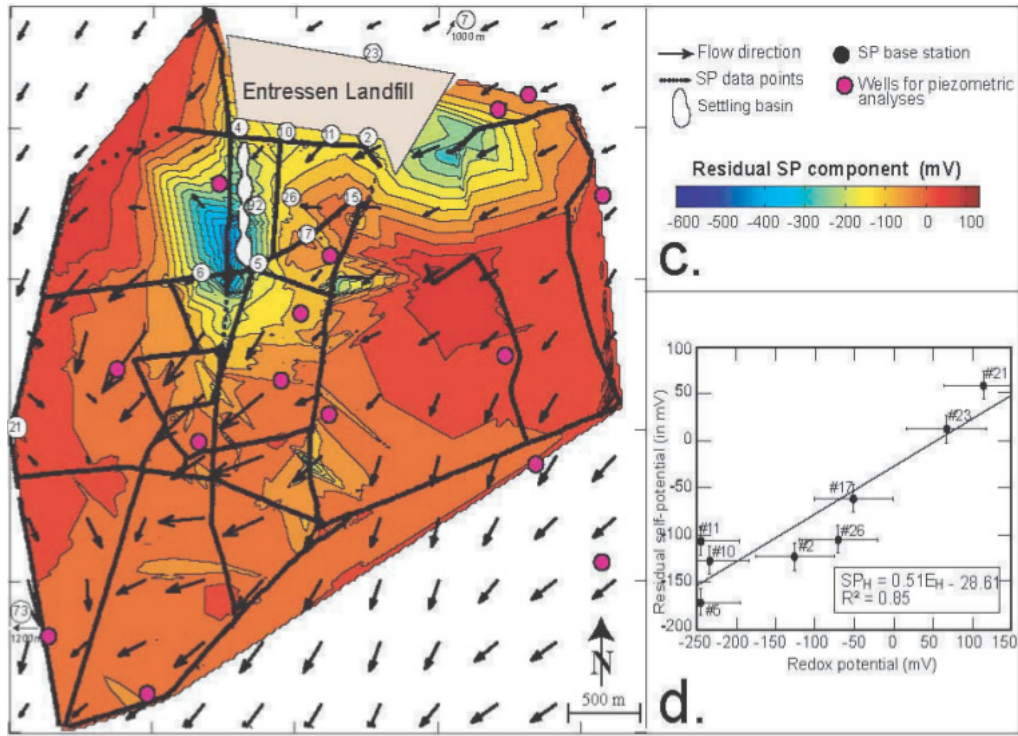


FIGURE 1.13 – Naudet et al. (2003) c) Carte de potentiel spontané corrigée de la composante électrocinétique. La composante résiduelle est le fruit des effets redox. L’amplitude la plus forte (-400 mV) se situe au niveau des bassins de décantation. d) Potentiel PS corrigé de la composante électrocinétique en fonction du potentiel redox mesuré en puits. On observe une corrélation linéaire entre les deux grandeurs.

le signal généré par le gradient de pression de toute la zone d’étude. Le signal PS résiduel présente une bonne corrélation avec les mesures chimiques en puits (voir figure 1.13). La carte du signal corrigé de la composante électrocinétique fournit un aperçu direct du panache de contamination, de sa forme et de son étendue.

En supposant que le potentiel redox E_H joue un rôle moteur similaire à la pression hydraulique, Naudet et al. (2003) proposent d’exprimer le courant $\mathbf{J}_E$ créé par ces réactions redox comme

$$\mathbf{J}_E = \sigma_0 \nabla(C_H E_H) \quad (1.44)$$

où C_H est un coefficient de couplage sans dimension qui relie le potentiel redox E_H à la variation de potentiel électrique résultante. Lorsque $\mathbf{J}_E$ n’est pas négligeable, l’Eq. (1.44) s’ajoute au terme de droite de l’Eq. (1.39).

Pour expliquer ce couplage entre courant électrique et potentiel redox, les auteurs proposent une explication similaire au concept de géobatterie développé par Sato and Mooney (1960); Bigalke and Grabner (1997) pour les minerais. Les gisements de minerais peuvent générer des anomalies négatives de plusieurs centaines de mV. Des réactions de réduction se produisent au voisinage du minéral du côté de la surface, tandis que des réactions d’oxydation se produisent du côté opposé, ce qui génère un flux ascendant d’électrons dans le minéral conducteur. L’ensemble formé par le minerai et la roche avoisinante constitue une géobatterie, dont l’anode est la partie inférieure, et la cathode la partie supérieure. L’électroneutralité est

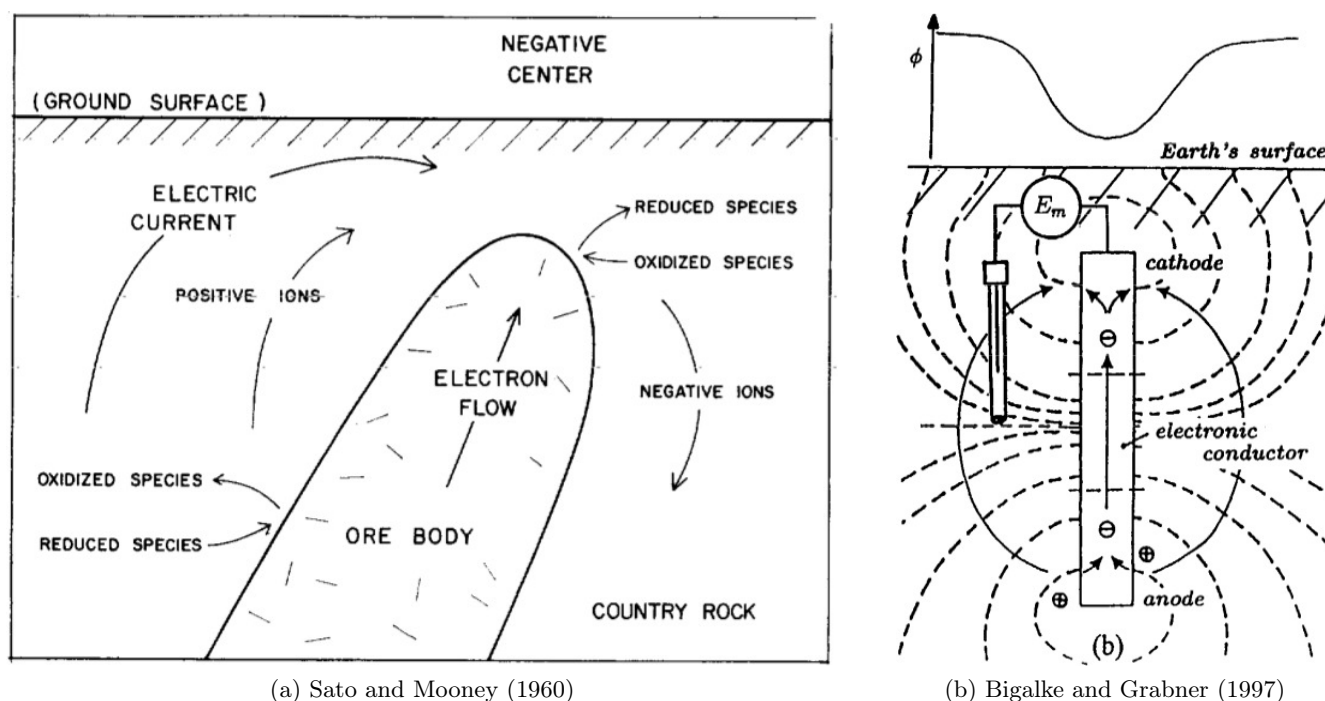


FIGURE 1.14 – Concept de géobatterie. a) Les réactions de réduction se produisent près de la surface, les réactions d'oxydation en profondeur. Le minerai ne participe pas aux réactions, il ne fait que fournir un passage aux électrons. Le courant généré par le flux des électrons est contrebalancé par le déplacement des ions dans le liquide environnant. b) La géobatterie est constituée de deux cellules indépendantes. Elle génère une anomalie détectable en surface de signe négatif. L'amplitude de l'anomalie dépend de la différence de potentiel redox entre les cellules haute et basse.

rétablie par le déplacement des ions contenus dans l'eau de la formation rocheuse. Les ions positifs migrent vers le haut, les ions négatifs vers le bas (voir figure 1.14).

Dans le cas de la décharge d'Entressen, ce ne sont pas des minerais qui jouent le rôle de transporteurs d'électrons, mais des biofilms bactériens. Les micro-organismes sont localisés à la frontière du panache de contamination, et plus particulièrement au sommet de la nappe phréatique, là où coexistent d'un côté de la matière organique, et de l'autre de l'oxygène nécessaire à leur métabolisme. L'oxydation de la matière organique et la réduction des accepteurs d'électrons (oxygène dissout, sulfate, fer) constituent une géobatterie similaire, si bien que chaque parcelle microbienne entre la zone vadose et l'aquifère peut être considérée comme un dipôle électrique, dont la force électromotrice est donnée par la différence de potentiel redox entre la zone saine et la zone contaminée. La mesure PS, corrigée de la composante électrocinétique, permet ainsi de suivre indirectement l'activité microbienne.

Minsley et al. (2007) utilisent ce même concept pour cartographier la contamination par DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquid) sur le site de Savannah River, en Caroline du Sud. Les DNAPLs sont des liquides plus denses que l'eau qui peuvent s'infiltrer en profondeur (jusque dans la nappe phréatique), ce qui rend la remédiation du sol très difficile. Ils peuvent persister très longtemps, et ont été abondamment utilisés par l'industrie ces cin-

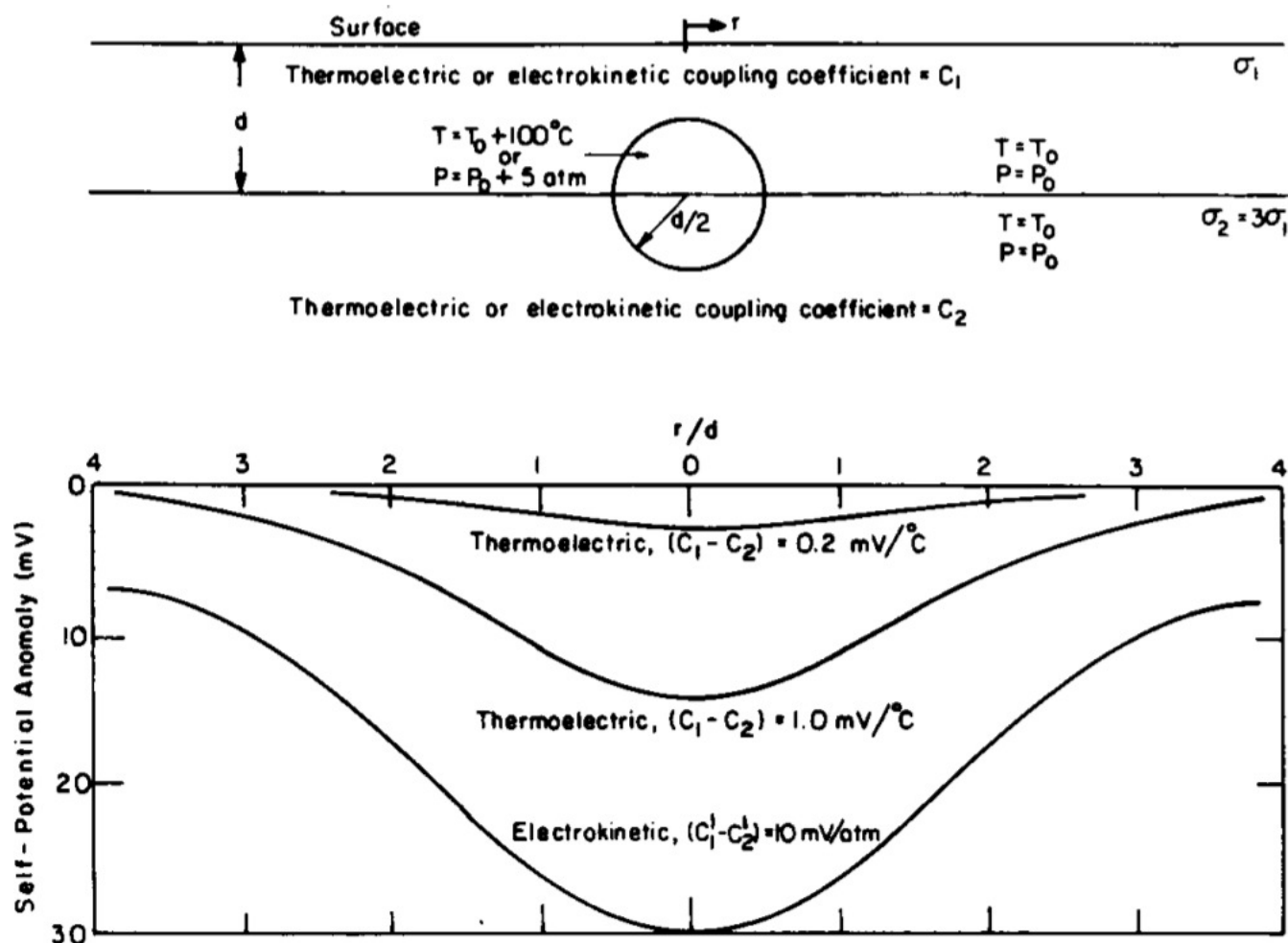


FIGURE 1.15 – Modèle de Nourbehecht (1963) d'après Corwin and Hoover (1979).

quante dernières années. Minsley et al. (2007) mesurent les signaux PS avec un réseau 3D de capteurs (forages et couverture en surface) de façon à déterminer la distribution spatiale des contaminants. Les DNAPLs de cette étude sont des solvants chlorés, qui peuvent jouer le rôle d'accepteurs d'électrons et peuvent être réduits. Comme dans l'étude de Naudet et al. (2003), ce processus peut être associé au métabolisme des bactéries. La dégradation de ces solvants induit une diminution du potentiel redox sur le long-terme, sauf dans les zones aérobiques où l'oxygène est l'accepteur d'électrons préférentiel. Le potentiel redox résulte tout à la fois de la présence du contaminant, des microbes, et des teneurs en oxygène et en matière organique. Il y a par endroits une bonne corrélation entre signaux PS et présence de contaminants (cf mesures en puits), mais dans d'autres cas le signal est affecté par d'autres facteurs biogéochimiques. Une discipline émergente, la biogéophysique, vise à améliorer la connaissance de ces mécanismes afin de fournir des interprétations plus quantitatives de ces observations.

1.3.3 Effets électrothermiques

L'effet électrothermique correspond à l'apparition d'une différence de potentiel lorsque la roche est soumise à un gradient de température. Cette relation est quantifiée par (Nourbehecht,

1963) :

$$\Delta V_{ET} = C_{ET} \Delta T \quad (1.45)$$

où C_{ET} est le coefficient de couplage électrothermique, pour lequel $0.27 \text{ mV} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ est une valeur moyenne typique (Corwin and Hoover, 1979). On en sait encore peu sur ce phénomène, mais on pense qu'il est causé par les différences de diffusion thermique des ions de l'électrolyte et des électrons et donneurs d'ions de la matrice rocheuse. D'après les calculs de Nourbehecht (1963), pour qu'un effet électrothermique soit détectable en surface, il faut qu'il existe une frontière horizontale séparant deux milieux de coefficients électrothermiques différents, et qu'un corps de température plus élevée que le milieu encaissant intersecte cette frontière (voir figure 1.15). L'anomalie résultante est proportionnelle à la différence $C_{ET}^1 - C_{ET}^2$, C_{ET}^1 et C_{ET}^2 étant les coefficients électrothermiques des deux milieux. Le signe de $C_{ET}^1 - C_{ET}^2$ détermine la polarité de l'anomalie, qui peut donc être positive ou négative. Avec une différence de température ΔT de 100°C et un corps de géométrie sphérique, l'anomalie est de l'ordre de quelques mV.

Le même type de calcul est possible en considérant le phénomène électrocinétique et un contraste de coefficients C_S . S'il existe en sous-sol une source (ou un puits) de forme sphérique à la frontière entre deux milieux de coefficient de couplage différents, et s'il existe un gradient de pression non nul parallèle à cette frontière, on pourra détecter une anomalie dont l'amplitude sera proportionnelle à $C_S^1 - C_S^2$, C_S^1 et C_S^2 étant les coefficients électrocinétiques des deux milieux. La polarité de l'anomalie dépend du signe de $C_S^1 - C_S^2$ mais également de la direction du gradient de pression. Pour des valeurs raisonnables de coefficient C_S , l'anomalie électrocinétique est de quelques dizaines de mV.

Bien que d'une géométrie très simple et peu représentative des formations géologiques réelles, ces modèles donnent une estimation de l'ordre de grandeur des anomalies. Pour qu'une anomalie soit détectable, il ne suffit pas qu'il y ait un fort gradient de température ou de pression, il faut qu'il y ait un contraste de coefficient de couplage. Le contraste de coefficient C_S peut provenir de différences de salinité, de chimie, ou de structure de la roche (voir section 1.2). La comparaison des signaux PS nécessite la connaissance des coefficients de couplage in situ, mais pour des valeurs standard et une même géométrie, l'anomalie électrothermique est dominée par le signal électrocinétique.

Ce rapport de force se vérifie largement en domaine volcanique, où les anomalies observées à l'échelle kilométrique le long d'une ligne passant par un cratère peuvent atteindre des centaines de mV, voire quelques V. Pour que de telles anomalies soient imputables à l'effet thermoélectrique, les coefficients thermoélectriques in situ devraient être très supérieurs aux coefficients mesurés en laboratoire (Zlotnicki et al., 1998). Le signal PS mesuré en région volcanique est principalement d'origine électrocinétique. Sur les flancs du volcan, une partie des eaux pluviales s'infiltrent vers le bas. Suivant la perméabilité de la formation rocheuse, cet écoulement génère une anomalie négative, de quelques mV, appelée effet topographique. Le potentiel diminue donc jusqu'à atteindre la région centrale du volcan où les formations rocheuses sont au contact de la chambre magmatique. Le fort contraste de température entre cette source de chaleur et les eaux météoriques crée d'une part un effet thermoélectrique, et d'autre part un énorme reflux vers la surface. Cette circulation hydrothermale génère une forte anomalie positive au niveau du cratère. Arrivées en surface, les eaux replongent vers les profondeurs, et viennent renforcer l'anomalie négative créée par l'effet topographique. La combinaison de l'effet topographique et de ce mouvement convectif crée une anomalie en forme de W caractéristique, observable sur de nombreux volcans (voir figure 1.16). Ce schéma

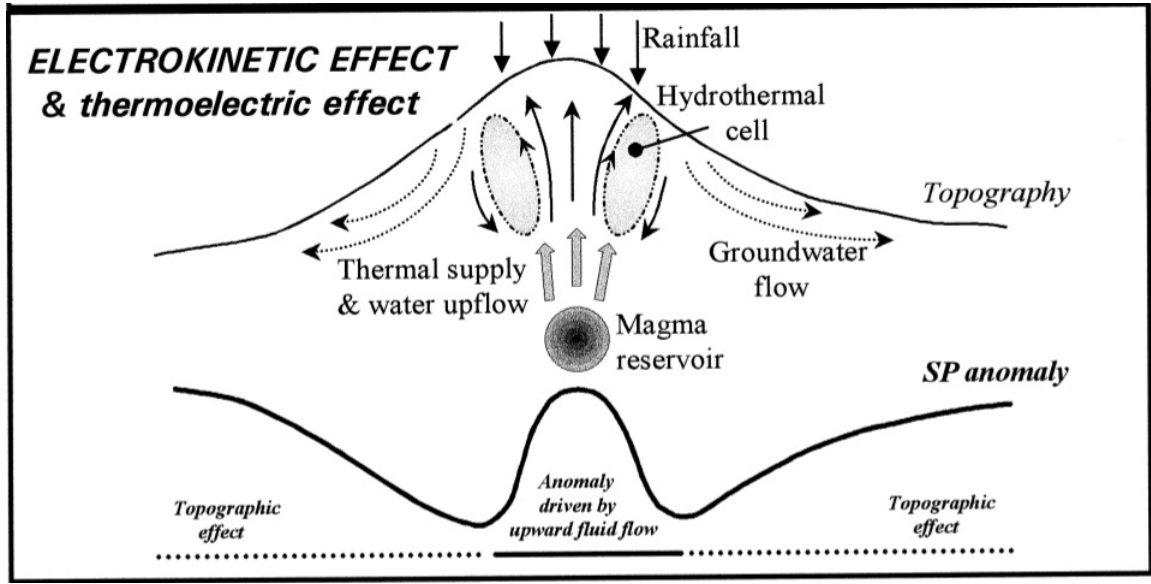


FIGURE 1.16 – Schéma extrait de Zlotnicki et al. (1998).

général peut être perturbé par la géologie du volcan, en particulier s'il existe des discontinuités.

Un exemple où l'effet électrothermique est non négligeable est donné par Darnet et al. (2004) dans une étude portant sur la centrale géothermique de Soultz-sous-Forêts. Avec une différence de température de 140°C entre l'eau injectée et l'eau in situ, l'anomalie de potentiel électrothermique s'élève à 40 mV . Cette anomalie est écrasée par l'effet électrocinétique quand le débit d'injection est de 30 kg.s^{-1} , mais elle devient significative lorsque le débit tombe à 10 kg.s^{-1} , ainsi qu'après la période de stimulation hydraulique. L'anomalie électrothermique existant même à débit nul, elle peut expliquer pourquoi la décroissance du signal PS est plus lente que la décroissance de la surpression lorsque la stimulation est terminée. Il en va de même pour l'anomalie électrochimique, qui s'élève dans cet exemple à 120 mV .

1.3.4 Conversions sismo-électriques

Lorsqu'une onde sismique se propage dans un milieu poreux totalement ou partiellement saturé, elle génère un déplacement de l'électrolyte apte à créer une différence de potentiel. Réciproquement, l'application d'un champ électrique peut induire la création d'une onde sismique par effet électro-osmotique. Ces conversions sismo-électriques peuvent être utilisées comme outils d'imagerie, pour la détection des fluides et la caractérisation pétrophysique de la subsurface.

Les équations décrivant ces effets ont été démontrées par Pride (1994), en couplant les équations de Maxwell pour le champ électrique aux équations de Biot pour le déplacement. La conductivité, la perméabilité et le coefficient de couplage deviennent alors des fonctions de la fréquence, et les équations (1.39) et (1.40) deviennent :

$$\mathbf{J}_e = \sigma(\omega)\mathbf{E} + L_{ek}(\omega)(-\nabla p + \omega^2\rho_f\mathbf{u}_s) \quad (1.46)$$

$$-i\omega\mathbf{q} = L_{ek}(\omega)\mathbf{E} + \frac{k(\omega)}{\eta}(-\nabla p + \omega^2\rho_f\mathbf{u}_s) \quad (1.47)$$

où p est la pression de fluide, u_s est le déplacement du solide, ρ_f est la densité du fluide et ω la fréquence angulaire. Le coefficient de couplage s'exprime

$$L_{ek}(\omega) = L_{ek} \left[1 - i \frac{\omega}{\omega_c} \frac{m_0}{4} \left(1 - 2 \frac{d}{\Lambda_0} \right)^2 \left(1 - i^{3/2} d \sqrt{\frac{\omega \rho_f}{\eta}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (1.48)$$

où m_0 et Λ_0 sont des paramètres caractérisant la géométrie des pores et où ω_c est une fréquence critique dans la théorie de Biot. On voit ici que le coefficient $L_{ek}(\omega)$ reste proportionnel à C_S , qui contrôle là encore l'amplitude de la réponse du signal.

On distingue deux types de conversions sismo-électriques. Il existe d'une part la conversion co-sismique (type I), qui se transmet à la même vitesse que l'onde sismique émise, et d'autre part la réponse interfaciale, qui se produit lorsque l'onde sismique rencontre une discontinuité entre deux milieux (type II). Les différences de propriétés physiques entre les deux milieux créent un déséquilibre de charge qui se comporte comme un dipôle électrique perpendiculaire à la surface. Il émet une onde électromagnétique qui se déplace à une vitesse bien supérieure à celle de l'onde sismique. Cette onde est perçue en surface par tous les récepteurs en même temps, et à la moitié du temps d'arrivée des ondes sismiques.

Alors que le premier type de conversion ne fournit des informations que sur le voisinage immédiat des récepteurs, le deuxième type permet d'obtenir des renseignements en profondeur. La réponse interfaciale peut en particulier être utilisée pour détecter les contrastes de conductivité électrique, de porosité et de perméabilité (Garambois and Dietrich, 2002). La sismo-électrique peut être utilisée comme complément des techniques habituelles, et pourrait même être capable d'imager des structures plus fines que les méthodes classiques. Il a été montré numériquement que la réponse interfaciale est sensible à la présence d'hydrates de gaz localisés sous le permafrost (Zyserman et al., 2012) ainsi qu'aux formations contenant du CO_2 (Zyserman et al., 2015). Sur le terrain, le problème majeur des conversions de type II est qu'elles sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux ondes co-sismiques. Des techniques de filtrage complexes sont nécessaires pour les extraire du signal perçu (Warden et al., 2012).

1.3.5 Autres observations

Sources de bruit

Parmi les différentes sources de courant, n'ont pas été cités les courants telluriques. Ces courants sont dus aux variations du champ électrique terrestre, et sont de l'ordre de quelques millivolts par kilomètre (Perrier and Morat, 2000). Ils sont négligeables lorsque les mesures sont effectuées sur de petites surfaces et de petites périodes de temps. Le réseau anthropique (distribution d'électricité) peut également générer des perturbations lorsque des mesures sont effectuées près d'un élément conducteur. Sur les sites de forage, l'enveloppe des puits peut générer un artéfact si elle n'est pas isolée électriquement (Saunders et al., 2008).

Effets mécaniques

Il a été suggéré que les phénomènes électrocinétiques pouvaient jouer le rôle de précurseurs de séismes (Mizutani et al., 1976). La circulation des fluides dans la croûte peut être augmentée par la création de perméabilité liée à la phase de dilatance précédant la rupture, et amplifier le signal électrocinétique. Corwin and Morrison (1977) rapportent ainsi le cas de

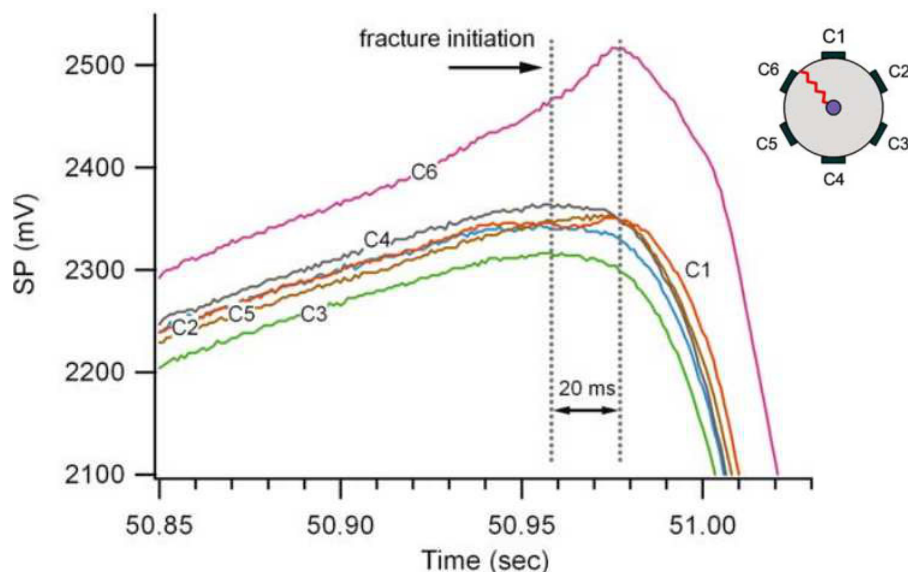


FIGURE 1.17 – Enregistrement de la réponse électrique d'un échantillon de granite fracturé par injection de fluide, extrait de Moore and Glaser (2007). Un pic est observable sur l'enregistrement du capteur C_6 , 20 ms après l'initiation de la fracture. Le capteur C_6 est le capteur situé près de la fracture.

deux séismes qui se sont produits en Californie centrale, et qui ont été précédés d'anomalies PS. La première anomalie d'une amplitude de 90 mV le long d'un dipôle de 630 m, est apparue 55 jours avant un séisme de magnitude 5, situé à 37 km du dipôle. L'autre, d'une amplitude de 4 mV sur un dipôle de 300 m, est apparue 110 heures avant un séisme de magnitude 2.4 sur la faille de San Andreas, à 2.5 km du dipôle. Ce lien entre dilatance et augmentation du signal PS a été mesuré par Jouniaux and Pozzi (1995b). Des mesures de coefficient C_S sur des roches en compression triaxiale montrent une diminution suivie d'une augmentation entre l'initiation de la dilatance et la rupture. Parallèlement, les mesures de perméabilité ne montrent pas de hausse systématique dans cette partie de l'expérience. La hausse de C_S est donc plutôt attribuée à une augmentation du potentiel ζ , qui serait plus important dans les espaces nouvellement créés. La croissance et la propagation de fissures et le réarrangement des grains associés à l'initiation de la zone de rupture est en effet le lieu de création de nouvelles surfaces interconnectées. Ceci n'exclut pas la possibilité d'un effet de structure additionnel (Lorne et al., 1999b).

Il existe d'autres signaux électriques associés à la déformation des roches. La piézoélectricité est un phénomène lié à la déformation des grains. Certains minéraux tels que le quartz se polarisent lorsqu'ils sont soumis à une contrainte. Cette polarisation est équilibrée par les charges à l'extérieur du grain. Lorsque la contrainte se relâche, la polarisation du grain disparaît. Un court laps de temps nécessaire au rétablissement de l'électroneutralité au voisinage du grain se traduit par l'émission d'un signal électrique. L'effet d'électrification par contact se produit lorsque les bords d'une fracture se déplacent en sens opposé. Ces deux surfaces développent des charges de signes contraires, créant un champ électrique. Ce n'est pas un phénomène électrocinétique car il n'est pas associé à un déplacement de fluide.

Moore and Glaser (2007) se sont intéressés au signal électrique enregistré lors d'expériences de fracturation hydraulique. Ils constatent que le potentiel électrique est d'abord proportionnel à la pression d'injection, puis que C_S augmente exponentiellement à l'approche de la rupture. A forte pression de fluide, le phénomène de dilatance qui précède la rupture se traduit là encore par une augmentation de C_S . La figure 1.17 montre l'enregistrement de la réponse SP d'un échantillon de granite fracturé par injection de fluide. On constate que l'initiation de la fracture est corrélée avec un pic du signal (enregistrement C_6). La durée de 20 ms correspond au temps nécessaire pour que le fluide s'engouffre dans la nouvelle fracture. Ce pic du signal électrique est dû au mouvement du fluide dans l'espace nouvellement créé. Il peut être là aussi lié au fait que le ζ de la microfissure n'est pas exactement identique à celui du milieu traversé jusqu'à ce stade. Le capteur de l'enregistrement sur lequel ce pic est observable étant celui situé près de la fracture, on peut dire que les signaux PS permettent de prédire la direction de propagation de la fracture juste avant la rupture. Un effet d'électrification par contact peut être observable, mais sur une période très courte par rapport au reste du signal.

Interface eau/glace

Dans ces exemples, nous nous sommes concentrés sur l'interface fluide/roche et sur l'interface eau/air, mais l'interface eau/glace peut également générer des anomalies électriques. Kullessa et al. (2003) ont acquis des données PS sur le site du Haut Glacier d'Arolla en Suisse, de façon à cartographier les écoulements subglaciaires. Ces mesures PS permettent de déterminer la direction des flux sous le glacier, ainsi que leur vitesse. Le potentiel ζ de l'interface eau/glace déduit de ces mesures, s'élève à -22 mV. Ces auteurs montrent que la PS est capable de renseigner sur les écoulements subglaciaires in situ, ce qui est plus difficile à réaliser par d'autres moyens. Cette technique permettrait donc de suivre les conditions hydromécaniques à la base du glacier, et pourrait constituer là encore un outil de surveillance.

Chapitre 2

Modélisation monophasique

Ce chapitre est consacré à la modélisation du phénomène d'électrofiltration en conditions monophasiques.

Après avoir présenté la marche générale de l'algorithme, les équations des deux méthodes Lattice Boltzmann permettant de calculer la vitesse de l'électrolyte et le potentiel électrique sont introduites. Les tests de calibration du code et les moyens mis en oeuvre pour réduire le temps de calcul sont exposés. Les différents paramètres et hypothèses de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski sont examinés de façon à tenter d'expliquer les variations de C_S observées à faibles et fortes salinités.

L'ensemble des résultats est regroupé dans l'article *Lattice Boltzmann modelling of streaming potentials : variations with salinity in monophasic conditions* publié dans la revue Geophysical Journal International.

Sommaire

2.1	Principe de l'algorithme	46
2.2	Méthode de Boltzmann sur réseau	47
2.2.1	Résolution de l'équation de Navier-Stokes	47
2.2.2	Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann	48
2.3	Vérification de l'algorithme	50
2.3.1	Convergence des équations	50
2.3.2	Tests sur C_S	51
2.4	Réduction du temps de calcul	51
2.4.1	Leviers d'action	51
2.4.2	Séparation des grilles	53
2.5	Choix des paramètres	55
2.5.1	Pas en temps	55
2.5.2	Paramètres de l'espace	56
2.6	Résultats	58
2.6.1	Axes de recherche	58
2.6.2	Article <i>Lattice Boltzmann modelling of streaming potentials : variations with salinity in monophasic conditions</i>	70
2.7	Conclusions	88

2.1 Principe de l'algorithme

Le phénomène d'électrofiltration est engendré par l'action combinée de la distribution des ions induite par le potentiel de l'interface eau-roche et du charriage de ces ions par l'écoulement. L'objectif est de modéliser à la fois la vitesse de l'électrolyte et le potentiel électrique résultant des interactions entre les ions. La procédure consiste à résoudre d'une part l'équation de Navier-Stokes, d'autre part l'équation de Poisson-Boltzmann, et lier les deux algorithmes par le calcul du champ électrique. Elle est constituée des étapes suivantes :

- Calcul de la norme de la vitesse à l'aide d'un algorithme Lattice Boltzmann qui résout l'équation de Navier-Stokes.
- Calcul du potentiel électrique à l'aide d'un autre algorithme Lattice Boltzmann qui résout l'équation de Poisson-Boltzmann :
 - (a) calcul du potentiel électrique qui dépend de la densité de charge ρ_e ;
 - (b) calcul des concentrations C_i à l'aide de l'équation (1.7) ;
 - (c) mise à jour de ρ_e à l'aide de l'équation (1.1).
- Calcul du champ électrique en couplant vitesse et densité de charge suivant l'équation (1.10).
- Calcul du potentiel macroscopique en moyennant le champ sur tout l'espace.
- Calcul du coefficient C_S défini par $\delta V / \delta P$, où δP est la différence de pression qui permet d'entretenir l'écoulement.

Le phénomène est modélisé dans un chenal capillaire schématisé en figure 2.1. Les conditions aux frontières le long de l'écoulement sont périodiques, ce qui signifie que toutes les particules qui s'échappent d'un côté sont réinjectées de l'autre. Perpendiculairement au flux, les bordures sont solides et fixées à un potentiel constant. On y applique une condition de rebond qui consiste à renvoyer en sens inverse toutes les particules arrivant sur elles (détails en section 2.4). La couche de Stern n'étant pas représentée du fait de sa non contribution au champ total dans ce modèle (vitesse nulle), le potentiel fixé aux parois correspond par définition au potentiel ζ .

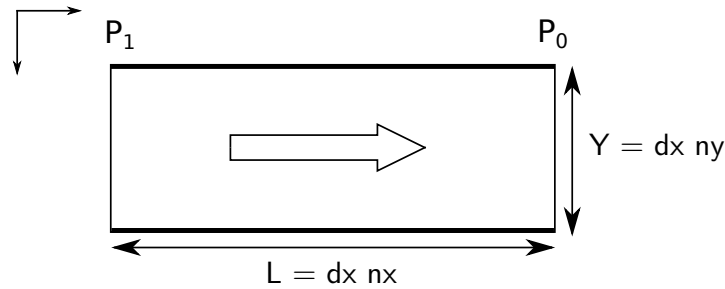


FIGURE 2.1 – Schéma du milieu : l'électrolyte circule dans le capillaire suivant le sens donné par la flèche, guidé par la différence de pression $P_1 - P_0$ entre les deux extrémités. Les traits épais représentent les parois solides, dotées d'un potentiel constant dont la valeur est ζ . Le milieu est discrétisé à l'aide d'un pas en espace dx . Les nombres de noeuds suivant les directions x et y sont respectivement n_x et n_y .

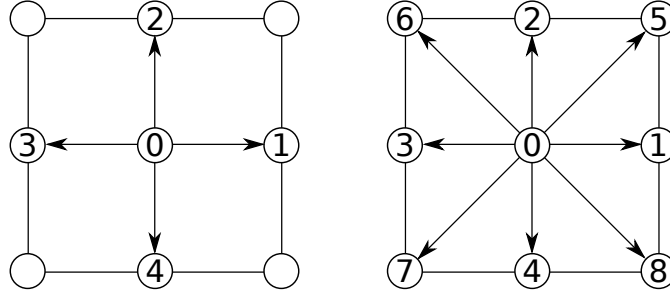


FIGURE 2.2 – Systèmes D2Q5 et D2Q9

2.2 Méthode de Boltzmann sur réseau

La méthode de Boltzmann sur réseau est une technique permettant de modéliser les phénomènes d'advection et de diffusion par l'utilisation de particules de fluide. Les particules se propagent et se collisionnent suivant un nombre fini de directions. On note f_i la probabilité de présence d'une particule progressant dans la direction i et $f_i^{(eq)}$ la distribution d'équilibre des particules dans cette direction. L'équation de Boltzmann sur réseau (Chen and Doolen, 1998)

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t + dt) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau}(f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{(eq)}(\mathbf{x}, t)) \quad (2.1)$$

exprime qu'à chaque pas en temps, la probabilité de présence f_i associée à des particules se déplaçant d'un site $\mathbf{x}$ vers un site $\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt$ varie d'un écart qui est proportionnel à la différence entre f_i et sa distribution d'équilibre $f_i^{(eq)}$. Si l'on définit $c = \frac{dx}{dt}$ où dx et dt sont respectivement les pas en espace et pas en temps de la matrice, c correspond à la vitesse de propagation adimensionnée des particules, et $\mathbf{c}_i$ aux vecteurs de vitesse de propagation associés aux directions i . La partie gauche de l'équation (2.1) correspond au déplacement des particules et la partie droite aux changements de direction liés aux collisions entre les particules. τ est défini comme le temps moyen entre deux collisions adimensionné par dt , ou temps de relaxation.

2.2.1 Résolution de l'équation de Navier-Stokes

Les configurations géométriques de déplacement des particules sont regroupées sous le sigle DdQq, où d est la dimension du milieu et q le nombre de directions de déplacement. Dans cette étude les simulations sont à 2 dimensions. Il faut 9 directions pour reproduire le mouvement d'un fluide, donnant la configuration D2Q9 représentée en figure 2.2. La matrice des vecteurs de propagation associée s'exprime :

$$\mathbf{c} = c \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.2)$$

L'Eq. (2.1) permet de modéliser un fluide au repos. Pour générer un écoulement, il est nécessaire de lui ajouter un terme de forçage Ω'_i :

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t + dt) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau}(f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{(eq)}(\mathbf{x}, t)) + \Omega'_i(\mathbf{x}, t). \quad (2.3)$$

Ce terme peut s'exprimer (Wolf-Gladrow, 2005)

$$\Omega'_i = \frac{dt c_{i\alpha}}{12c^2\mu_0} [K_\alpha(\mathbf{x}, t) + K_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t + dt)] \quad (2.4)$$

où $K_\alpha = \nabla P \cdot \mathbf{e}_\alpha$ correspond au gradient de pression projeté dans la direction α et où μ_0 est la masse volumique de référence, choisie ici comme celle de l'eau. On suppose que le gradient de pression ressenti localement est le même partout, soit $K_\alpha(\mathbf{x}, t) = K_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t + dt)$, et on peut écrire :

$$\Omega'_i = \frac{dt c_{i\alpha}}{6c^2\mu_0} [K_\alpha(\mathbf{x}, t)]. \quad (2.5)$$

La distribution d'équilibre $f_i^{(eq)}$ s'exprime en fonction de la densité ρ et de la quantité de mouvement $\mathbf{j}$ définies par :

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum_i f_i(\mathbf{x}, t) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = \rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \sum_i \mathbf{c}_i f_i(\mathbf{x}, t). \quad (2.7)$$

Sa démonstration repose sur le principe d'entropie maximale et sur les lois de conservation de ρ et $\mathbf{j}$. Elle s'exprime

$$f_i^{(eq)}(\rho, \mathbf{j}) = \frac{w_i}{\rho_0} \left\{ \rho + \frac{m}{k_B T} \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{j} + \frac{m}{2\rho k_B T} \left[\frac{m}{k_B T} (\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{j})^2 - \mathbf{j}^2 \right] \right\} \quad (2.8)$$

où les w_i sont les proportions de particules immobiles sur chaque direction. Le calcul donne :

$$\frac{w_0}{\rho_0} = \frac{4}{9}, \quad \frac{w_{1,2,3,4}}{\rho_0} = \frac{1}{9}, \quad \frac{w_{5,6,7,8}}{\rho_0} = \frac{1}{36}, \quad \frac{k_B T}{m} = \frac{c^2}{3}. \quad (2.9)$$

En exprimant $\mathbf{u} = \frac{\mathbf{j}}{\rho}$, on en déduit :

$$\begin{cases} f_i &= \frac{4}{9}\rho[1 - \frac{3}{2}\frac{\mathbf{u}^2}{c^2}] & i = 0 \\ f_i &= \frac{1}{9}\rho[1 + 3\frac{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u}}{c^2} + \frac{9}{2}\frac{(\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u})^2}{c^4} - \frac{3}{2}\frac{\mathbf{u}^2}{c^2}] & i = 1, 2, 3, 4 \\ f_i &= \frac{1}{36}\rho[1 + 3\frac{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u}}{c^2} + \frac{9}{2}\frac{(\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u})^2}{c^4} - \frac{3}{2}\frac{\mathbf{u}^2}{c^2}] & i = 5, 6, 7, 8. \end{cases} \quad (2.10)$$

On peut montrer à partir de ces équations que les distributions de particules reproduisent bien l'équation de Navier-Stokes. La viscosité du fluide est reliée au temps de collision moyen entre deux particules par la relation (Wolf-Gladrow, 2005)

$$\tau = 3\nu^{ad} + 0.5 \quad (2.11)$$

où ν^{ad} est une viscosité sans dimension fixée par l'utilisateur, qui doit être choisie positive.

2.2.2 Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann

La résolution de l'équation de Navier-Stokes par la méthode Lattice Boltzmann est bien connue, mais il n'en est pas de même pour l'équation de Poisson-Boltzmann. Celle-ci est parfois considérée comme similaire à une équation de diffusion en régime stationnaire, la dérivée en temps étant alors négligeable et la densité de charge jouant le rôle de terme source (e.g., Wang and Kang (2010)) :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla \psi + \frac{\rho_e}{\varepsilon_r \varepsilon_0}. \quad (2.12)$$

On peut donc se ramener à une équation de diffusion qui, après un nombre d'itérations suffisant, converge vers la solution de l'équation de Poisson-Boltzmann.

Le modèle choisi pour résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann est le modèle de Chai and Shi (2008). Cinq directions sont nécessaires pour le calcul (configuration D2Q5 représentée en figure 2.2). La matrice des vitesses de propagation associée s'écrit :

$$\mathbf{c} = c \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.13)$$

Si on note h_i les distributions utilisées pour cette résolution, le potentiel est donné par

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=1}^4 h_i(\mathbf{x}, t). \quad (2.14)$$

Les distributions de particules h_i suivent la même évolution que l'Eq. (2.1)

$$h_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t + dt) - h_i(\mathbf{x}, t) = \Omega_i(\mathbf{x}, t) + \Omega'_i(\mathbf{x}, t) \quad (2.15)$$

où Ω_i est l'opérateur de collision

$$\Omega_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau_P} (h_i(\mathbf{x}, t) - h_i^{(eq)}(\mathbf{x}, t)) \quad (2.16)$$

et où Ω'_i est le terme source. τ_P est le temps de relaxation choisi égal à 1. Les distributions d'équilibre sont définies par

$$\begin{cases} h_i^{(eq)} = (w_0 - 1) \psi(\mathbf{x}, t) & \text{si } i = 0 \\ h_i^{(eq)} = w_i \psi(\mathbf{x}, t) & \text{si } i = \{1, 2, 3, 4\} \end{cases} \quad (2.17)$$

avec $w_0 = 0$ et $w_{1,2,3,4} = \frac{1}{4}$. L'opérateur de collision Ω'_i s'exprime

$$\Omega'_i(\mathbf{x}, t) = dt w_i \Theta(\mathbf{x}, t) D \quad (2.18)$$

où D est un coefficient de diffusion artificiel

$$D = \alpha^2 \left(\frac{1}{2} - \tau_P \right) dt \quad (2.19)$$

avec $\alpha = 1/4$ dans le système D₂Q₅. Θ est le terme de droite de l'équation de Poisson-Boltzmann

$$\Theta(\mathbf{x}, t) = \frac{\rho_e(\mathbf{x}, t)}{\varepsilon_r \varepsilon_0}. \quad (2.20)$$

A l'état initial, la densité de charge est fixée à la valeur $\rho_e = \sum_i^n e z_i C_i^\infty$ à tout endroit. Le potentiel ψ est calculé à l'aide de l'Eq. (2.15), où ρ_e intervient à travers le calcul de l'opérateur de collision (Eq. 2.18). Les concentrations C_i sont calculées à l'aide de l'Eq. (1.7)

$$C_i(\mathbf{x}, t) = C_i^\infty \exp \left(-\frac{z_i e \psi(\mathbf{x}, t)}{k_B T} \right) \quad (2.21)$$

ce qui permet de mettre à jour les valeurs locales de ρ avec l'Eq. (1.1)

$$\rho_e(\mathbf{x}, t) = \sum_i^n e z_i C_i(\mathbf{x}, t). \quad (2.22)$$

A chaque pas en temps, les sites $\mathbf{x}_\zeta$ dont le potentiel reste fixé à une valeur ζ “diffusent” vers les sites voisins. Pour obliger les sites $\mathbf{x}_\zeta$ à garder une valeur de potentiel constante, les distributions d’équilibre qui leur sont associées sont contraintes à garder la valeur

$$h_i(\mathbf{x}_\zeta, t) = \zeta w_i. \quad (2.23)$$

On peut montrer facilement, en combinant les Eqs. (2.18) et (2.19) que les dt et c se simplifient. Aucun réglage du pas en temps n’est donc nécessaire pour cette résolution électrique. Le pas en espace sera déterminé suivant les critères donnés en section 2.5.2.

2.3 Vérification de l’algorithme

2.3.1 Convergence des équations

L’objectif de cette section est de vérifier que les deux parties de l’algorithme convergent bien vers leurs solutions connues dans des conditions simples.

Tests hydriques

On cherche à s’assurer qu’à partir d’une situation initiale immobile, l’application d’un gradient de pression fait converger le champ de vitesse vers un profil de Poiseuille. Le pas en temps dt est déduit de la relation

$$dt = \frac{\nu^{ad}}{\nu} dx^2 \quad (2.24)$$

où ν est la valeur physique de la viscosité cinématique du fluide modélisé. Avec une viscosité sans dimension $\nu^{ad} = 0.8$ et une largeur Y de 0.1 mm discrétisée avec 50 noeuds, on obtient (figure 2.3a) un profil de vitesse (en noir) dont le maximum est similaire au maximum de la solution analytique (en rouge) avec un écart relatif de 0.3%, ce qui est très satisfaisant.

On vérifie également qu’un profil de vitesse initialisé de façon sinusoïdale converge, en l’absence de gradient de pression, vers un profil nul. Le profil est initialisé suivant la formule $v(\chi, t = 0) = v_0 \sin(k\chi)$, où $k = 2\pi/Y$ et on décide, de façon arbitraire, de donner à v_0 le maximum du profil de Poiseuille, soit 1.17×10^{-4} m/s. On observe bien une décroissance de la vitesse, la valeur nulle étant atteinte sur la figure 2.3b après 400 itérations.

Il est possible également, à partir de ce second test, de retrouver la valeur de ν^{ad} utilisée : l’évolution temporelle de ce type de profil est connue pour être de la forme $v(\chi, t) = v_0 e^{-\nu^{ad} k^2 t} \sin k\chi$. A l’endroit où cette vitesse est maximale, cette expression devient $v_{max}(t) = v_0 e^{-\nu^{ad} k^2 t}$, ce qui permet d’écrire $\nu^{ad} t = \ln \frac{v_0}{v_{max}(t)} / k^2 = R$. En traçant R en fonction de t (figure 2.3c), on obtient une droite dont la pente vaut 0.879, ce qui diffère légèrement de la valeur ν^{ad} utilisée. On observe que plus ν^{ad} est faible, plus l’écart avec le ν^{ad} mesuré diminue, mais ce rapprochement va de pair avec une diminution du pas en temps, et donc une augmentation du temps de convergence.

Tests électriques

La partie électrique est contrôlée en vérifiant la convergence de l’équation de Poisson $\Delta\psi = A$ dont la solution est connue. Par intégration, cette solution est de la forme $\psi(\chi) = \frac{1}{2} A \chi^2 + \beta \chi + \gamma$. Les conditions aux frontières $\psi(0) = \zeta$ et $\psi(Y) = \zeta$ permettent de calculer

les constantes $\gamma = \zeta$ et $\beta = -\frac{1}{2}AY$. La solution à laquelle sont comparées les simulations est donc :

$$\psi(\chi) = \frac{A}{2}(\chi^2 - \chi Y) + \zeta. \quad (2.25)$$

Quand $A=0$, l'équation de Poisson se ramène à l'équation de Laplace. La figure 2.3d montre bien que la solution converge vers un profil constant dont la valeur est fixée par ζ . Pour un terme source non nul, ici $A=10^{10}$, la solution converge vers un profil parabolique dont le maximum correspond à celui de la solution analytique avec un écart de relatif exceptionnel de $3.7 \times 10^{-12} \%$.

2.3.2 Tests sur C_S

On vérifie que la différence de potentiel créée par l'écoulement est bien proportionnelle à la différence de pression appliquée. Cette proportionnalité s'illustre, en échelle logarithmique, par une pente de 1. Les valeurs de δV en fonction de δP sont représentées sur la figure 2.4a. La pente de 1.0056 valide bien la proportionnalité. Jusqu'à la fin de ce chapitre, δP sera systématiquement fixé à 0.01 Pa dans l'algorithme.

D'après l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, il faut également vérifier que le coefficient C_S évolue de façon proportionnelle à ζ . La figure 2.4b présente la valeur de C_S pour une concentration de 0.1 mol.L^{-1} et plusieurs valeurs de ζ . La pente de la droite obtenue est également de l'ordre de 1. L'ordonnée à l'origine -3.285 est proche de la valeur théorique $\log\left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta \sigma_f}\right) = -3.268$, ce qui est satisfaisant.

2.4 Réduction du temps de calcul

2.4.1 Leviers d'action

La convergence de l'algorithme est évaluée sur le calcul de C_S . A chaque pas en temps, le potentiel ψ et les composantes u_x et u_y de la vitesse sont calculés. Le coefficient C_S est obtenu en couplant la densité de charge et la norme de la vitesse selon l'Eq. (1.10). Le calcul de cette norme étant consommateur de temps (utilisation répétée d'une racine), il n'est effectué que tous les 10 pas en temps. La simulation s'arrête lorsque la différence relative entre deux valeurs de C_S est inférieure à une valeur $\epsilon = 10^{-10}$, ce qui génère un grand nombre d'itérations. Ce nombre d'itérations peut être réduit à l'aide de conditions initiales appropriées : dans le cas d'un chenal simple, on initialise vitesse et potentiel suivant leurs solutions 1D connues, ces solutions étant la loi de Poiseuille pour la vitesse, et l'équation (1.8) pour le potentiel. Dans le cas d'une géométrie complexe, on peut partir d'une vitesse nulle et d'un potentiel constant de valeur ζ à chaque endroit, ou initialiser ces deux grandeurs suivant leurs solutions 1D, si la géométrie laisse penser que les grandeurs en question convergeront vers un résultat approchant (ex : parois aux aspérités réduites).

La partie électrique nécessitant un pas en espace très petit du fait du fort gradient de potentiel au niveau des parois, on choisit de résoudre la vitesse et le potentiel sur deux grilles distinctes. Ce travail sur deux grilles séparées permet d'éviter d'utiliser un pas en espace excessivement petit pour la résolution de la vitesse, et donc de gagner du temps. Néanmoins, il nécessite d'opérer une interpolation de la vitesse sur la grille électrique pour pouvoir calculer

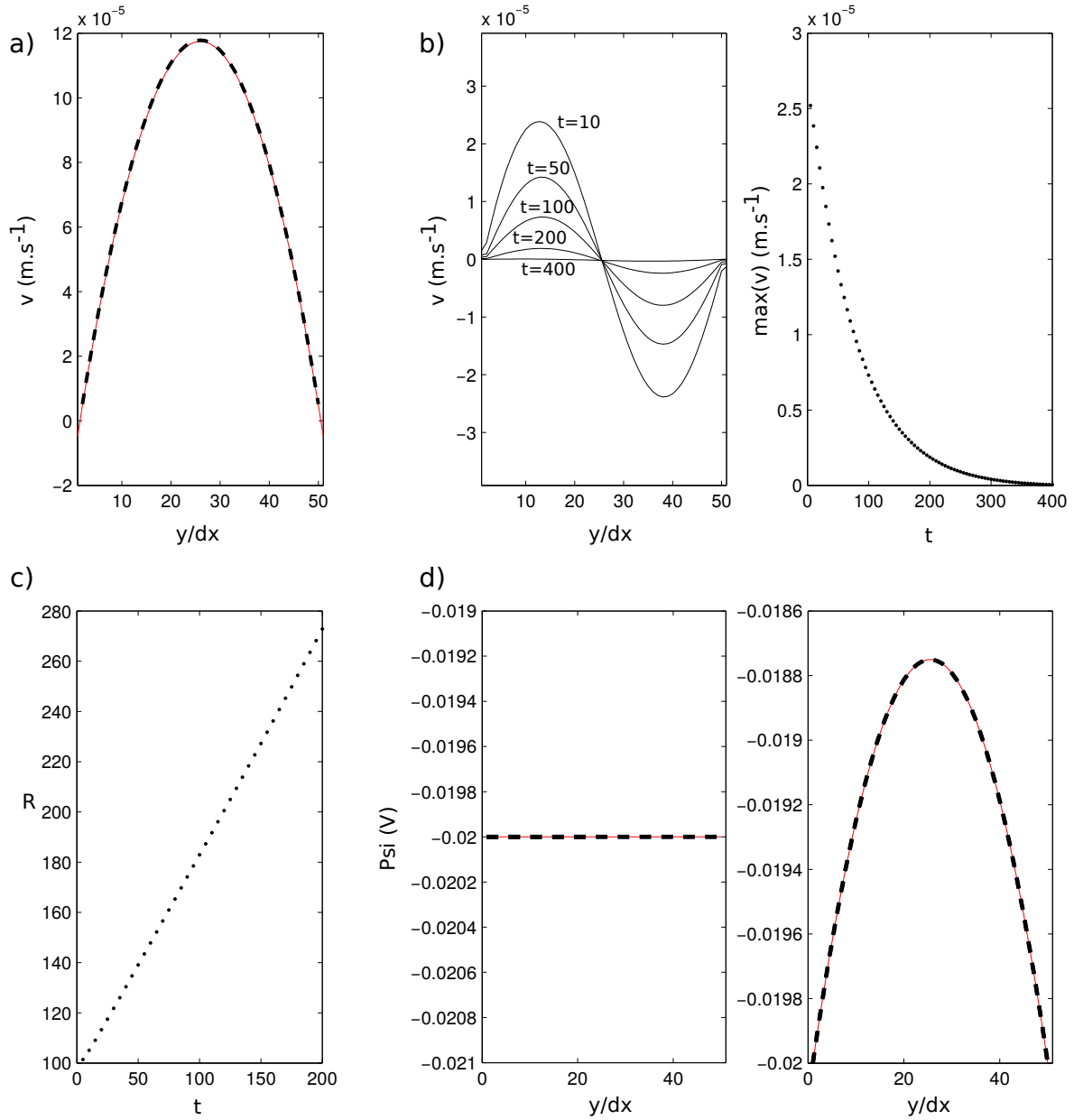


FIGURE 2.3 – Tests de convergence : a) Convergence de la vitesse simulée (en noir) vers un profil de Poiseuille (en rouge). b) Vitesse initialisée sinusoïdalement, sans gradient de pression. A gauche, le profil à différents instants, à droite, la décroissance du maximum de vitesse en fonction du temps. c) Calcul du rapport R en fonction du nombre d'itérations. La pente de cette droite donne la viscosité sans dimension utilisée pour la simulation. d) Convergence du potentiel (en noir) vers la solution de l'équation de Poisson (en rouge). A gauche, l'absence de terme source donne un profil constant dont la valeur est fixée par le potentiel des parois, à droite, le terme source non nul produit un profil parabolique.

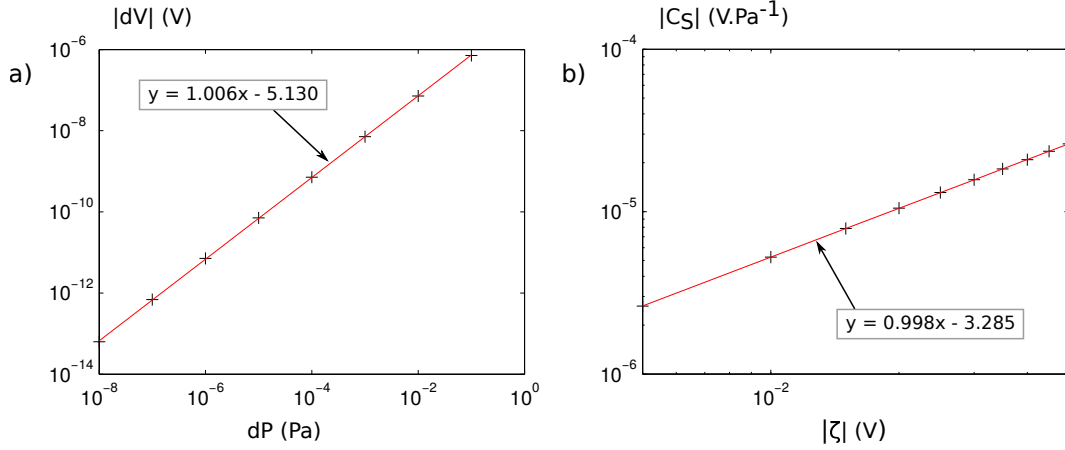


FIGURE 2.4 – Tests sur C_S : a) Proportionnalité entre la différence de pression appliquée et la différence de potentiel mesurée. b) Proportionnalité entre le coefficient C_S et le potentiel ζ à une concentration de 0.1 mol/L.

le champ électrique à chaque endroit. Or il se trouve qu'une des spécificités de la méthode Lattice Boltzmann est que le zéro de la vitesse ne se situe pas exactement sur les noeuds au niveau de la paroi, mais quelque part au milieu de la cellule, comme illustré sur la figure 2.5b. Ce décalage du zéro est dû à la condition de rebond sur les parois parallèles au flux : toute particule se dirigeant vers la paroi est renvoyée en sens inverse, et l'aller retour se fait en une itération. La vitesse c de la matrice étant constante, la distance parcourue lors de cet aller retour ne peut pas correspondre à deux fois la longueur de la maille, et le véritable plan de rebond se retrouve à l'intérieur de la matrice (plan en pointillés sur la figure). L'importance de ce phénomène et la technique mise en place pour le contourner sont développées dans la section suivante.

Enfin, le principal outil pour accélérer l'exécution du code reste la parallélisation, à laquelle la méthode Lattice Boltzmann se prête bien puisque ses équations s'implémentent quasiment toutes sous forme de boucles. La loi d'Amdahl, indique que quel que soit le nombre de processeurs qui se partagent l'exécution, l'accélération est limitée par la partie qui ne peut être réalisée que par un seul processeur, nommée partie séquentielle. Si on note α la portion de code représentée par cette partie, et p le nombre total de processeurs, le gain en vitesse S par rapport à la version non parallélisée du code s'exprime (Ligier and Zanella, 1995)

$$S = \frac{\text{temps séquentiel}}{\text{temps parallèle}} = \frac{1}{\alpha + \frac{1-\alpha}{p}} \leq \frac{1}{\alpha}. \quad (2.26)$$

L'algorithme présenté ici étant pratiquement exempt de tâches non parallélisables, et les tâches étant facilement répartissables de façon équilibrée entre les threads, le gain en temps peut atteindre une valeur proche de p . Les langages utilisés dans cette étude sont OpenMP ou MPI selon la ressource nécessaire.

2.4.2 Séparation des grilles

Le problème hydrique nécessitant une discrétisation beaucoup moins fine que le problème électrique, il n'est pas souhaitable de résoudre ces deux calculs sur la même grille. Réduire la

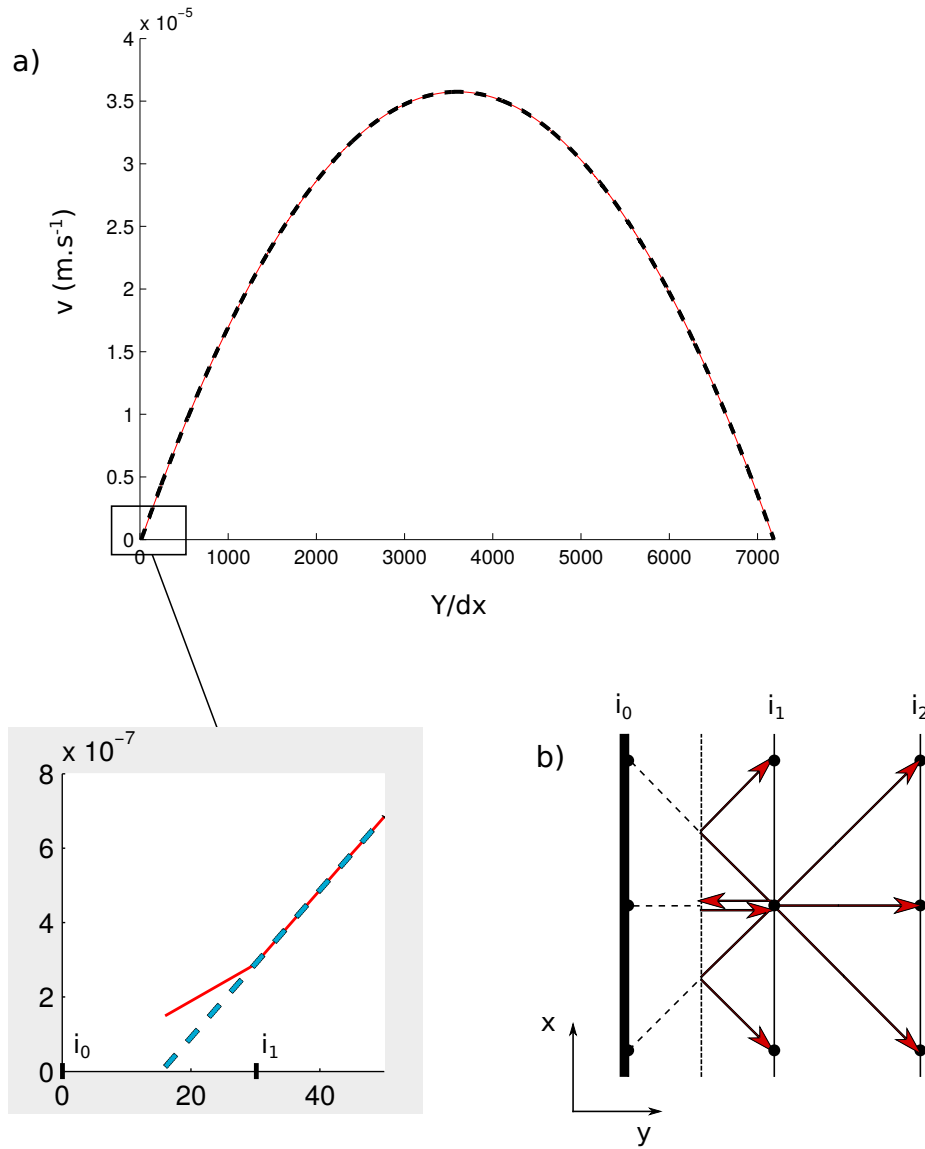


FIGURE 2.5 – a) Profil de Poiseuille interpolé sur la grille de pas dx^P . L'interpolation simple est en rouge, l'interpolation avec correction du bord est en pointillés (en bleu sur le zoom). b) Schéma explicatif du décalage du zéro de vitesse dû à la condition de rebond.

maille du modèle pour le transport de masse permet de gagner en temps de calcul.

On désigne par l'exposant NS les grandeurs liées à la grille sur laquelle est calculée la vitesse, et par l'exposant P les grandeurs liées à la grille sur laquelle est calculé le potentiel. La figure 2.5a montre le profil de Poiseuille interpolé de la grille de pas dx^{NS} vers la grille de pas dx^P . La courbe rouge correspond à l'interpolation bilinéaire simple, la courbe en pointillés (en bleu sur le zoom) à l'interpolation avec bords corrigés. Le nombre de sites selon la direction perpendiculaire aux parois est $n_y = 250$ pour la partie hydrique et $n_y = 7200$ pour la partie électrique, ce qui donne un quotient d'environ 28 noeuds de potentiel par maille hydrique. On constate que les points de potentiel interpolés sur les 28 premiers noeuds sans correction sont loin d'être dans l'alignement du reste du profil : interpolés entre les noeuds i_0 et i_1 , le noeud i_0 étant un faux zéro, la vitesse obtenue est surestimée par rapport à sa valeur réelle. Avec une concentration de 0.1 mol.L^{-1} et un potentiel ζ de -20 mV , le coefficient théorique (Helmholtz-Smoluchowski) vaut $C_S = -1.07997 \times 10^{-8} \text{ V.Pa}^{-1}$. Le coefficient d'électrofiltration mesuré avec l'interpolation simple vaut $C_S = -1.07283 \times 10^{-8} \text{ V.Pa}^{-1}$ (erreur de -0.66%) contre $C_S = -1.05741 \times 10^{-8} \text{ V.Pa}^{-1}$ (erreur de -2.09%) avec l'interpolation corrigée, ce qui constitue un écart non négligeable de 1.43% . Cette différence s'explique par le fait que le voisinage de la paroi est la zone qui contribue le plus à la valeur du champ électrique, le profil de potentiel étant maximal à cet endroit, nul au centre du capillaire.

La méthode d'interpolation impacte également le masque rocheux, défini comme la matrice où chaque site est associé à une variable booléenne désignant son état (fluide ou roche). A chaque itération, le zéro de la vitesse détermine la limite entre les deux types de site, ce qui permet de réadapter les zones gardant un potentiel ζ fixe. Dans cet exemple de chenal simple, le zéro de la vitesse se situe au centre de la maille hydrique. Pour une géométrie plus complexe, on peut envisager que le profil de vitesse, plus plat ou plus abrupt, déplace encore ce zéro, déplaçant de même l'interface fluide/roche de la grille électrique, qui délimite la zone où le potentiel est maintenu à une valeur constante.

Il est donc d'une grande importance que les zéros de vitesse soient calculés précisément, de part leur impact à la fois sur la vitesse interpolée, mais également sur le masque rocheux qui détermine la surface depuis laquelle le potentiel décroît. Cette correction est aisée à mettre en oeuvre dans le cas d'une paroi lisse (zéro invariant par translation suivant le flux, calculé une fois par paroi), mais nécessite des ajustements dans le cas d'une géométrie plus complexe, telle que des parois rugueuses. La technique d'interpolation mise en place pour s'adapter à une géométrie quelconque est présentée en annexe A.

2.5 Choix des paramètres

Parmi les paramètres fixés par l'utilisateur, on dénombre au final le potentiel ζ , la concentration, la viscosité sans dimension ν^{ad} , le diamètre du chenal noté Y , le nombre de noeuds n_y divisant la distance Y , et enfin le nombre de noeuds n_x fixant la longueur du chenal, le pas en espace dx étant déterminé par le rapport Y/n_y . Les variations avec ζ et la concentration sont les objets de l'étude scientifique. Reste à estimer comment fixer les paramètres ν^{ad} , n_x , n_y et Y , le premier étant déterminant pour le pas en temps, les trois autres pour le pas en espace.

2.5.1 Pas en temps

Nous avons vu précédemment qu'aucun réglage du pas en temps n'est nécessaire pour le calcul du potentiel. Le pas en temps du calcul de la vitesse est fixé par l'intermédiaire de

la viscosité sans dimension $\nu^{ad} = \frac{dt}{dx^2}\nu$. L'influence de ce paramètre est estimée en calculant l'erreur relative ΔE_v entre le maximum de vitesse du profil théorique et celui du profil simulé pour plusieurs valeurs de Y et n_y (voir figure 2.6a). On constate que plus ν^{ad} est grand, plus l'erreur est importante. Cette erreur semble se stabiliser à une valeur quasi-nulle pour $\nu^{ad} < 0.4$. Bien sûr, plus ν^{ad} est faible, plus le pas en temps l'est aussi, et plus le temps de calcul s'allonge.

2.5.2 Paramètres de l'espace

En premier lieu, le coefficient C_S doit être indépendant de la longueur du chenal. Le pas en espace étant fixé par le rapport Y/n_y , on fait varier le paramètre n_x en lui donnant les valeurs $n_x = \{5, 50, 100, 150, 200, 350, 500\}$. Pour un diamètre fixé à $Y = 5 \times 10^{-6}$ m discrétisé avec $n_y = 3937$, avec une viscosité ν^{ad} de 1, un potentiel ζ de -20 mV et une concentration de 10^{-4} mol.L $^{-1}$, on obtient une série de coefficients de moyenne $\langle C_S \rangle = -1.04 \times 10^{-5}$ V.Pa $^{-1}$ et d'écart type 1.85×10^{-10} .

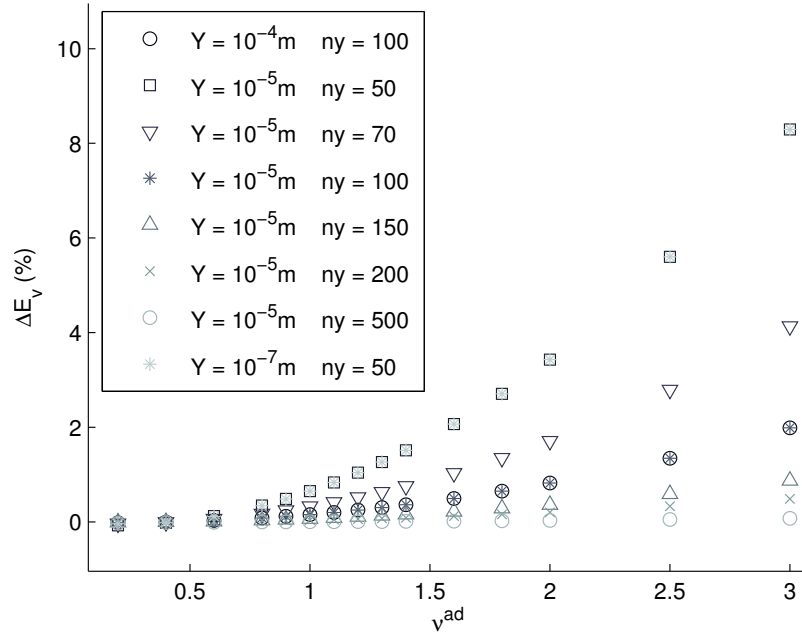
Cette évaluation peut également se faire en observant l'erreur relative associée au maximum de vitesse ΔE_v . Pour un diamètre $Y = 10^{-5}$ m discrétisé avec $n_y = \{50, 200, 500\}$ noeuds, et une viscosité $\nu^{ad} = \{0.6, 0.8, 1\}$, avec une longueur n_x comprise entre 2 et 300 noeuds, on observe une erreur relative dont l'écart type normalisé par la moyenne est inférieur à 10^{-2} .

On en déduit non seulement que le coefficient C_S est bien indépendant de la longueur du chenal, mais encore qu'on peut réduire la longueur du chenal jusqu'à la valeur minimale de 2 noeuds, ce qui ouvre une perspective intéressante pour réduire le temps de calcul. Pour une géométrie invariante par translation suivant l'écoulement (i.e. non rugueuse), il est possible de lancer les simulations sur une très faible distance de chenal, sans perdre en précision.

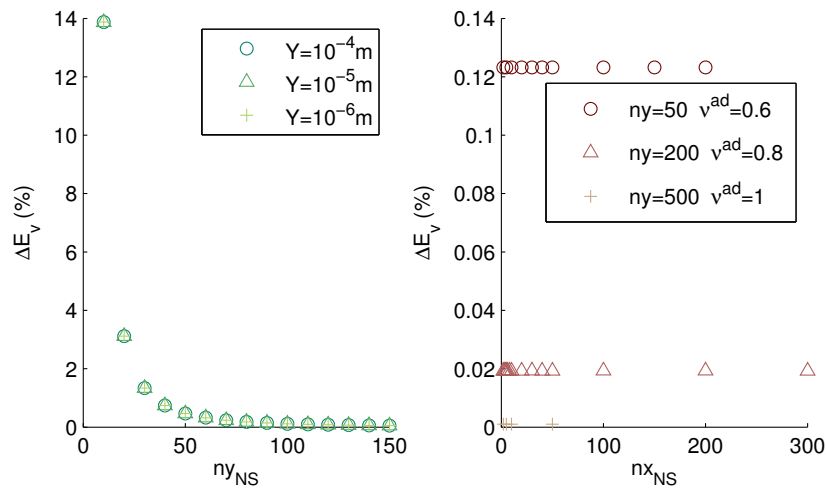
Si la longueur du chenal est dépourvue d'impact, il n'en est pas de même de son diamètre. Le voisinage de la paroi est la zone qui contribue le plus à la valeur du champ électrique, du fait du profil du potentiel, maximal à cet endroit, nul au centre du capillaire. Pour un diamètre Y suffisamment grand, cette région est écrasée par la moyenne spatiale, mais pour un diamètre faible, toute variation modifiera l'importance relative de la zone de potentiel non nul, et donc le résultat. Comme l'objectif est d'expliquer des déviations de mesures de C_S par rapport à l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski et que celle-ci suppose $d \ll Y$ (voir démonstration au chapitre précédent), on cherche à reproduire les mêmes hypothèses, et en particulier pour quelle valeur Y/d cette condition est remplie.

On teste d'abord la partie hydrique en calculant l'erreur relative ΔE_v pour différentes valeurs de n_y^{NS} et différentes valeurs de Y . On constate sur la figure 2.6b que les points sont superposables pour les trois valeurs de Y testées, montrant que ce n'est pas la valeur de dx^{NS} qui importe, mais la valeur de n_y^{NS} . En effet, lorsque Y augmente, le maximum de vitesse augmente aussi, si bien qu'on obtient chaque fois la même forme de courbe. Les calculs étant effectués sur des grilles séparées, la partie hydrique étant de loin la moins lourde, on peut sans problème utiliser des paramètres très rigoureux pour la résolution de la vitesse, en l'occurrence $n_y^{NS} = 250$ et $\nu^{ad} = 0.4$.

La courbe de potentiel se contractant et se dilatant au gré de la concentration, i.e. de la quantité d'ions dans le milieu, on va non seulement s'intéresser au rapport Y/d mais également au quotient d/dx caractérisant la discrétisation du profil, l'objectif étant une erreur sur le



(a) Influence du pas en temps



(b) Influence de la discrétisation

FIGURE 2.6 – Calibration des paramètres de la partie hydrique par calcul de l'erreur relative du maximum de vitesse par rapport au maximum théorique de la solution de Poiseuille (ΔE_v).

a) Influence du pas en temps par l'intermédiaire de la viscosité adimensionnelle pour plusieurs valeurs de Y et plusieurs valeurs de n_y^{NS} .

b) Influence de la discrétisation. A gauche : erreur relative pour une série de n_y^{NS} et plusieurs valeurs de Y , soit plusieurs dx , avec $n_x^{NS} = n_y^{NS}$ et $v^{ad} = 0.9$. A droite : erreur relative en fonction de n_x^{NS} pour plusieurs valeurs de n_y^{NS} et v^{ad} , Y étant fixé à $10^{-5}m$.

coefficient C_S inférieure à 3%.

La figure 2.7a montre l'évolution de l'erreur relative ΔE_{C_S} entre le C_S simulé et sa valeur théorique, en fonction du rapport d/dx pour plusieurs valeurs de Y/d , ζ étant fixé à -20 mV. Comme prévu, plus le rapport Y/d est faible, plus l'écart avec la valeur C_S calculée avec l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski est important. On constate que plus Y/d est grand, moins il est nécessaire que le rapport d/dx soit rigoureux, l'erreur devenant acceptable pour des valeurs de d/dx plus faibles. Réciproquement, la figure 2.7b illustre l'évolution de l'erreur sur C_S en fonction du rapport Y/d pour plusieurs valeurs de d/dx . Au vu de ces résultats, un d/dx de l'ordre de 60 permet d'obtenir une précision satisfaisante sans avoir à gérer un rapport Y/d trop important, ce rapport devant être au minimum de 120 pour garantir une erreur faible.

Ces tests ont été réalisés avec une valeur ζ fixée à -20 mV, mais il a été montré (Jackson and Leinov, 2012) que le critère Y/d dépend aussi de la densité de charge sur la surface du capillaire, donnée par ζ . La figure 2.8 illustre cet impact de ζ quant au choix des paramètres en espace. Sur la figure 2.8b, on observe que pour un Y/d suffisamment grand, l'erreur se stabilise à une valeur déterminée à la fois par d/dx et par ζ . On verra plus tard que pour un d/dx assez grand, cette différence résulte de l'utilisation de l'approximation de Debye-Hückel dans la démonstration de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, qui devient de plus en plus fautive à mesure que ζ augmente.

D'après la figure 2.8a, pour un rapport Y/d donné, plus le rapport d/dx est faible, plus l'erreur est influencée par la valeur de ζ . Plus ζ est fort, plus le potentiel décroît de façon abrupte depuis la paroi, et plus la précision est sensible au degré de discrétisation de la couche diffuse.

Avec les paramètres en espace fixés par $Y/d=120$ et $d/dx=60$, et en faisant varier ζ sur une très grande gamme comme on souhaite le faire dans l'étude, on constate sur la figure 2.8c que l'erreur fluctue entre 2.10% et 2.37%, pour une valeur $|\zeta|$ augmentant jusqu'à 140 mV. On peut donc considérer que ces critères restent rigoureux même à très fort ζ , sans introduire de biais dans les variations de C_S .

Il est à noter que c'est en particulier la nécessité de maintenir le Y/d au dessus d'une valeur minimum qui constitue un obstacle technique et génère une augmentation du temps de calcul, notamment aux concentrations faibles. En effet, la longueur d varie d'un facteur 10 lorsque la conductivité est augmentée de deux décades. Notre étude visant à balayer des conductivités sur 6 ordres de grandeur, on étudiera la variation de C_S soit en fixant le diamètre Y sur une plage de conductivité réduite, soit en fixant le rapport Y/d . Dans ce dernier cas, avec une valeur Y/d de 120 et un d/dx de 60, on obtient un n_y^P de 7200 qui justifie complètement la séparation des grilles hydrique et électrique.

2.6 Résultats

2.6.1 Axes de recherche

L'objectif de l'étude en conditions monophasiques est d'expliquer les déviations de C_S observées aux salinités extrêmes. Les simulations sont réalisées dans un capillaire de rayon R . Cette section présente le cheminement qui a mené aux conclusions de l'étude. Le lecteur non intéressé par ce cheminement pourra se rendre directement en section 2.6.2.

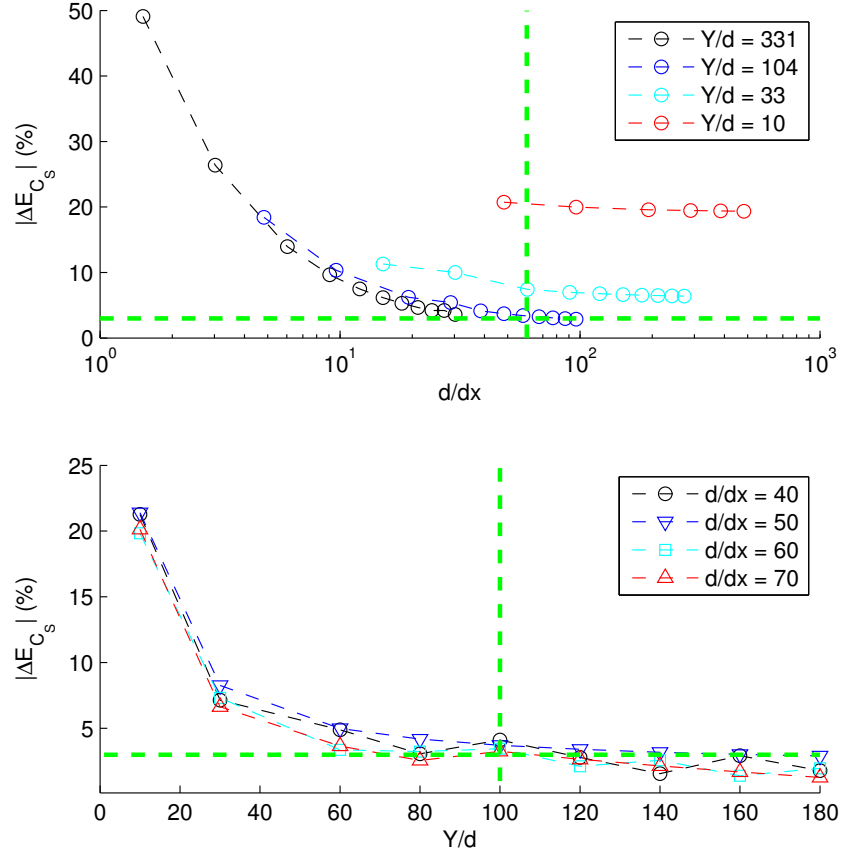


FIGURE 2.7 – Tests des paramètres en espace de la partie électrique par calcul de l’erreur relative ΔE_{C_S} de C_S par rapport à sa valeur théorique (Helmholtz-Smoluchowski). Les grilles sont séparées, les paramètres de la partie hydrique étant fixés à $\nu^{ad}=0.4$, $n_x^{NS}=2$ et $n_y^{NS}=250$. Le marqueur vert horizontal indique la barre des 3% d’erreur.

En haut : erreur relative en fonction du rapport d/dx , i.e. en fonction de la discrétisation, pour plusieurs Y/d , i.e. plusieurs importances relatives de la couche diffuse par rapport au diamètre du canal. Les paramètres sont $Y=10^{-5}$ m pour $Y/d=331$ et $Y/d=104$, $Y=10^{-6}$ m pour $Y/d=33$ et $Y/d=10$, $C=10^{-5}$ mol/L pour $Y/d=104$ et $Y/d=10$, $C=10^{-4}$ mol/L pour $Y/d=331$ et $Y/d=30$. On fait varier d/dx en testant plusieurs valeurs de n_y^P comprises entre 250 et 10000. Le marqueur vert vertical indique $d/dx=60$.

En bas : erreur relative en fonction du rapport Y/d pour plusieurs valeurs de d/dx . La concentration est fixée à 10^{-3} mol/L, soit $d=9.64 \times 10^{-9}$ m. La valeur de Y est déterminée à l’aide de d et du rapport Y/d , les valeurs n_y^P sont déterminées à l’aide des rapports d/dx propres à chaque courbe. Le marqueur vert vertical indique $Y/d=100$.

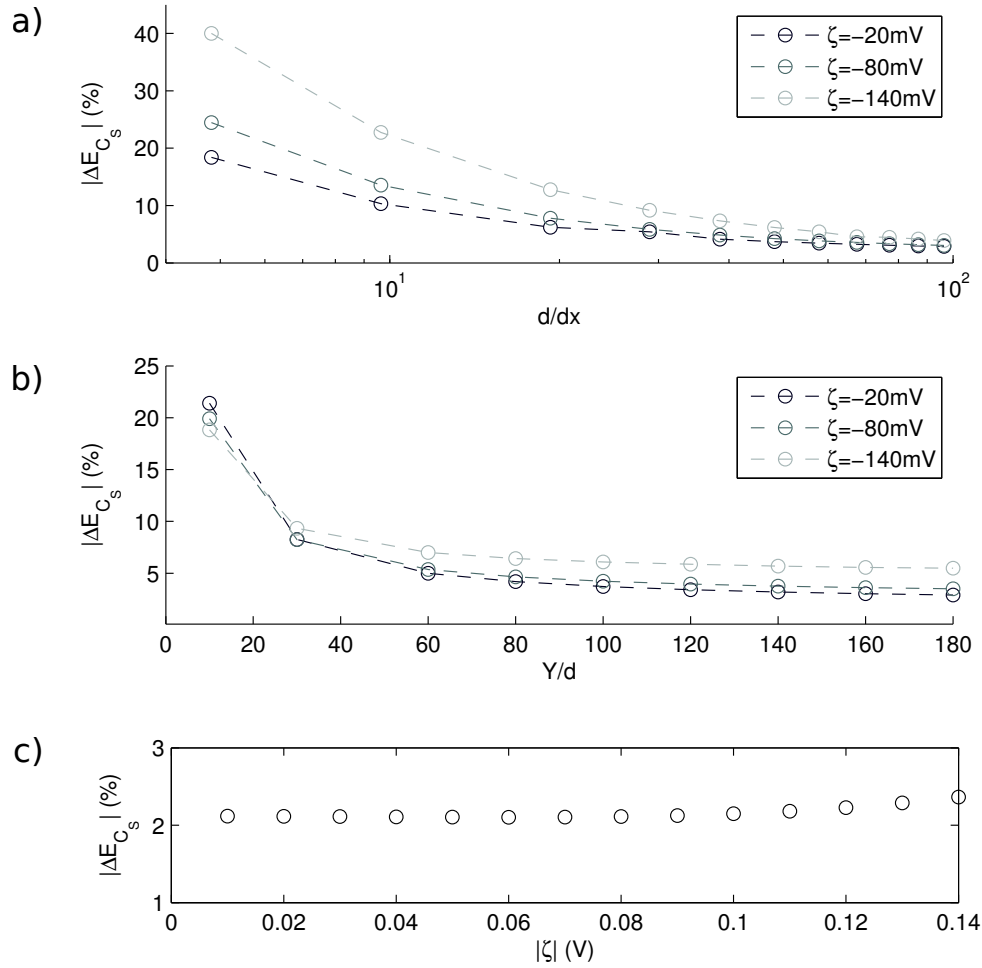


FIGURE 2.8 – Influence de la valeur de ζ sur la précision du calcul. a) Erreur sur C_s en fonction de d/dx pour différentes valeurs de ζ . Le rapport Y/d est fixé à 104 ($Y=10^{-5}$ m et $C=10^{-5}$ mol/L). b) Erreur sur C_s en fonction de Y/d pour différentes valeurs de ζ . La concentration est fixée à 10^{-3} mol/L et le nombre de noeuds est adapté de façon à maintenir un rapport d/dx de 50. c) Erreur sur C_s en fonction de ζ , pour une concentration de 10^{-3} mol/L et des paramètres en espace fixés par $Y/d=120$ et $d/dx=60$.

Géométrie du milieu

Les résultats produits par l'algorithme 2-D sont comparés à un calcul analytique d'intégration du champ électrique dans une géométrie axisymétrique 3-D (figure 2.9, trait noir). Ce calcul, dont le détail est donné dans l'article Fiorentino et al. (2016), permet de contrôler que l'approche Lattice Boltzmann 2-D est apte à modéliser correctement le couplage électrocinétique. Les simulations sont réalisées à rayon constant pour plusieurs valeurs de conductivité, et représentent différents rapports Y/d allant ici de 0.1 à 50. Le bon accord entre les simulations et le calcul analytique valide la méthode.

Cette solution est également comparée à l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, tracée avec un potentiel ζ de -20 mV (trait gris). L'équation d'Helmholtz-Smoluchowski repose sur l'hypothèse que la couche diffuse est d'épaisseur négligeable devant le diamètre du chenal, et les tests de calibration ont montré que l'erreur entre le C_S simulé et le C_S calculé avec l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski est acceptable quand le rapport Y/d est supérieur à 120. La visualisation du profil de potentiel produit par les simulations permet de comprendre ce qui se passe quand la condition de grand rapport Y/d n'est plus respectée. Les simulations des points A, B et C montrent que plus les parois sont rapprochées, plus il devient difficile pour le potentiel de s'annuler jusqu'à la valeur nulle. Les couches diffuses ne peuvent pas se former sur toute leur épaisseur, ce qui "retire" une portion de champ électrique par rapport au calcul d'Helmholtz-Smoluchowski, et entraîne une valeur de C_S plus faible. A très faible $2R/d$, le potentiel garde la valeur ζ dans tout l'espace, ce qui revient à dire que le coefficient C_S tend vers une valeur plateau constante quand le diamètre du capillaire diminue. Cette configuration de plateau, où la couche diffuse occupe tout le milieu, est utilisée pour certains types de réseaux poreux dont les conduits sont très petits, tels que les mudstones et les argilites.

Hypothèses de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski

L'une des hypothèses utilisées pour la démonstration de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski est que les parois du capillaire doivent être lisses, or on sait que la plupart des matériaux géologiques présentent une texture rugueuse. L'épaisseur de la couche diffuse étant très fine, elle peut être de l'ordre de grandeur de la rugosité de la surface. Une possibilité de recherche consiste à modéliser une surface irrégulière de propriété auto-affine, de déterminer si cette surface non régulière a un impact sur C_S , et enfin de voir si cet impact dépend de la concentration de l'électrolyte.

La difficulté de la modélisation de tels systèmes réside dans la taille des matrices utilisées, et du temps de calcul important qu'elles induisent. La géométrie considérée est présentée en figure 2.10b : pour modéliser une portion de surface rugueuse représentative, il n'est pas possible de se ramener au cas $n_x^{NS}=2$ utilisé pour les parois lisses. Les coefficients C_S sont calculés en adaptant le rayon du capillaire de façon à garder un rapport $2R/d$ de 120. La dimension de la matrice est alors de 200x250 pour le calcul de la vitesse, et 5755x7200 pour le calcul du potentiel. Le temps de convergence moyen pour ces simulations est compris entre deux et trois jours, parallélisé sur 16 coeurs. En fin de convergence, la résolution du potentiel peut montrer des oscillations au niveau des anfractuosités. Ces oscillations sont d'autant plus marquées que la chaoticité de la surface est forte.

La figure 2.10a montre les coefficients C_S calculés avec une aspérité h d'épaisseur maximale 8% de R . Les résultats montrent un écart par rapport à l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski globalement identique, quelle que soit la valeur de la conductivité, ce qui n'est pas surprenant

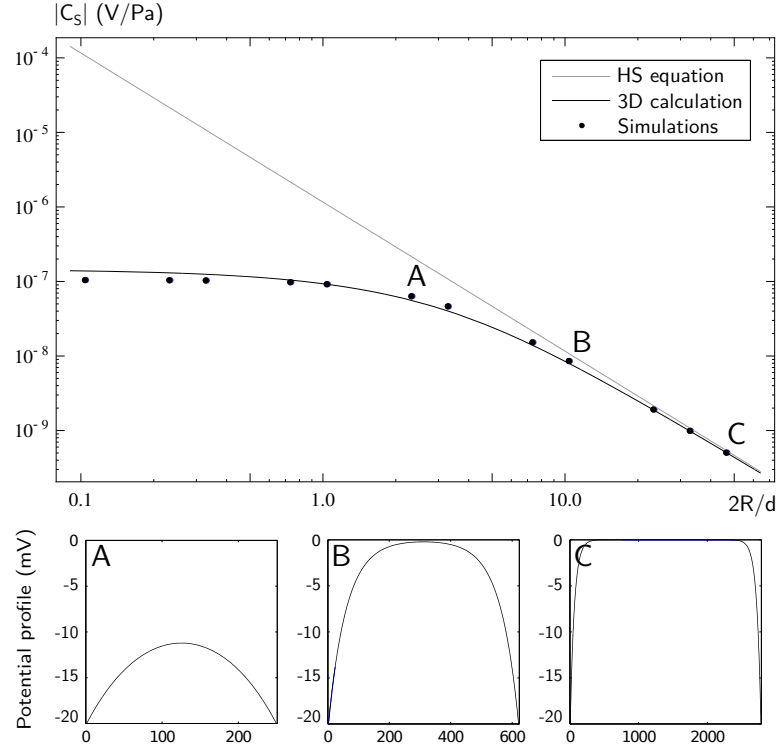


FIGURE 2.9 – C_S en fonction du rapport $2R/d$, où R est le rayon du capillaire. Les simulations sont réalisées avec $\zeta = -20$ mV et $2R = 10^{-8}$ m pour plusieurs concentrations. La droite noire représente le calcul analytique, la droite grise l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski. Sous le graphe, sont représentés les potentiels électriques correspondant aux rapports $2R/d=2$ (simulation A), $2R/d=10$ (simulation B) et $2R/d=46$ (simulation C).

car la même géométrie de surface (figure 2.10b, partie haute) est utilisée pour toutes les simulations. Chaque simulation de la figure 2.10a représente des systèmes de tailles différentes, ajustées proportionnellement à d . En conséquence, si l'on note h l'épaisseur maximale de l'aspérité, le rapport h/d est conservé sur toute la gamme de salinité.

En testant une géométrie plus chaotique, le rapport h/d augmente et l'écart à l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski se creuse. On en déduit que pour une aspérité d'épaisseur h fixée, plus d est petit (i.e. plus la concentration est forte), plus C_S descend en dessous de la valeur donnée par Helmholtz-Smoluchowski. Pour que cet effet soit observable dans un milieu réel, il faut que l'aspérité h soit suffisamment grande, et qu'il ne soit pas dominé par d'autres effets de la géométrie poreuse.

Un autre élément sur lequel repose l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski est l'utilisation de l'approximation de Debye-Hückel, qui n'est strictement valable que pour un potentiel inférieur à 25 mV en valeur absolue. L'erreur introduite par cette approximation est quantifiée dans l'article Fiorentino et al. (2016), qui montre qu'elle est indépendante de la concentration dans une géométrie de capillaire lisse.

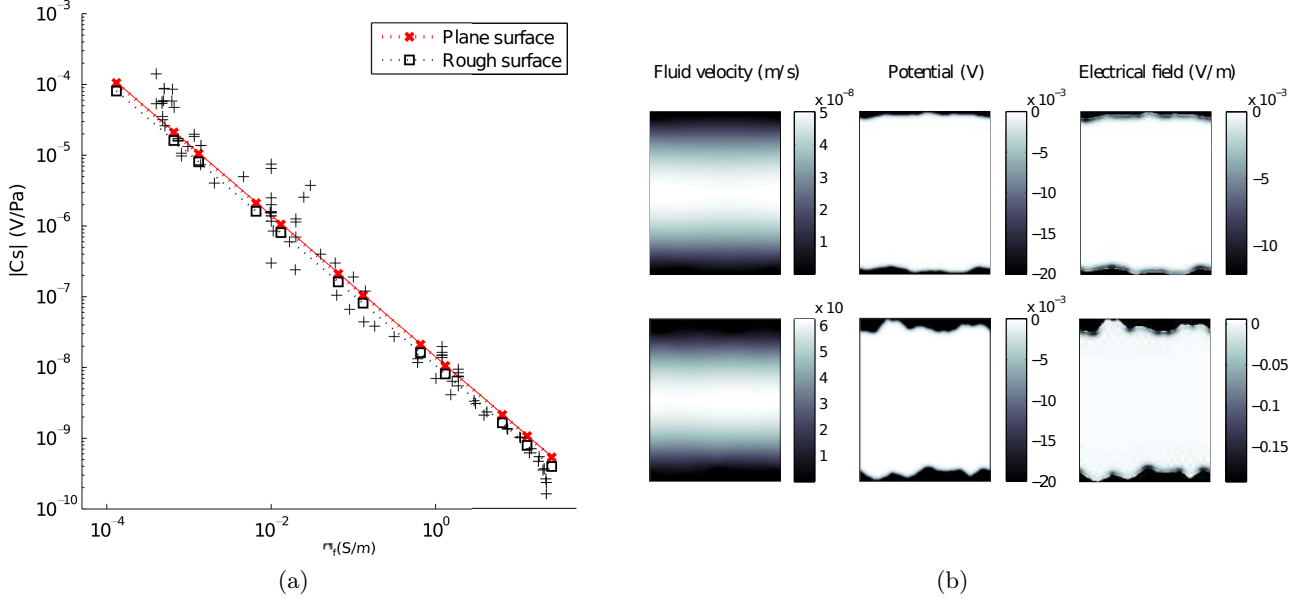


FIGURE 2.10 – a) Coefficients C_S simulés avec une surface plane et une surface rugueuse pour $\zeta = -20$ mV, $2R/d = 120$ et $h/d = 4.8$, h étant l'épaisseur de l'aspérité. Les symboles '+' représentent les données expérimentales.

b) Norme de la vitesse, potentiel et champ électrique pour $h/d = 4.8$ (haut) et $h/d = 9.6$ (bas).

Conductivité locale

La conductivité du fluide est traditionnellement exprimée à l'aide de l'Eq. (1.11), qui dépend de la concentration de la solution en l'absence de potentiel électrique, notée C^∞ . Cette conductivité est celle de l'électrolyte lorsque celui-ci est hors de la roche, ou dans la roche au centre du capillaire si les parois sont suffisamment espacées pour que le potentiel ait la place de décroître depuis les parois (grand $2R/d$). Cette conductivité devient fautive aux abords de la paroi du minéral, où le potentiel est non nul, et où les concentrations diffèrent beaucoup de la valeur C^∞ . La quantité d'ions négatifs s'annule et la quantité d'ions positifs augmente de façon à écranter le potentiel ζ de l'interface eau-roche et garantir l'électroneutralité locale.

On propose ici de calculer le champ électrique local en utilisant non pas l'Eq. (1.11) pour la conductivité, mais une valeur locale définie par

$$\sigma_f^{loc}(\chi) = \sum_i (ez_i)^2 b_i C_i(\psi(\chi)). \quad (2.27)$$

Cette conductivité locale est une piste possible pour générer des déviations en raison de la dépendance de la concentration par rapport au potentiel, susceptible de générer des non-linéarités lorsqu'il excède 25 mV en valeur absolue. A fortiori, cette éventuelle déviation peut être renforcée lorsque le rapport $2R/d$ devient faible, puisque dans ce cas la portion de potentiel nul n'est plus dominante, et la zone où le potentiel dévie de la solution de Debye-Hückel est en proportion accrue.

La figure 2.11 montre les coefficients C_S simulés avec une conductivité locale (symboles 'o'). Ces coefficients sont plus bas que la prédiction donnée par l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, reproduite par les simulations avec conductivité non locale (symboles 'x').

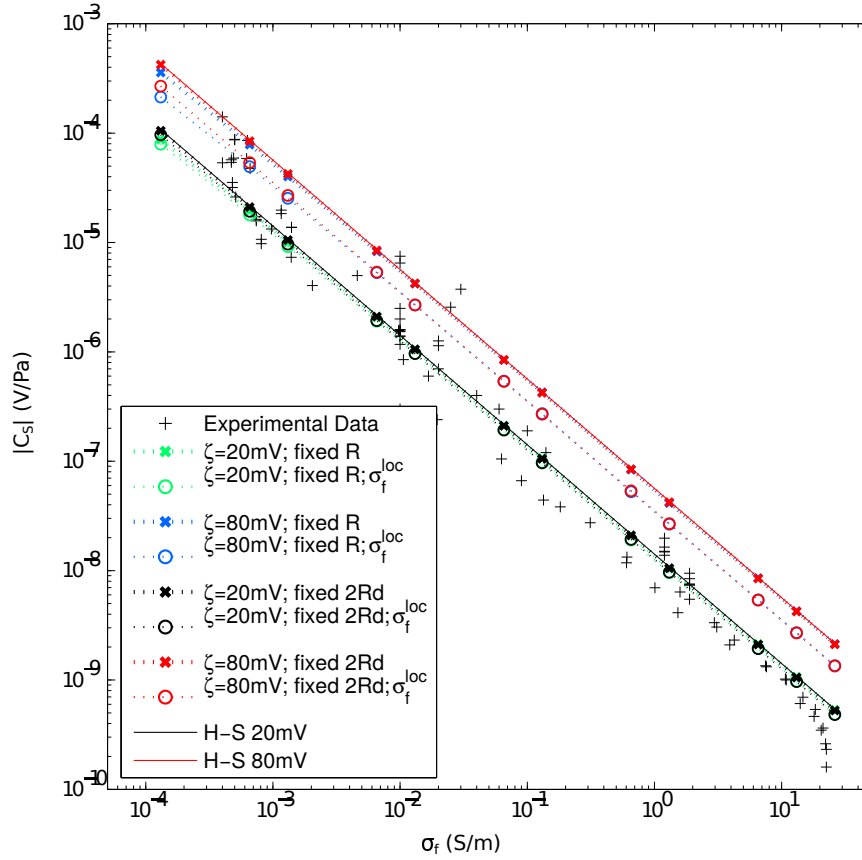


FIGURE 2.11 – Coefficients C_S tracés en fonction de la conductivité σ_f^∞ . Comparaison entre l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, et les simulations avec conductivité locale et non locale.

Lorsque le rayon est adapté de façon à garder un rapport $2R/d$ constant, cet écart est indépendant de la salinité. Il est plus fort pour $\zeta = -20$ mV (10.5%) que pour $\zeta = -80$ mV (37.8%). Lorsque le rayon R garde une valeur constante, on observe que l'écart augmente à mesure que la concentration diminue. En effet, pour la plus faible salinité testée, le rapport $2R/d$ tombe à 10, et les couches diffuses des parois opposées commencent à interagir. La diminution est comparable pour les deux valeurs de ζ testées, ce qui montre qu'elle reflète simplement l'effet géométrique décrit en début de section.

Il est possible de tracer ces simulations non pas en fonction de la conductivité σ_f^∞ de l'électrolyte, mais en fonction de la moyenne spatiale de la conductivité locale $\langle \sigma_f^{loc}(\chi) \rangle$. Dans le cas $2R/d=120$, le profil du potentiel étant systématiquement le même, la moyenne spatiale de la conductivité reste la même, quelle que soit la valeur σ_f^∞ donnée en paramètre d'entrée. Ce tracé entraîne un décalage horizontal des points vers les hautes salinités puisque la conductivité près des parois, prise en compte dans cette moyenne, est plus importante que la conductivité au centre du chenal. Ce décalage est plus important avec $\zeta = -20$ mV qu'avec $\zeta = -80$ mV. Lorsque le rayon garde une valeur fixe, le profil de potentiel à l'intérieur du chenal varie avec la salinité. La couche diffuse occupe proportionnellement plus de place à faible qu'à forte salinité. Dans ce cas, la moyenne spatiale de la conductivité n'est pas la même selon la valeur σ_f^∞ donnée en paramètre d'entrée. Plus la salinité est faible, plus les couches diffuses

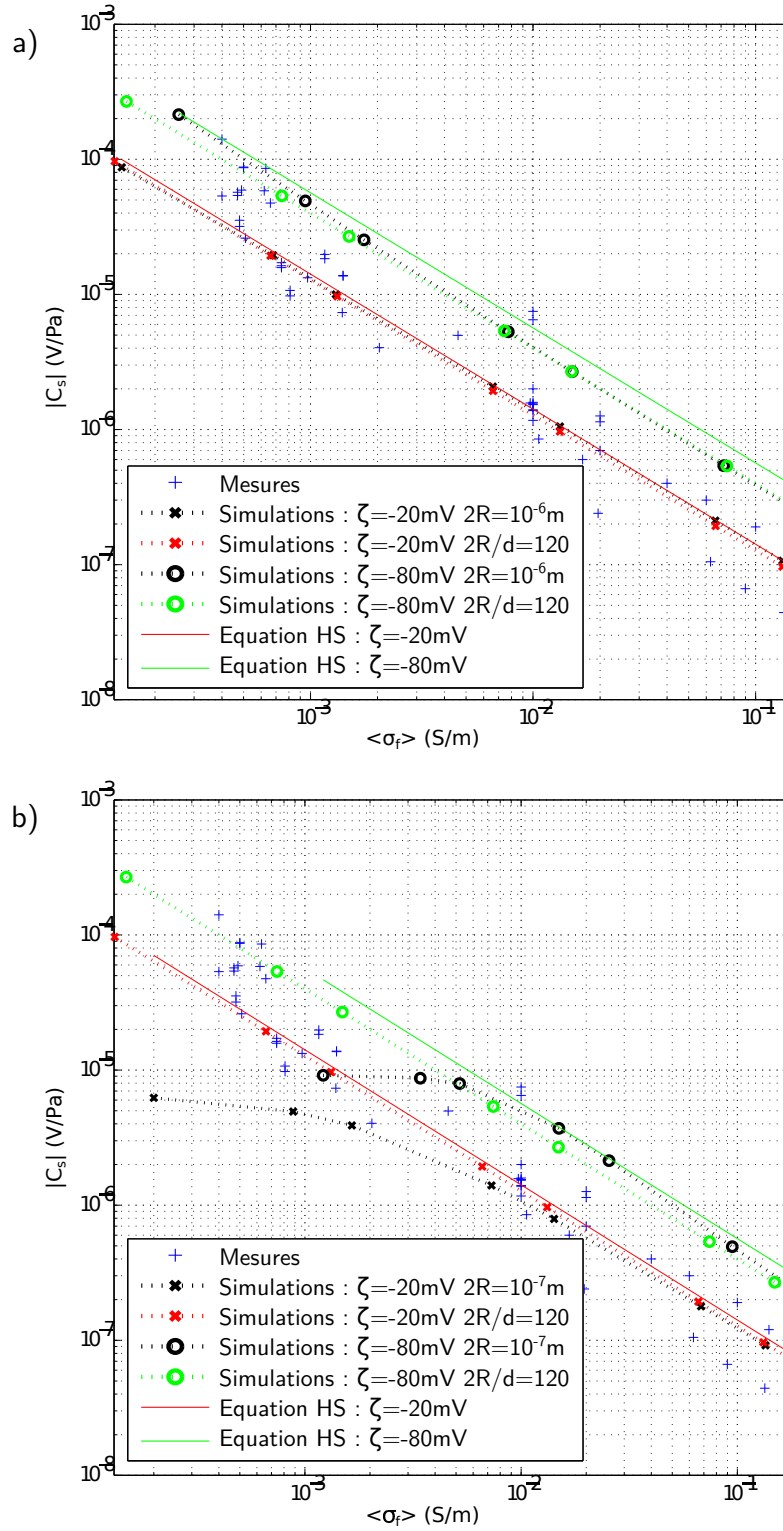


FIGURE 2.12 – Coefficients C_s tracés en fonction de la moyenne spatiale de la conductivité locale. Comparaison entre l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, et les simulations avec conductivité locale. Les symboles couleur représentent le cas $2R/d=120$, les symboles noirs représentent le cas où R est fixé tel que : a) $2R = 10^{-6}$ m, b) $2R = 10^{-7}$ m.

occupent une place importante, plus la densité de charge positive est globalement forte, et plus la moyenne de la conductivité locale est forte. Le décalage horizontal est donc plus important aux faibles salinités. On peut voir sur la figure 2.12a que ce décalage croissant entraîne une légère remontée (apparente) du coefficient C_S , à faible concentration. Comme dans le cas $2R/d$ fixe, ce décalage est plus important quand le potentiel ζ est fort, et la remontée est plus marquée pour $\zeta = -80$ mV que pour $\zeta = -20$ mV. Lorsque le rayon est petit (figure 2.12b), l'effet géométrique dû au faible rapport $2R/d$ est trop fort pour que cette remontée puisse être observable. La courbe $\zeta = -80$ mV initie une légère remontée aux alentours de 0.01 S/m puis rejoint la valeur plateau imposée par R .

Il faut insister sur le fait que cette remontée de C_S n'a **aucun sens physique** et ne permet pas d'expliquer les déviations observées expérimentalement et qui sont l'objet de cette étude. Cette remontée découle du fait que les coefficients C_S sont ici tracés en fonction de la moyenne spatiale de la conductivité locale, qui n'est pas la valeur de conductivité à laquelle on accède expérimentalement. Ces figures apportent toutefois une information intéressante : la conductivité locale, même si elle ne peut expliquer les déviations observées expérimentalement, a une influence non négligeable sur la valeur de C_S . Cette influence dépend de la valeur de ζ et de la dimension du capillaire.

Hautes concentrations

a) Comportements spéciaux à haute salinité La formule classiquement utilisée pour le calcul du potentiel ζ est l'Eq. (1.30). Cette loi a été déterminée par un fit de mesures empiriques à moyennes et faibles concentrations. Les mesures de coefficients C_S effectuées ultérieurement par Jaafar et al. (2009) ont révélé que cette loi ne permettait pas de modéliser correctement les valeurs de C_S à haute salinité, aucun changement du signe de C_S n'ayant été enregistré au delà de $C = 10^{-\frac{a}{b}} \sim 0.3$ mol/L. En figure 2.13a, une loi (courbe noir) reliant le potentiel ζ à la concentration est calculée en imposant à ζ de s'annuler à 6.1 mol/L, la limite de solubilité du sel :

$$\zeta = a(\log(C) - \log(6.1)) \quad (2.28)$$

où $a = 7.74$ est déterminé par régression sur les données en noir. D'autres types de calibration avec plus de paramètres et sur des intervalles différents ont été testés.

Soit g la fonction reliant la conductivité σ_f^∞ à la concentration C^∞ à haute salinité. La figure 2.13b montre le coefficient C_S simulé avec un C^∞ déduit de σ_f^∞ avec g^{-1} . Le champ électrique est calculé avec une conductivité non locale, égale à la conductivité donnée en abscisse. Les points bleus représentent les simulations réalisées avec $\zeta = -20$ mV, et les points rouges les simulations réalisées avec le ζ donné par l'Eq. (2.28). Le ζ constant donne une droite, tandis que le ζ décroissant avec la concentration plonge fortement sous les mesures expérimentales.

Une autre visualisation apparaît dans l'encart de la figure 2.13b, où cette fois le coefficient C_S est tracé en fonction de la valeur mesurée C^∞ . La courbe bleue correspond au ζ donné par l'Eq. (2.28). Elle présente cette fois une attitude rectiligne. Les courbes verte et rose, correspondent au cas $\zeta = -20$ mV calculé respectivement avec une conductivité locale et une conductivité non locale.

Ces deux manières de tracer le coefficient C_S montrent qu'il est capital, à haute salinité, d'exprimer C_S en fonction de la concentration. La relation entre σ_f^∞ et C^∞ n'étant plus linéaire, le tracé en fonction de σ_f^∞ entraîne une contraction horizontale de la courbe, qui

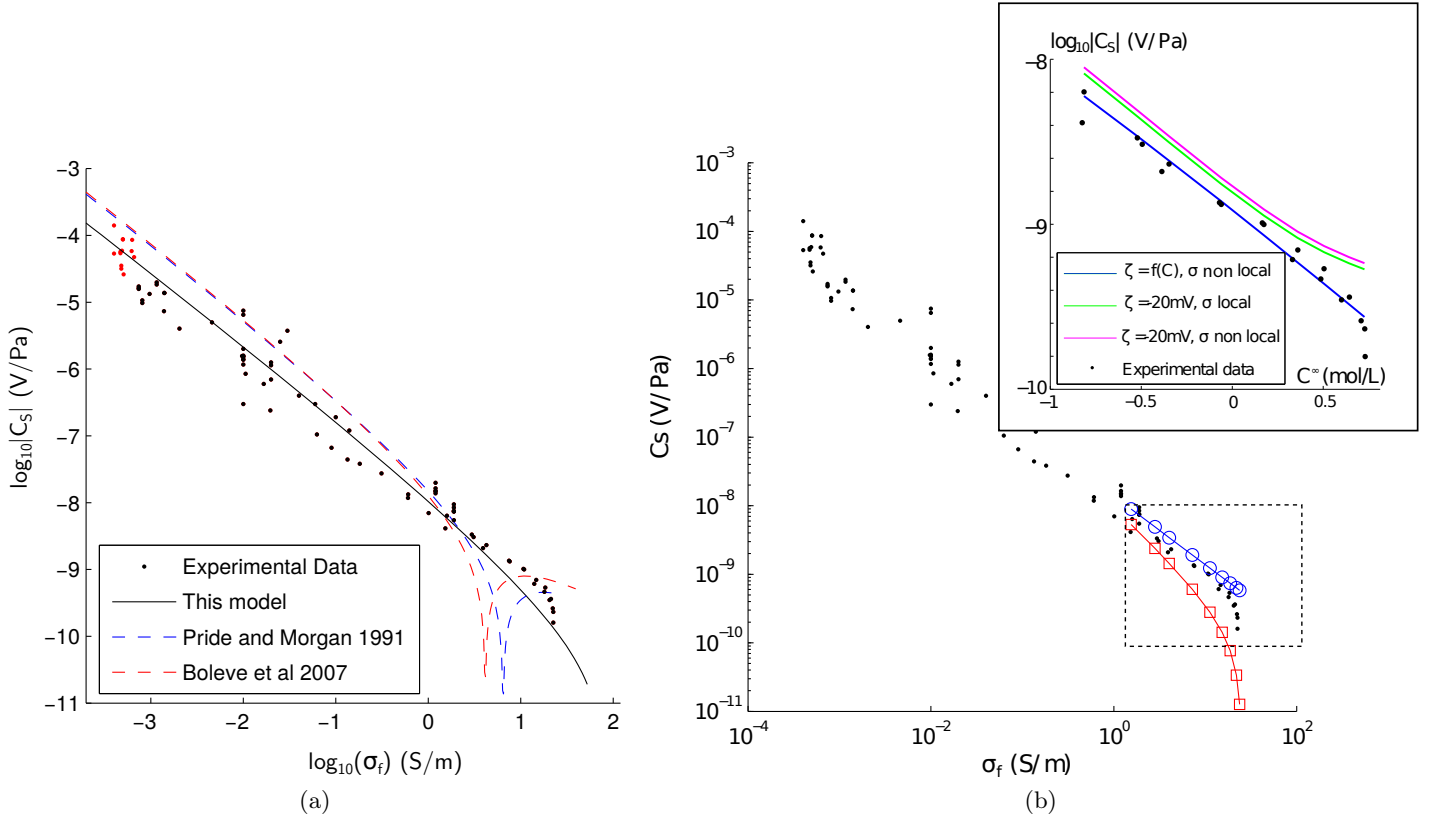


FIGURE 2.13 – a) Modèles de potentiel ζ . En bleu le modèle de Pride and Morgan (1991) $\zeta = 8 + 26 \log C$. En rouge le modèle de Boleve et al. (2007) $\zeta = 14.6 + 29.1 \log C$. Ces modèles s'annulent à une concentration ~ 0.5 mol/L pour l'un et ~ 0.3 mol/L pour l'autre. En noir l'Eq. (2.28) calibrée sur les données figurées en noir.

b) Coefficient C_S en fonction de la conductivité, simulé avec $\zeta = -20$ mV (bleu) et la loi ζ déterminée sur le graphe (a) (rouge). L'encart présente le coefficient C_S en fonction de la concentration, simulé avec la loi ζ déterminée sur le graphe (a) (trait bleu), $\zeta = -20$ mV (trait rose), et $\zeta = -20$ mV avec une conductivité locale (trait vert).

masque le comportement réel du coefficient C_S . Tracé en fonction de C^∞ , C_S calculé avec une ζ constant n'est plus rectiligne, mais remonte aux salinités extrêmes. Dans cette gamme de salinité, l'interprétation du coefficient C_S tracé en fonction de la conductivité peut mener à des conclusions erronées, si elle n'est pas accompagnée d'une comparaison de ce type.

b) Conductivité locale La conductivité locale peut être quantifiée en déduisant de la simulation la valeur σ^* qu'il serait nécessaire d'injecter dans l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski pour retrouver la valeur de coefficient C_S simulé :

$$\sigma^* = \frac{C_S^\infty}{C_S^{sim}} \sigma_f^\infty \quad (2.29)$$

où C_S^∞ est le coefficient calculé avec l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski et la conductivité σ_f^∞ et où C_S^{sim} est le coefficient simulé avec conductivité locale. Une solution analytique de cette conductivité σ^* est donnée dans l'article présenté en section suivante.

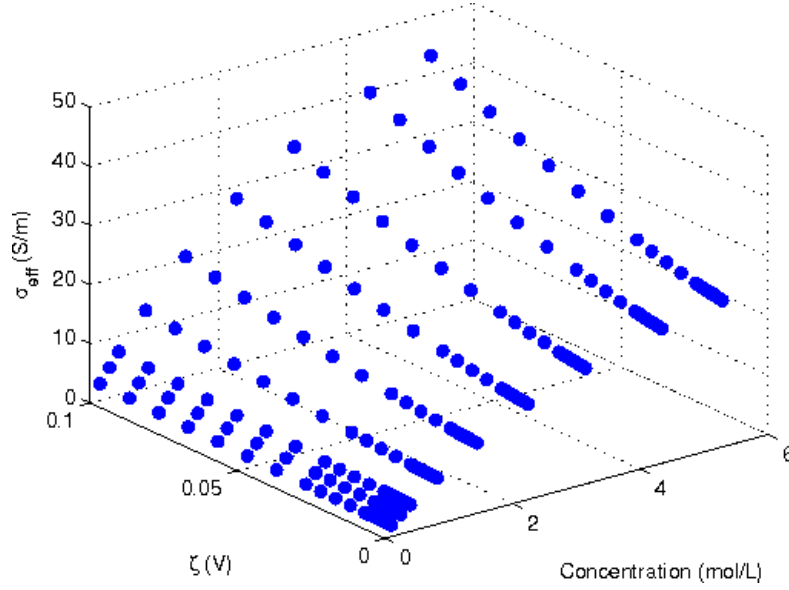


FIGURE 2.14 – Conductivité effective à haute concentration calculée avec l'Eq. (2.29). Les paramètres testés sont $\zeta = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100\}$ mV et $C^\infty = \{0.153, 0.301, 0.449, 0.868, 1.49, 2.29, 3.19, 4.38, 5.33\}$ mol/L, soit 189 simulations.

En lançant des simulations pour plusieurs valeurs de concentration et plusieurs valeurs de ζ , il est possible d'interpoler une loi reliant σ^* , C^∞ et ζ . Cette loi, également présentée dans l'article, n'est valable que pour $C^\infty < 0.1$ mol/L. Elle ne s'applique pas à haute salinité car ne tient pas compte du changement de comportement de la conductivité illustré au point précédent. Pour calculer une loi de conductivité locale valable à $C^\infty > 0.1$ mol/L, il faut réaliser des simulations spécifiquement dans cette gamme de salinité. Pour ce faire, plusieurs méthodes de calcul de la conductivité locale sont possibles selon comme on interprète le changement de variation de la conductivité. On peut l'interpréter comme provenant d'une modification de la mobilité des ions. Dans ce cas, il faut exprimer la conductivité locale suivant l'Eq. (2.27) avec comme mobilités :

$$b_{Na} = \frac{b_{Na} + b_{Cl}}{1 + \frac{R_{Na}}{R_{Cl}}} = \frac{\sigma_f^\infty}{C^\infty \left(1 + \frac{R_{Na}}{R_{Cl}}\right)} \quad (2.30)$$

$$b_{Cl} = \frac{b_{Na} + b_{Cl}}{1 + \frac{R_{Cl}}{R_{Na}}} = \frac{\sigma_f^\infty}{C^\infty \left(1 + \frac{R_{Cl}}{R_{Na}}\right)} \quad (2.31)$$

où R_{Na} et R_{Cl} sont les rayons ioniques des espèces. Avec cette expression, le comportement non linéaire de la conductivité est introduit grâce au rapport $\frac{\sigma_f^\infty}{C^\infty}$, et la conduction est répartie entre les ions Na^+ et Cl^- avec des poids qui dépendent de leur rayon ionique. C'est ainsi qu'est calculé le coefficient C_S avec conductivité locale de la figure 2.13b (encart, courbe verte).

En procédant de cette façon, il est possible d'obtenir un σ^* représentatif des hautes salinités. La figure 2.14 montre les σ^* obtenus pour une concentration comprise entre 0.1 et 6 mol/L, sans tenir compte des variations de permittivité et viscosité. Cette figure regroupe 189 résultats de simulations. Il serait possible, avec les méthodes appropriées, d'interpoler ces

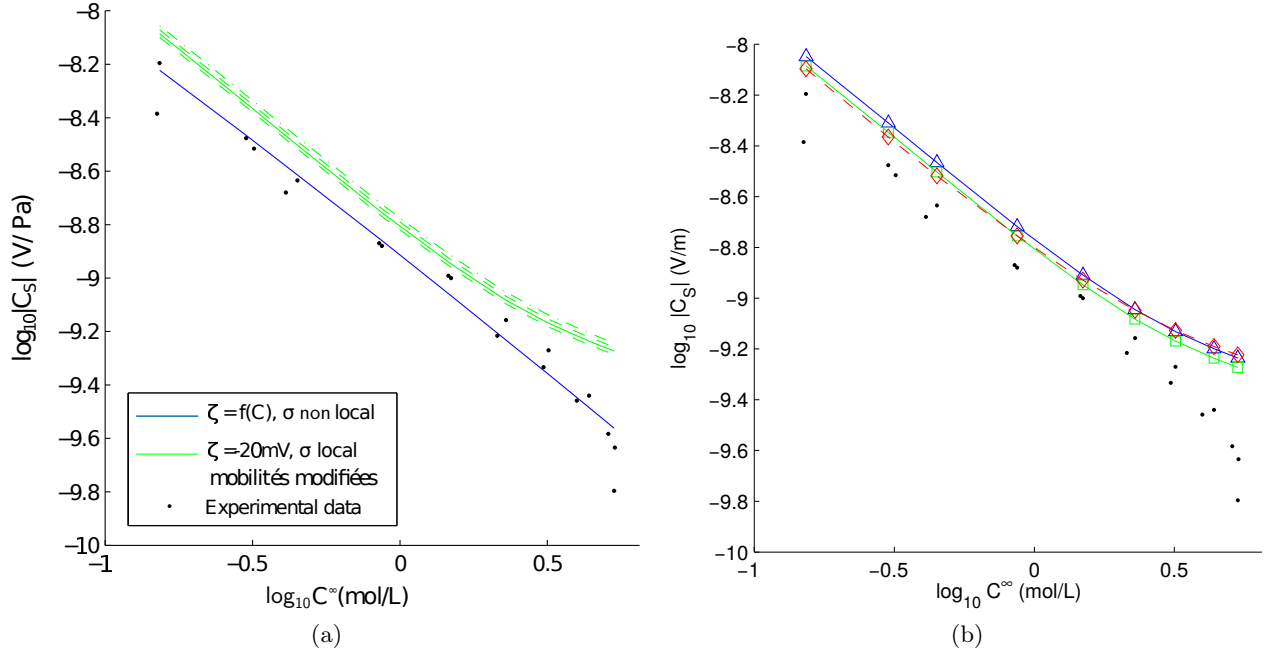


FIGURE 2.15 – Coefficient C_S en fonction de la concentration. a) En bleu, C_S simulé avec le ζ donné par l'Eq. (2.28) et une conductivité non locale. En trait plein vert, C_S simulé avec $\zeta = -20$ mV et une conductivité locale donnée par les mobilités des Eqs. (2.30) et (2.31). En trait pointillé, le coefficient C_S simulé en faisant varier les poids de Na et Cl avec $\alpha = \{-0.2, -0.1, 0.1\}$ pour b_{Na} et $\alpha = \{0.2, 0.1, -0.1\}$ pour b_{Cl} . b) Les courbes bleue et verte sont identiques au graphe (a). La courbe rouge est le C_S simulé avec conductivité locale sans faire d'hypothèse sur la mobilité des ions (voir Eq. 2.32).

points de façon à déterminer une loi de conductivité locale valable à haute concentration.

Le coefficient C_S calculé avec cette conductivité locale est représenté en trait plein vert sur la figure 2.15a. D'autres essais réalisés en faisant varier la répartition du rapport $\frac{\sigma_f^\infty}{C^\infty}$ en rajoutant un terme $\alpha(b_{Na} + b_{Cl})$ à droite des Eqs. (2.30) et (2.31), où $\alpha = \{-0.2, -0.1, 0.1\}$ pour b_{Na} et $\alpha = \{0.2, 0.1, -0.1\}$ pour b_{Cl} , apparaissent en pointillés sur la figure 2.15a. On constate que le fait de donner plus de poids à l'un des ions ne fait qu'induire une translation verticale.

Si l'on ne souhaite pas faire d'hypothèse sur les mobilités, on peut tout simplement calculer la conductivité locale avec

$$\sigma_f(\chi) = \frac{R_{Cl}}{R_{Na} + R_{Cl}} g(C_{Na}(\chi)) + \frac{R_{Na}}{R_{Na} + R_{Cl}} g(C_{Cl}(\chi)). \quad (2.32)$$

où g est la fonction qui relie la conductivité σ_f^∞ à la concentration C^∞ . Un test avec $\zeta = -20$ mV est représenté en rouge sur la figure 2.15b. D'autres essais ont été réalisés avec des poids dépendant de la concentration, un potentiel ζ qui décroît avec la concentration suivant l'Eq. (2.28), ou qui augmente légèrement à haute salinité. Cette dernière attitude semble en effet se dessiner sur la figure 3c de Jaafar et al. (2009).

Les pistes évoquées tout au long de cette section permettent bien de générer des déviations par rapport à l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, mais ces déviations vont dans le sens

contraire de celles que l'on souhaite expliquer. La conductivité et le potentiel ζ ayant été examinés de manière approfondie sans succès, on envisage les autres paramètres qui constituent l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski. Après avoir présenté le principe de l'algorithme et les éléments nécessaires à son fonctionnement, l'article introduit ci-après illustre comment la permittivité et la viscosité impactent significativement le domaine des hautes salinités. A basse salinité, on tentera d'expliquer la remontée du coefficient C_S en se tournant vers les analyses chimiques des eaux ayant permis de réaliser ces mesures.

2.6.2 Article *Lattice Boltzmann modelling of streaming potentials : variations with salinity in monophasic conditions*¹

Les résultats de cet article s'articulent autour des quatre paramètres constituant l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, qui sont la permittivité, la viscosité, la conductivité de l'électrolyte et le potentiel ζ .

On se concentre d'abord sur les variations de permittivité et viscosité avec la concentration. Alors que ces deux grandeurs sont parfois prises comme constantes, on observe que leur dépendance vis-à-vis de la salinité a des conséquences notables sur le calcul du coefficient C_S . On s'intéresse également à l'impact des variations locales de ces deux grandeurs, dont les valeurs changent suivant la distance par rapport au plan de cisaillement et du potentiel ressenti localement.

Comme présenté au chapitre précédent, la démonstration de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski est basée sur l'utilisation de l'approximation de Debye-Hückel, qui n'est rigoureusement applicable que pour un potentiel inférieur à 25 mV en valeur absolue. Si la valeur de ζ est supérieure à cette limite, le potentiel au voisinage de la paroi rocheuse doit s'écarter de la solution donnée par l'Eq. (1.8) jusqu'à ce qu'il passe sous cette barrière. De fortes valeurs de potentiel ζ sont donc testées, de façon à mesurer cet écart et évaluer son influence sur le calcul du coefficient C_S . Il doit être d'autant plus fort que la valeur $|\zeta|$ est forte. En particulier, on cherche à savoir si son influence varie avec la concentration de l'électrolyte, et génère des déviations de C_S .

Après la permittivité, la viscosité et le potentiel ζ , on s'intéresse finalement à la conductivité de l'électrolyte et à ses variations locales à l'intérieur du capillaire. Dans la démonstration de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, alors que les variations locales de la densité de charge sont prises en compte par l'Eq. (1.15), la conductivité du fluide est prise comme égale à la conductivité de l'électrolyte mesurée hors de la roche, qui est représentative de la conductivité locale au centre du capillaire, mais pas près des parois. On calcule dans cet article un modèle de conductivité locale dérivant des valeurs de concentration locales, qui sont données par les variations locales du potentiel. Ce modèle est comparé aux résultats avec conductivité non-locale, de façon à chercher une fois encore si la prise en compte des variations locales de conductivité peut générer des déviations de C_S avec la salinité.

Le modèle de conductivité locale étant valide pour tout type d'espèce ionique, il est utilisé pour tester l'influence de la valence du cation. Le domaine des faibles concentrations donnant lieu à un relargage d'espèces monovalentes et polyvalentes, des simulations sont lancées avec un fort excès d'ions positifs, de façon à savoir si ce relargage peut être responsable de la remontée de C_S aux salinités basses.

1. <https://doi.org/10.1093/gji/ggw041>

Lattice Boltzmann modelling of streaming potentials: variations with salinity in monophasic conditions

Eve-Agnès Fiorentino, Renaud Toussaint and Laurence Jouniaux

Institut de Physique du Globe de Strasbourg, CNRS/UMR 7516, University of Strasbourg, Strasbourg, France. E-mail: ea-fiorentino@unistra.fr

Accepted 2016 January 22. Received 2015 December 15; in original form 2015 June 25

SUMMARY

The streaming potential phenomenon is produced by the flow of an electrolyte in a porous medium and is used for geophysical prospecting. It is quantified through an electrokinetic (EK) coefficient. The dependence of the EK coefficient on the conductivity of the electrolyte is described by the Helmholtz–Smoluchowski (HS) equation. This equation provides successful forecasts of the EK coefficient in the standard range of concentration. However, experimental measurements show deviations to this equation at extreme low and extreme high salinities. The aim of this study is to model the EK coefficient using Lattice Boltzmann simulations in a 2-D capillary channel, with a view to understanding these deviations. The effect of the constitutive parameters of the HS equation such as the permittivity and the viscosity is discussed. The validity of the HS equation using strong ζ potentials is assessed. Finally, a model of bulk fluid conductivity is derived. This model allows to take into account the change of local ionic distribution in the vicinity of the mineral. It appears to have a significant impact on the derivation of ζ potentials at low salinities and in the presence of polyvalent counterions.

Key words: Numerical solutions; Electrical properties; Hydrogeophysics.

1 INTRODUCTION

The streaming potential phenomenon is induced by the coupling between the fluid flow and the electrical flow, which results from the presence of an electrical double layer at the fluid-rock interface. When fluid flows through a porous medium, it gives rise to an electric streaming current, counterbalanced by a conduction current, leading to a measurable electrical voltage. This electrokinetic effect is at the origin of seismoelectric signals (Gao & Hu 2010; Gao *et al.* 2013; Warden *et al.* 2013; Zyserman *et al.* 2015) and self-potential (SP) signals. Surface observations of SP anomalies have been reported from numerous tectonically active areas in the world, at different scales from centimetric to kilometric, at the Earth surface or in boreholes. The SP method has been used to characterize active volcanic areas (Saracco *et al.* 2004; Mauri *et al.* 2010) to detect at distance the propagation of a water-front in a reservoir (Saunders *et al.* 2008) and used to map ground water flow features (Jouniaux *et al.* 1999; Sailhac & Marquis 2001). It is possible to quantify this streaming potential with laboratory measurements (Jouniaux *et al.* 1994; Mainault *et al.* 2006; Jaafar *et al.* 2009; Glover & Déry 2010; Vinogradov *et al.* 2010; Vinogradov & Jackson 2011; Wang & Hu 2012).

The electrical double layer stems from the charge of the minerals constituting the material in contact with the electrolyte. When an electrolyte flows in a rock channel, the local electroneutrality in the immediate vicinity of the surface is satisfied thanks to an excess of positive ions, adsorbed and immobile, forming the Stern layer. The amount of positive ions decays as getting away from the mineral,

until both positive and negative ions are found in equal proportion, in the free neutral part, far from the surface. The transition between the Stern layer and the free neutral electrolyte is called the diffuse layer. The so-called electrical double layer (EDL) is the combination of the Stern and the diffuse layers.

The potential created by the ionic distribution is related to the charge density of the electrolyte through the Poisson–Boltzmann equation:

$$\Delta\psi = - \sum_i \frac{z_i e C_i^\infty}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (1)$$

where n is the number of species, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ is the vacuum permittivity, ε_r is the relative permittivity of water, $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ is the fundamental charge, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ is the Boltzmann constant, T is the temperature in K, z_i is the valence and C_i^∞ is the concentration in ions m^{-3} of the species i . C_i^∞ can be converted in mol L^{-1} using $C_i^\infty = 10^3 n_A C_i^{\infty, m}$ where $C_i^{\infty, m}$ is the concentration in mol L^{-1} and where n_A is the Avogadro's number. Let us denote χ the distance to the surface. There is a linearized solution of this equation, demonstrated in the appendix of Pride (1994) and commonly known as the Debye–Hückel approximation, which allows to express the potential as a function of χ :

$$\psi = \zeta \exp\left(-\frac{\chi}{d}\right). \quad (2)$$

ζ is the potential of the plane that separates the Stern layer from the moving fluid. It cannot be measured directly and always results from a calculation. It is generally negative for quartz at $\text{pH} > 3$.

d is a characteristic lengthscale termed as the Debye length, which allows to measure the thickness of the diffuse layer. It is about 10^{-8} – 10^{-10} m and depends upon the electrolyte concentration according to

$$\frac{1}{d^2} = \sum_i^n \frac{(ez_i)^2 C_i^\infty}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}. \quad (3)$$

The condition of validity of eq. (2) is that $|\psi| \ll |\frac{k_B T}{e}|$, which corresponds to $|\psi| < 25$ mV at 25 °C.

When the electrolyte flows through the rock, the streaming current created by the displacement of the charges is counterbalanced by a conduction current. The electrokinetic (EK) coefficient is the ratio of the macroscopic potential difference δV created by the conduction current on the pressure difference δP that allows to generate the flow

$$C_s = \frac{\delta V}{\delta P}. \quad (4)$$

The EK coefficient can be expressed as a function of the conductivity of the electrolyte σ_f according to the Helmholtz–Smoluchowski (HS) equation (Overbeek 1952; Hunter 1981):

$$C_s = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta \sigma_f} \quad (5)$$

where η is the dynamic viscosity of the electrolyte. This equation is derived by considering a single-phase, laminar, monovalent flow in a capillary channel. The demonstration does not consider any surface conductivity effect. It relies on the use of the Debye–Hückel approximation and on the assumption that the thickness of the diffuse layer is small compared to the diameter of the channel ($d \ll R$).

The HS equation provides a consistent prediction of the experimental EK measurements in the standard range of conductivity, from 10^{-3} S m $^{-1}$ up to 10 S m $^{-1}$. However, the EK coefficient shows deviations at extreme low and extreme high salinities that are not thoroughly understood. The compilation on sands and sandstones used for this study is shown in Fig. 1. Data on glass beads are not reported so as to compare measurements reflecting the same interactions between water and natural quartz.

At high salinity, the EK measurements performed by Jaafar *et al.* (2009) and Vinogradov *et al.* (2010) decrease with increasing concentration, but are still measurable, which is not captured by the classical models of EDL. The conclusion of their work is that considering the salinity dependence of ε_r and η , the ζ potential could be constant or slightly increasing approaching the brine salinity limit. However, the use of the classical variations of ε_r and η in the calculation of ζ are debated (Glover & Déry 2010; Glover *et al.* 2012). There is evidence that the dielectric constant diminishes as one gets closer to the mineral. Such local reduction of the permittivity could yield larger values of ζ potential with increasing salinity.

The measurements at very low salinity (data set 9) are presented in this article. The literature reports few EK coefficient measurements in this extreme low range of salinity, and these measurements are generally presented as a function of the concentration of the initial electrolyte. However, it is observed (Jouniaux *et al.* 2000; Guichet *et al.* 2006; Walker *et al.* 2014) that the conductivity of the electrolyte increases compared to its initial value, if the fluid is left a sufficiently long time to be in equilibrium with the rock. This conductivity increase is the signal of the release of chemical species. Consequently, the concentration that is used for the preparation of the initial electrolyte is not representative of the fluid content at the moment of the measurement, and the EK coefficients plotted versus

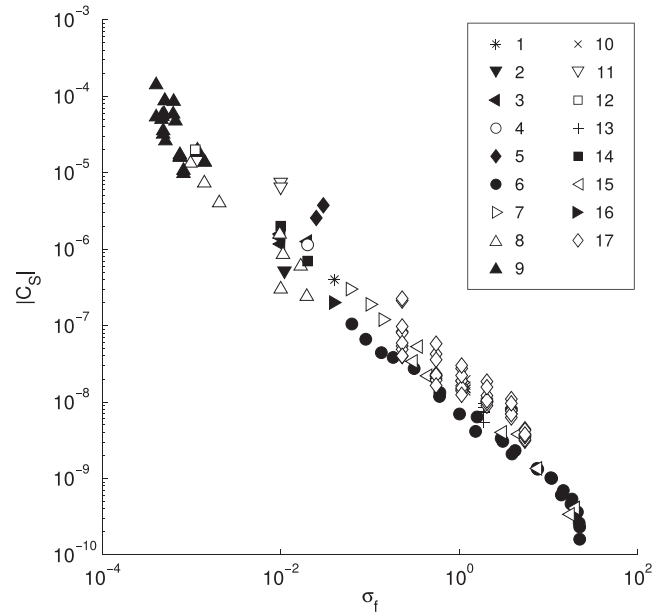


Figure 1. EK coefficient (V Pa $^{-1}$) as a function of electrolyte conductivity (S m $^{-1}$) from several studies on sands and sandstones with $5 < \text{pH} < 8$. Data from (1) Ahmad (1964) (sand), (2) Glover *et al.* (2012) (sand), (3) Guichet *et al.* (2003) (sand), (4) Guichet *et al.* (2006) (sand, 98 per cent quartz 2 per cent calcite), (5) Ishido & Mizutani (1981) (quartz grains), (6) Jaafar *et al.* (2009) (sandstone), (7) Jouniaux (sand, personal data), (8) Jouniaux & Pozzi (1997) (sandstone), (9) Jouniaux & Zamora (sandstone, this paper), (10) Li *et al.* (1995) (sandstone), (11) Lorne *et al.* (1999a) (crushed sandstone), (12) Ogilvy *et al.* (1969) (sand), (13) Pengra *et al.* (1999) (sandstone), (14) Perrier & Froidefond (2003) (sandstone), (15) Vinogradov *et al.* (2010) (figures 3, 5 and 8, sandstone), (16) Walker *et al.* (2014) (sandstone), (17) Wang *et al.* (2015) (sandstone).

this concentration can lead, in this domain, to an artificial horizontal plateau. The measurements of the current study are plotted as function of the conductivity and tend to show a vertical increase instead.

The purpose of this article is to model the streaming potential phenomenon using the Lattice Boltzmann (LB) method with a view to understanding these deviations. Similar resolutions of a convection problem coupled to a convecto-diffusive problem using two independent LB equations have been done for other types of electrokinetic and thermal issues (Guo *et al.* 2002; Wang & Kang 2010; Neuville *et al.* 2013; Obliger *et al.* 2013). In this paper, the velocity field and the potential field are simulated in a two dimensional capillary channel using the LB Poisson–Boltzmann solver developed by Chai & Shi (2008). For this study, the advantage of the LB method over the classical analytical resolutions is that it does not require the use of the Debye–Hückel approximation. Furthermore, it puts within reach the assessment of the local variations of the physical quantities at stake. The algorithm presented in this paper is tested in various situations so as to explore the effect of the different parameters that constitute the HS equation. These parameters are the permittivity, the viscosity, the conductivity of the electrolyte, and the ζ potential.

First, light is shed on the effects of pore fluid permittivity and viscosity. Then, the consequence of the Debye–Hückel approximation is quantified by using ζ values that are far beyond the limit of 25 mV. Above this limit, the potential departs from the linear solution given by eq. (2). This departure is maximum in the margins of the capillary, where the electrokinetic coupling occurs.

Table 1. Samples features: porosity (ϕ), permeability (k) and formation factor measured at high salinity (F).

Sample	ϕ	k (10^{-12}m^2)	F
Z09	0.19	2.31	10.8
F2Y	0.18	2.02	12.5
Z17	0.17	2.13	15.5
M16	0.15	0.73	17.7
Z19	0.09	0.10	50
Z16	0.07	0.10	36
Z04	0.07	$3\text{--}6 \times 10^{-4}$	105

The electrolyte conductivity is also modified in this area due to the change of ionic distribution approaching the rock mineral. This local dependence of the conductivity is quantified by deriving a model of bulk fluid conductivity which illustrates the influence of the local charge density on the global pore fluid conductivity. Finally, the impact of the electrolyte constituents is analysed, with a particular attention to the effect of non-monovalent counterions.

2 MEASUREMENTS

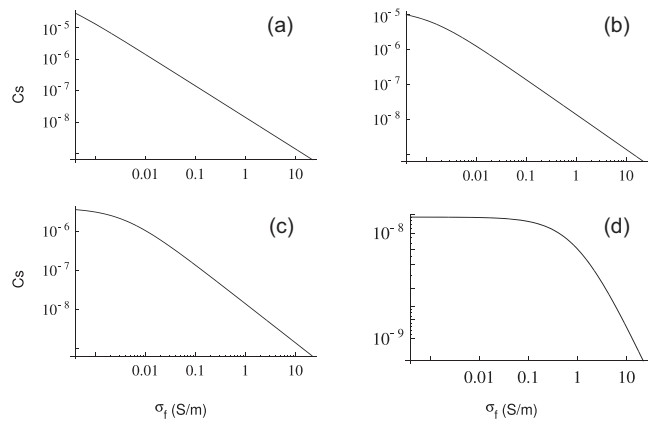
2.1 Data acquisition

The EK coefficients at the lowest conductivities (data set 9 in Fig. 1) were deduced from streaming potentials, electrical conductivities, and formation factors measured on seven Fontainebleau sandstones. The characteristics of the samples are summarized in Table 1. Porosity was deduced from the difference of weight between the saturated sample and the dry sample. Formation factor was deduced by measuring the electrical sample resistivity and fluid resistivity at high salinity with an impedancemeter at 1 kHz. Permeability was deduced from the Darcy law by measuring the flow rate for six different pressure gradients ranging from 0.01 to 0.1 MPa.

The samples were first saturated with a solution of NaCl prepared at concentration $10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$. The electrical potentials were measured while water was made to flow through the samples using the apparatus described by Guichet *et al.* (2006). The tubing circuit was not closed, so that there was no possible electric current leakage through the water within the tubing. Most of the tubing was plastic and the few metallic parts of the apparatus were grounded. The electrical potential was measured with two silver-chloride electrodes of length 40 mm which were made by electrolysis of a silver rod in salt water of concentration $10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$. The electrodes were put in the water circuit near the ends of the sample, but not within the water circulation to avoid the electrical noise due to water movement near the electrodes. The two electrodes were connected by two coaxial cables to a high input impedance voltmeter, allowing accurate measurements of the potential. Streaming potential measurements were performed once equilibrium with the rock was attained: water was made to flow through the sample, then collected, transferred to the upstream reservoir and flowed through the sample again. The same procedure was repeated until the conductivity and pH of the water after flowing through the sample were constant. Once the water conductivity and pH were constant, the streaming potential was measured for various water pressure gradients. The measured $\delta V/\delta P$ are gathered in Table 2. The samples denoted with an asterisk correspond to second measurements that were performed some days after the first ones. The water expelled from the sample was also analysed when it was in sufficient quantity (see Section 4.3).

Table 2. Experimental data: sample, temperature, conductivity of the expelled fluid after equilibrium with the rock in mS m^{-1} , $F\sigma_r$ in mS m^{-1} , pH, measured $\delta V/\delta P$ and corrected EK coefficient in $\text{V}/10^5\text{ Pa}$. Samples with an asterisk correspond to a second measurement performed some days after.

Sample	T ($^{\circ}\text{C}$)	σ_f	$F\sigma_r$	pH	$\delta V/\delta P$	C_S^{corr}
Z09	21.2	0.63	0.89	6.70	−6.10	−8.57
Z09	21.2	0.62	0.89	6.70	−4.10	−5.85
Z09	21.5	0.66	0.89	6.60	−3.54	−4.75
F2Y	20	0.49	0.58	6.75	−4.97	−5.92
F2Y	20	0.47	0.58	6.85	−4.60	−5.71
F2Y	20	0.47	0.58	6.85	−4.36	−5.41
Z17	21	0.40	0.94	6.70	−6.00	−14.1
Z17	21	0.50	0.94	6.73	−4.63	−8.68
Z17	21	0.50	0.94	6.70	−4.68	−8.78
M16	21	1.16	0.93	6.90	−2.30	−1.84
M16	21	1.16	0.93	6.90	−2.47	−1.98
M16*	18.2	0.40	0.54	6.50	−3.96	−5.35
M16*	18.6	0.46	0.54	6.50	−4.24	−4.98
Z19	17.8	0.48	0.80	6.60	−2.12	−3.54
Z19	17.8	0.48	0.80	6.60	−1.92	−3.19
Z19	17.8	0.51	0.80	6.60	−1.66	−2.61
Z16	18.5	1.40	1.21	6.30	−1.58	−1.37
Z16	18.5	1.40	1.21	6.30	−1.60	−1.38
Z16*	17.3	0.74	0.85	6.70	−1.38	−1.58
Z16*	17.3	0.74	0.85	6.70	−1.43	−1.63
Z16*	17.3	0.74	0.85	6.70	−1.51	−1.72
Z04	18	0.81	1.84	6.60	−0.47	−1.07
Z04	18	0.81	1.84	6.60	−0.43	−0.98

**Figure 2.** EK coefficient with surface term (eq. 6) as function of fluid conductivity: (a) $2R = 10^{-4}\text{ m}$, quartz; (b) $2R = 10^{-5}\text{ m}$, quartz; (c) $2R = 10^{-5}\text{ m}$, clay; (d) $2R = 10^{-8}\text{ m}$, quartz.

2.2 Surface conductivity correction

In this range of salinity, the EK measurements can be impacted by the conductivity of the rock surface (Briggs 1928; Alkafeef & Alajmi 2006; Wang *et al.* 2015). It is possible to quantify the effect of surface conductivity in a capillary channel (Fig. 2) by plotting (Rutgers 1940)

$$C_S = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta(\sigma_f + \sigma_{\text{surf}})} \quad (6)$$

where $\sigma_{\text{surf}} = \frac{2\Omega}{R}$ (Morgan *et al.* 1989) and where Ω is the conductance of the porous fabric. Depending on the rock composition, this surface conductance can be more or less important, with typical

values of $\Omega = 2.5 \times 10^{-9}$ S for quartz and $\Omega = 8.9 \times 10^{-9}$ S for clay (Revil & Glover 1998). When the surface conductivity is strong (small channel, Fig. 2d), the fluid conductivity becomes negligible in the low salinity domain, and the EK coefficient tends to an horizontal asymptote. For a realistic value of R (above 100 μm) and a surface made of quartz, the EK coefficient seems completely unaffected by the surface conduction (Fig. 2a).

Considering clean Fontainebleau sandstones, composed of more than 99 per cent of quartz (Bourbie & Zinszner 1985), the surface conductivity was measured to be $7\text{--}9 \times 10^{-5}$ S m^{-1} (Ruffet *et al.* 1991). The surface conductivity effect cannot be neglected when the hydraulic radius is of the order of the Debye length, which is encountered below 2×10^{-3} S m^{-1} in that case (Pozzi & Jouniaux 1994). When the rock contains clay, calcite or secondary minerals, the surface conductivity can be stronger, and the limit above which it is negligible can be higher.

In the general case, for realistic rocks, the EK coefficient can be expressed as

$$\frac{\delta V}{\delta P} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta F \sigma_r} \quad (7)$$

where F is the formation factor ($\sigma_{\text{fluid}}/\sigma_{\text{rock}}$) measured at high salinity and where σ_r is the rock conductivity measured at the salinity being studied. When the surface conductivity is negligible, $F\sigma_r$ is equal to σ_f and eq. (7) simplifies to the HS equation. The measured $\delta V/\delta P$ ratios of this study are corrected from the surface conductivity using the Overbeek's correction (Overbeek 1952; Jouniaux & Pozzi 1997; Walker *et al.* 2014) defined as

$$C_S^{\text{corr}} = \frac{\delta V}{\delta P} \frac{F}{F_{\text{inst}}} = \frac{\delta V}{\delta P} \frac{F \sigma_r}{\sigma_f}, \quad (8)$$

where F_{inst} is the formation factor at the salinity being studied. The values of σ_r , σ_f and C_S^{corr} are reported in Table 2 with the rest of the data.

3 METHOD

3.1 Numerical process

The numerical process consists in simulating the flow of an electrolyte in a channel on the one hand, the potential created by the accumulation of charges at the fluid-rock interface on the other hand, and coupling these quantities through the computation of the electric field generated by the flow.

Let us denote v the velocity of the electrolyte and ρ_e the electrolyte charge density. By assuming that the conduction current $j_C = \sigma_f E$ counterbalances the streaming current $j_A = \rho_e v$ everywhere, the electric field is expressed locally by

$$E(\chi) = -\frac{\rho_e(\chi)v(\chi)}{\sigma_f}. \quad (9)$$

The local charge density is computed from the species concentrations

$$\rho_e(\chi) = \sum_i^n \rho_i(\chi) = \sum_i^n e z_i C_i(\chi), \quad (10)$$

which obey a Boltzmann distribution

$$C_i(\chi) = C_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \psi(\chi)}{k_B T}\right). \quad (11)$$

C_i^∞ is the species concentration in the absence of potential field, like when the electrolyte is out of the rock. The concentration in

the centre of the pore is similar to C_i^∞ , if the condition $d \ll R$ is satisfied.

The conductivity of the electrolyte in the absence of potential field is given by

$$\sigma_f^\infty = \sum_i (e z_i)^2 b_i C_i^\infty, \quad (12)$$

where $b_i = \frac{1}{6\pi\eta R_i}$ is the mobility of the species i , and R_i its effective ionic radius. The computation of eq. (9) using eq. (12) for σ_f is equivalent to assume that the fluid conductivity is similar to the fluid conductivity in the absence of electric field everywhere in the medium, even in the vicinity of the rock surface. This is the approach followed in the derivation of the HS equation. However if we want to consider the actual distribution of the species close to the surface, we should rather compute eq. (9) using

$$\sigma_f^{\text{loc}}(\chi) = \sum_i (e z_i)^2 b_i C_i(\chi), \quad (13)$$

where $C_i(\chi)$ is given by eq. (11). The use of $\sigma_f^{\text{loc}}(\chi)$ allows to consider the excess of positive species that arises approaching the shear plane. This positive excess makes $\sigma_f^{\text{loc}}(\chi)$ vary as a function of the distance to the rock, and consequently impacts the electrical field. In this paper, the conductivity computed from eq. (13) will be termed local conductivity, as opposed to the conductivity from eq. (12), that does not consider the local fluctuations, and which will be termed classical, or standard conductivity.

The simulation process can be summarized in the following steps:

- (i) Calculation of the fluid speed norm using an LB algorithm that solves the Navier–Stokes equation.
- (ii) Calculation of the electrical potential using another LB algorithm that solves the Poisson–Boltzmann equation: (a) calculation of the electrical potential that depends on the charge density ρ_e ; (b) calculation of the concentrations C_i using eq. (11); (c) update of ρ_e using eq. (10).
- (iii) Calculation of the electrical field by coupling the fluid speed norm, the charge density and the fluid conductivity according to eq. (9) at each node.
- (iv) Calculation of the macroscopic potential difference δV by averaging the field over the whole medium.
- (v) Calculation of the EK coefficient defined as $\delta V/\delta P$, δP being the pressure difference that allowed to force the flow.

The parameters ζ and C^∞ are fixed by the user. If the ions of the Stern layer are assumed to be immovable, the Stern layer does not contribute to the coupling in the sense of eq. (9). There is evidence that the Stern layer provides extra-pathways to the current (Werner *et al.* 1998), but this contribution is encapsulated within the surface conductivity effect (Revil & Glover 1998). Considering that the Stern contribution resides in the surface conductivity and that the low-salinity data introduced in this study are corrected from this effect, there is no need to incorporate the Stern layer in this model. The potential that is set at the lateral boundaries is thus considered as equal to ζ (potential of the shear plane). The surface is assumed to be perfectly planar, in accordance to the HS model. Some tests using a realistic rock surface are presented in Appendix.

3.2 LB modelling

The LB method enables to model physical phenomena at fine scale and is well adapted for parallel processing. The fundamental principle of the LB method is the use of numerical fluid particles that

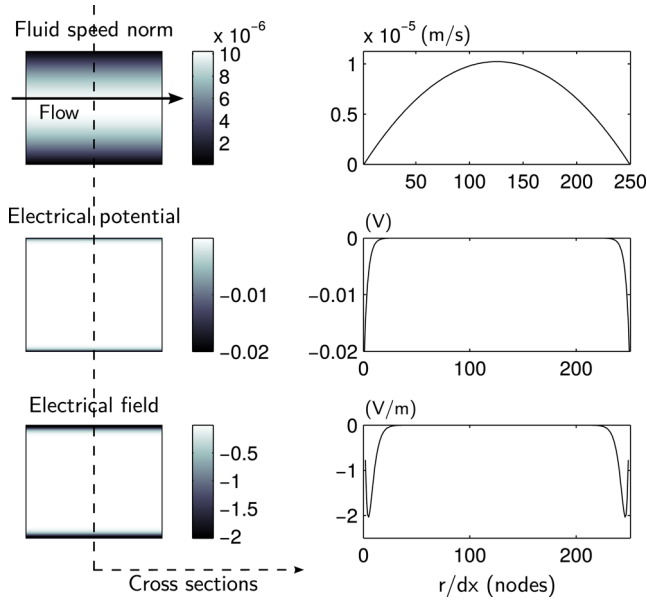


Figure 3. View of the fluid speed norm, electrical potential and electric field in a channel $2R = 10^{-5}$ m, computed with $C^{\infty, m} = 5 \times 10^{-6}$ mol L $^{-1}$ and $\zeta = -20$ mV.

propagate and collide in a fixed number of directions. Let F_i be the probability of presence of a particle in the direction i . In the same direction, let F_i^{eq} be the equilibrium distribution of the particles deriving from entropy and mass conservation principles. The LB equation

$$F_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t + dt) - F_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau}(F_i - F_i^{\text{eq}}) \quad (14)$$

expresses that at each step for any site $\mathbf{x}$, the change of F_i is proportional to its deviation to the equilibrium distribution. The norms of the velocity vectors in the directions i denoted c_i are given by $c = \frac{dx}{dt}$ where dx and dt are respectively the space and the time steps. The left-hand side of eq. (14) can be interpreted as the displacement of the particles and the right-hand side as the change induced by the collision between the particles. τ is defined as the collision period, giving the collision frequency $\omega = \frac{1}{\tau}$. For convenience, the geometrical configurations of the particle displacements are classified thanks to the acronym DdQq, where d is the dimension of the medium and q is the number of directions available to the particles. A view of the simulations is provided in Fig. 3. The boundary conditions perpendicular to the flow are periodic, which means that everything that flows out of one side, is reinjected by the other side. The borders parallel to the flow are solid, all the particles that reach these frontiers are sent back in the opposite direction.

The full set of equations allowing to reproduce the Navier–Stokes equation is reported in numerous books and articles (Flekkøy 1993; Rothman & Zaleski 1997; Chopard & Droz 1998; Wolf-Gladrow 2005) and will not be reminded here. The geometrical configuration allowing to simulate a classical 2D flow is D2Q9. The time step is given by $dt = dx^2 \frac{\nu^{\text{ad}}}{\nu}$ where ν^{ad} is the adimensional kinematic viscosity of the fluid. ν^{ad} controls the convergence speed of the algorithm through the relationship $\tau = 3\nu^{\text{ad}} + 0.5$. For stability reasons, τ must be > 0.5 , which is achieved with $\nu^{\text{ad}} > 0$. Fig. 4(a) shows the consistency between the simulated fluid speed and the Poiseuille’s law given by

$$v(\chi) = \frac{1}{2\eta} \frac{\delta P}{L} (\chi(2R - \chi)), \quad (15)$$

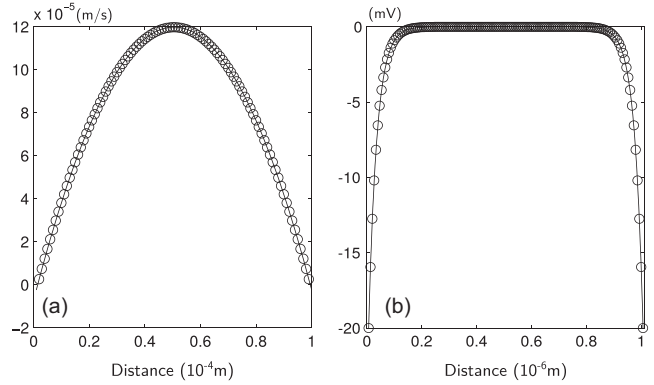


Figure 4. Comparison between the simulations (100 nodes) and the analytical solution (solid line). (a) Simulation of the fluid velocity compared to the Poiseuille’s law. (b) Simulation of the electrical potential compared to eq. (2).

where L is the channel length. The precision of the simulated velocity is independent of dx , but is fixed by ν^{ad} and the number of nodes along the velocity profile. With 100 nodes and $\nu^{\text{ad}} < 1$, the relative error on the maximum velocity is less than 0.15 per cent.

The electrical part is simulated with the modified LB model developed by Chai & Shi (2008) in the D2Q5 configuration. Contrary to the previous models that solved a diffusion equation converging to a Poisson equation in stationary regime, this model is a genuine solver of the Poisson–Boltzmann equation, thanks to its modification of the equilibrium distribution function. The correspondence between the simulated potential and eq. (2) appears in Fig. 4(b).

The accuracy of the result compared to the HS equation is controlled by two factors which are the d/dx and $2R/d$ ratios. With the definition that the Debye length is the half of the diffuse layer, the d/dx ratio corresponds to the half of the number of nodes in the diffuse layer. This number controls the precision of the calculation. The $2R/d$ ratio allows to check the validity of the thin double layer assumption invoked in the derivation of the HS equation. The conditions of validity of this assumption are quantified by Jackson & Leinov (2012), who point out that the critical $2R/d$ above which it is acceptable to consider that the thin double layer assumption is verified, is controlled by the surface charge of the capillary. The surface charge depends on the ζ potential and on the ionic strength of the electrolyte. They find that the capillary diameter must be more than 50 times the Debye length for a surface charge < 0.2 mC m $^{-2}$ (low ζ potential, low ionic strength), and more than 400 times the Debye length for a surface charge up to 100 mC m $^{-2}$ (high ζ value, high ionic strength). Considering that this study focuses on measurements at high salinities and that a wide range of ζ values is to be tested, the lower bound $2R/d = 50$ is not sufficient, but the upper bound $2R/d = 400$ is computationally difficult to reach, and a compromise is to be found.

Let n_y be the number of nodes in the direction perpendicular to the rock surface allowing to simulate the potential. By setting ζ at -20 mV and using different values of C^{∞} , R and n_y , several EK coefficients are simulated and compared to the HS equation. The corresponding relative error as a function of the d/dx ratio is shown in Fig. 5. For $2R/d = 10$ and $2R/d = 33$, the assumption $d \ll R$ is not verified, which yields a significant relative error. For $2R/d = 104$ and $2R/d = 331$, the relative error decreases with increasing d/dx down to a satisfying value. The number of nodes given by $n_y = \frac{2R}{d} \frac{d}{dx}$, must combine a high d/dx with a high $2R/d$ to achieve a good precision. But the use of a high $2R/d$ represents

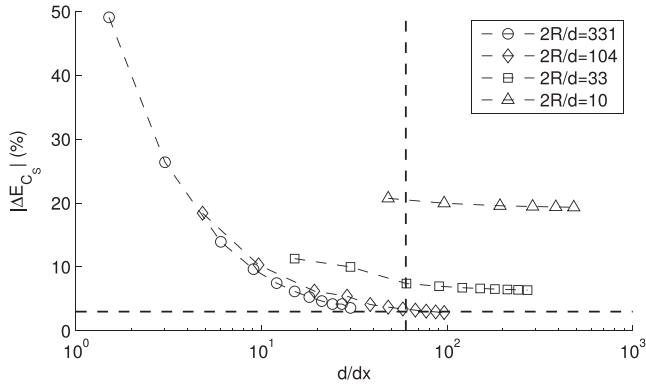


Figure 5. Relative error on C_S versus d/dx for several $2R/d$ ratios. The vertical line is $d/dx = 60$, the horizontal is the limit of 3 per cent.

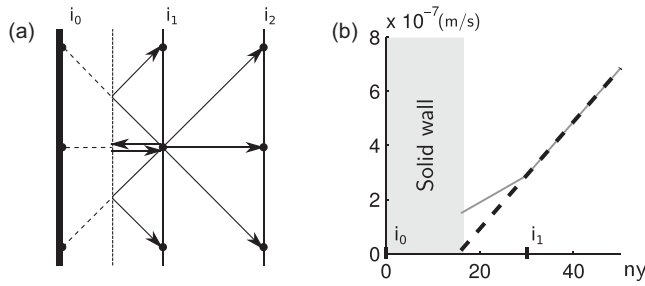


Figure 6. (a) Bounce-back condition on the solid boundary. (b) Interpolation of the fluid velocity.

a heavy computational issue, that makes the power demand hard to manage in the case of large media (see Appendix). By considering that $2R/d = 120$ is sufficiently large to respect the thin double layer assumption, $d/dx = 60$ is found to give a relative error < 3 per cent, which is acceptable for the study of the deviations at stake.

Finally, the lower bound of ny is given by $120 \times 60 = 7200$, which is much more than the number of nodes required to simulate the Poiseuille flow. Consequently the flow and the electrical calculation are not performed on the same grid. The coupling of these quantities, which occurs through the computation of the electrical field, requires the 2-D-interpolation of the fluid speed from the hydric mesh to the electrical mesh. This interpolation is made by carefully assessing the position of the zero fluid velocity that is not located at the rock node, due to the bounceback condition. Indeed, the conservation of the distance travelled by the particles in one step makes the zero velocity shift at the middle of the cell (Fig. 6a). Therefore, if the rock wall is located at i_0 , and if the first velocity node is located at i_1 , the interpolation of the fluid speed between i_0 and i_1 will give an overestimation of the velocity (Fig. 6b, grey line). With $C^{\infty, m} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ and $\zeta = -20 \text{ mV}$, the relative error between the simulated EK coefficient and the HS equation is about 7.3 per cent, which is significant, and shows the importance of the first nodes. The calculation of the velocity between the nodes i_0 and i_1 by interpolating the velocity between i_1 and i_2 makes the relative error drop to 2.1 per cent (black dashed line).

For time performance reasons, C_S is calculated every 10 steps. The procedure stops when the EK coefficient is stabilized (relative change between two C_S calculations $< 10^{-10}$).

3.3 Validity of the LB approach

Several tests are performed in order to verify that streaming potentials are properly modelled by the LB approach. By running the

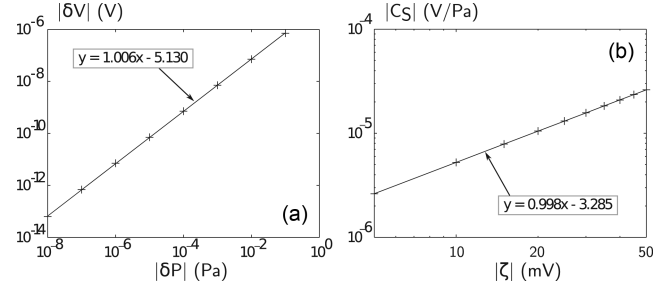


Figure 7. Simulations in channel $2R = 10^{-6} \text{ m}$ with $C^{\infty, m} = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (a) Simulated δV versus imposed δP . (b) EK coefficient versus $|\zeta|$.

simulations for several values of δP the proportionality between δP and the calculated δV is verified (Fig. 7a). Starting from now, all the simulations are done with $\delta P = 10^{-2} \text{ Pa}$. The proportionality between the simulated EK coefficient and the imposed ζ is also checked (Fig. 7b). Finally, it is verified that the EK coefficient is independent of the channel length.

The EK coefficient is compared to the analytical solution given by the volumetric average of j :

$$C_S = -\frac{\langle j \rangle}{\sigma} \frac{L}{\delta P} \quad (16)$$

with

$$\langle j \rangle = \frac{1}{\pi R^2 L} \int_0^L \int_0^{2\pi} \int_0^R v(r) \rho_e(r) r dr d\theta dl \quad (17)$$

where r is the distance from the centre of the capillary towards the rock surface. In cylindrical coordinates, the Poiseuille's law reads

$$v = \frac{1}{4\eta} \frac{\delta P}{L} (R^2 - r^2) \quad (18)$$

and the charge density of a NaCl reads

$$\rho_e = -2eC^{\infty} \sinh\left(\frac{e\psi(r)}{k_B T}\right), \quad (19)$$

which gives, using the Debye–Hückel approximation,

$$C_S = \frac{\zeta}{\eta(b_{Na} + b_{Cl})k_B T} \int_0^R r \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) e^{-\frac{R-r}{d}} dr. \quad (20)$$

It is noteworthy that the dependence on the salinity resides only in the parameter d . This equation is plotted as a function of the $2R/d$ ratio and compared to the HS equation and the simulations in Fig. 8. In the high $2R/d$ domain, the 3 approaches are merged together. When $2R/d$ decreases, the diffuse layers of the opposite planes start to overlap (cross-sections B), until the potential has no place enough to collapse to zero (cross-section A). As the thin double layer assumption gets less valid, the calculated EK coefficient diverges from the HS equation. At very low $2R/d$, the EK coefficient clusters on a horizontal plateau. This horizontal plateau is due to the fact that when the opposite planes are very close, the potential has no room to decay from the ζ value, and remains constant everywhere in the channel. In that case, the EK coefficient is given by

$$C_S = \frac{R^2}{4e\eta(b_{Na} + b_{Cl})} \sinh\left(\frac{e\zeta}{k_B T}\right). \quad (21)$$

If the potential happens to be non-zero where the fluid should be neutral, the EK coefficient departs from the HS relationship. For a negative potential, as encountered at low $2R/d$ with a negative ζ value, the EK coefficient is lower. The simulations follow the trend given by the analytical solution, and the LB model is shown

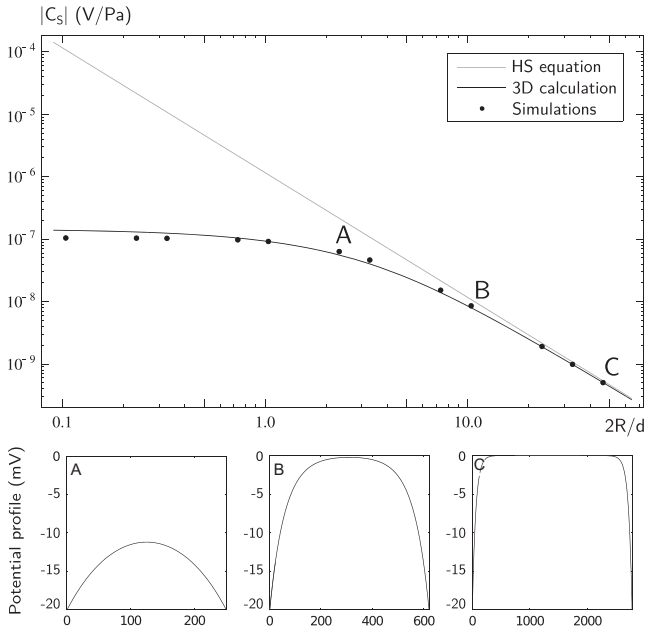


Figure 8. Top: C_S versus $2R/d$ for $\zeta = -20$ mV and $R = 10^{-8}$ m (varying concentration). Helmholtz–Smoluchowski equation in grey, 3-D analytical solution (eq. 20) in black, simulations in dots. Bottom: potential cross-sections for three $2R/d$ values. A: $2R/d \sim 2$; B: $2R/d \sim 10$; C: $2R/d \sim 46$.

to be reliable even in this configuration, sometimes called the thick double layer model.

4 RESULTS

The LB model presented in the previous section is now used to explore the effect of the different parameters constituting the HS equation.

4.1 Salinity dependence of permittivity and viscosity

In standard conditions of temperature, the commonly used values of viscosity and permittivity are constants, independent of the concentration. For high salinities, the use of constants becomes incorrect, and proper models are required.

The dielectric constant of water as function of salinity was given by G.R. Olhoeft (unpublished notes, Revil *et al.* 1999b):

$$\varepsilon_r(T, C) = \varepsilon_r(T) + \sum_{i=1}^3 c_i C^i, \quad (22)$$

where $c_1 = -13 \text{ L mol}^{-1}$, $c_2 = 1.065 (\text{L mol}^{-1})^2$, $c_3 = -0.03006 (\text{L mol}^{-1})^3$ and $\varepsilon_r(T) = 80.1$ at 20°C . This relationship yields a permittivity that is roughly constant below 0.1 mol L^{-1} , and that drops from 80 to 35 at the brine salinity limit (Fig. 9a). This behaviour is supported by the recent analytical model of Levy *et al.* (2012).

In parallel, the value of the dynamic viscosity increases by a factor 2 above 0.1 mol L^{-1} (Fig. 9b). The viscosity relationship above this limit is derived using the data from (Lide 2005), also used by Vinogradov *et al.* (2010):

$$\eta(C) = \sum_{i=0}^5 b_i C^i, \quad (23)$$

where $b_0 = 1.0063$, $b_1 = 7.7674 \times 10^{-2}$, $b_2 = 1.0682 \times 10^{-2}$, $b_3 = 2.8167 \times 10^{-3}$, $b_4 = -8.1438 \times 10^{-4}$, $b_5 = 1.1633 \times 10^{-4}$ and where η is in mPa s. Below 0.1 mol L^{-1} , the standard value $\eta = 1.002 \text{ mPa s}$ is kept.

The LB modelling allows to take into account the effect of the dielectric constant through its occurrence in the source term of the Poisson–Boltzmann equation. The viscosity governs the amount of collisions of the particles controlling the rheology of the fluid, and is involved in the computation of the conductivity.

In this section, the choice is made to present the EK coefficient as a function of the electrolyte concentration because of the conductivity variations observed in the high salinity domain. At medium and low salinities, conductivity and concentration are proportional, following the trend of eq. (12). At high salinity, the conductivity increases less than expected with increasing concentration (Fig. 9c). This compels to present the EK measurements as a function of the concentration, to avoid any artificial deviation due to the conductivity behaviour. Two reciprocal conductivity–concentration relationships valid over the whole range of salinity are derived by combining the high salinity measurements (Jaafar *et al.* 2009, personal communication) at concentration above $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, to eq. (12) below $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 9d):

$$\log \sigma_f^\infty = \sum_{i=0}^5 a_{1i} (\log C^{\infty, m})^i \quad (24)$$

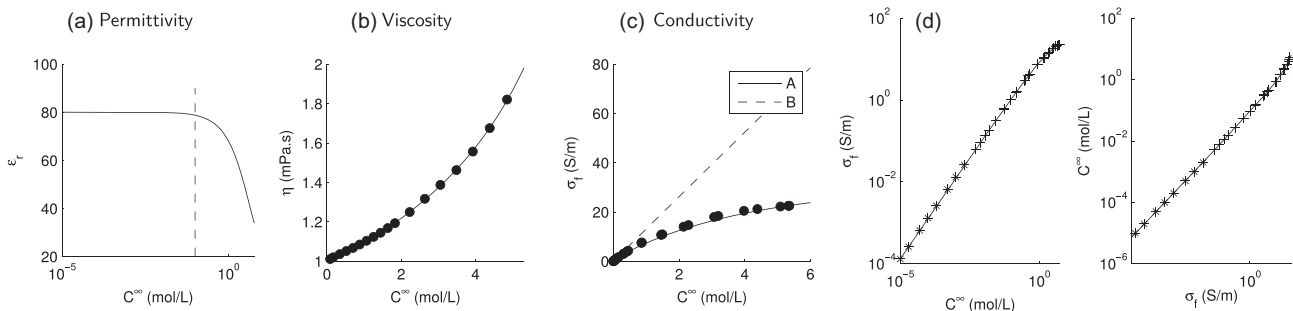


Figure 9. (a) Dielectric constant of water versus concentration (G.R. Olhoeft; (Revil *et al.* 1999b)). The vertical dashed line corresponds to the 0.1 mol L^{-1} limit. (b) Viscosity versus concentration (eq. 23, data from Lide 2005) (c) Conductivity versus electrolyte concentration (data from Jaafar *et al.* 2009). A: corrected Sen & Goode (1992) empirical equation; B: eq. (12). (d) Conductivity–concentration relationships (eqs 24 and 25) derived from the experimental data of Jaafar *et al.* (2009) ('+' symbols, $C^{\infty, m} > 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), and data calculated from eq. (12) ('*' symbols, $C^{\infty, m} < 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

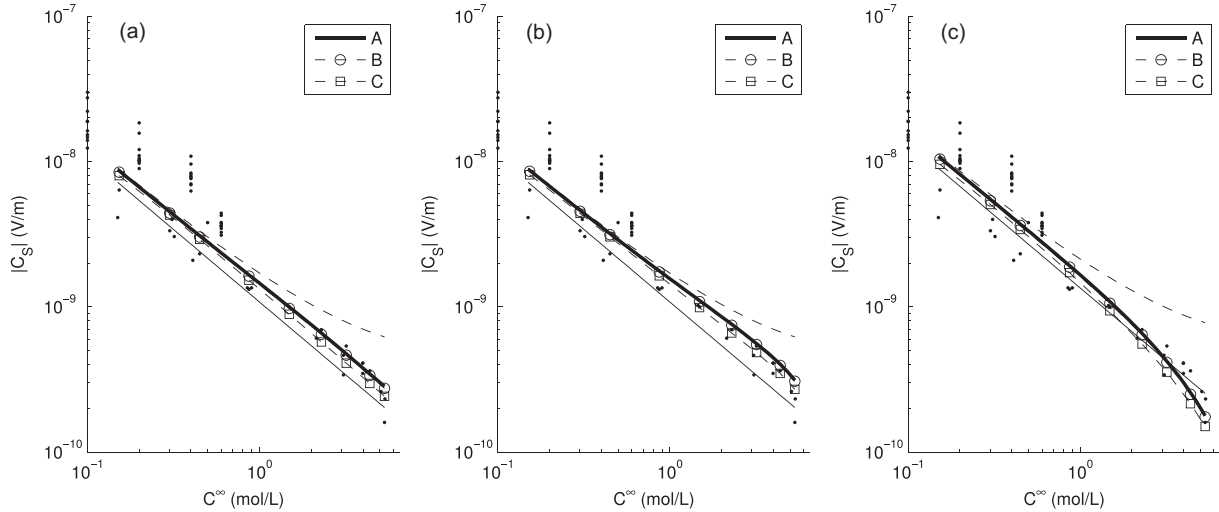


Figure 10. EK coefficient in the high-salinity domain. Data in black dots: Jaafar *et al.* (2009); Vinogradov *et al.* (2010); Wang *et al.* (2015). The thin solid line is the HS equation, computed with eq. (12) and constant permittivity and viscosity (reference). The dashed line is the HS equation computed with eq. (24) and constant permittivity and viscosity. A, B and C are respectively the HS equation, the simulations with the classical conductivity and the simulations with a local conductivity computed with eq. (24) and: (a) a constant viscosity and the permittivity from eq. (22) ($\zeta = -20$ mV); (b) a constant permittivity and the viscosity from eq. (23) ($\zeta = -20$ mV); (c) by using both of the permittivity and viscosity variations given by eqs (22) and (23) ($\zeta = -25$ mV).

with $a_{15} = -0.0013273$, $a_{14} = -0.01717$, $a_{13} = -0.0801$, $a_{12} = -0.17312$, $a_{11} = 0.77962$ and $a_{10} = 0.91778$,

$$\log C^{\infty, m} = \sum_{i=0}^7 a_{2i} (\log \sigma_f^{\infty})^i \quad (25)$$

with $a_{27} = 5.4958 \times 10^{-4}$, $a_{26} = 6.1177 \times 10^{-3}$, $a_{25} = 0.02464$, $a_{24} = 0.040537$, $a_{23} = 0.014129$, $a_{22} = -0.011477$, $a_{21} = 1.0552$ and $a_{20} = -1.0246$.

The impact of the permittivity and viscosity variations on the EK coefficient in the high salinity domain is quantified in Fig. 10, by comparing the HS equation (A, thick line), the simulations with the classical conductivity (B, circles) and the simulations with the local conductivity (C, squares), all computed using eq. (24), to the experimental data (dots). The thin solid line corresponds to the HS equation, computed with the conductivity of eq. (12) and constant viscosity and permittivity. It stands for reference for comparison to the deviations observed experimentally. The dashed line is the HS equation, computed with the conductivity from eq. (24). It shows an upward curvature that is the result of this less increasing conductivity approaching the brine salinity limit. The simulations with the local conductivity are performed by adapting the species mobilities such as $b_{Na} = B/(1 + R_{Na}/R_{Cl})$ and $b_{Cl} = B/(1 + R_{Cl}/R_{Na})$, with $B = \sigma_f^{\infty}/(10^3 n_A e^2 C^{\infty, m})$.

In all cases, we can observe a good consistency between the three approaches. Fig. 10(a) shows A, B and C computed using a constant viscosity and a salinity-dependent permittivity. The permittivity decrease with increasing salinity counteracts the EK coefficient increase that results from the conductivity increasing less with salinity in the high salinity domain. Fig. 10(b), shows that the salinity dependence of viscosity counteracts the effect of conductivity in a similar way. However, the combination of both effects is required to make the EK coefficient pass under the reference and drop at the extreme high salinities (Fig. 10c). It is noteworthy that the three curves fit the experimental data with a constant ζ potential of about -25 mV. The competition between the viscosity, permittivity and conductivity fluctuations allows to account for the EK coefficient deviation at high salinity, without the need of an addi-

tional ζ variation. This observation corresponds to the findings of Jaafar *et al.* (2009); Vinogradov *et al.* (2010), who calculated the ζ values corresponding to their measurements taking into account the salinity dependence of ϵ_r and η , and obtained a constant or slightly increasing trend in the high salinity domain.

However, the question of the proper choice of the viscosity and the permittivity, points out that these quantities may fluctuate within the EDL as one gets closer to the mineral (Grahame 1947). Such decrease of permittivity and viscosity in the vicinity of the mineral could yield an increasing ζ with increasing salinity, instead of a constant ζ (Glover & Déry 2010; Glover *et al.* 2012). A model of local dielectric constant was derived by Booth (1951); Hunter (1966)

$$\epsilon_r(T, C, \chi) = \epsilon_r(T, C) \left[1 - \beta \left(\frac{d\psi(\chi)}{d\chi} \right)^2 \right] \quad (26)$$

with $\beta = 4 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$ for water at 25°C . Pride & Morgan (1991) showed that this variation can be safely neglected for salinities $< 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. At high concentration, the term containing the potential derivative becomes important due to the sharp decrease of the potential in the diffuse layer. By assuming that ζ is sufficiently low in this range of salinity to apply the Debye–Hückel approximation, eq. (26) becomes

$$\epsilon_r(T, C, \chi) = \epsilon_r(T, C) \left[1 - \beta \left(\frac{\psi(\chi)}{d} \right)^2 \right]. \quad (27)$$

With $\zeta = -25$ mV and $C^{\infty, m} = 5.33 \text{ mol L}^{-1}$ (maximum salinity of the data set), the dielectric constant drops from 35.6 to 29.2 at the margins of the capillary. By injecting this relationship in the algorithm and using the classical conductivity, the simulated EK coefficient amounts to $1.69 \times 10^{-10} \text{ V Pa}^{-1}$, versus $1.78 \times 10^{-10} \text{ V Pa}^{-1}$ with a non-local ϵ_r . This difference is of the order of magnitude of the simulations precision, which is observable, but small. Using this model, the effect of the local variations of ϵ_r appears too weak to impact the derivation of ζ potentials. The result is similar with a local conductivity.

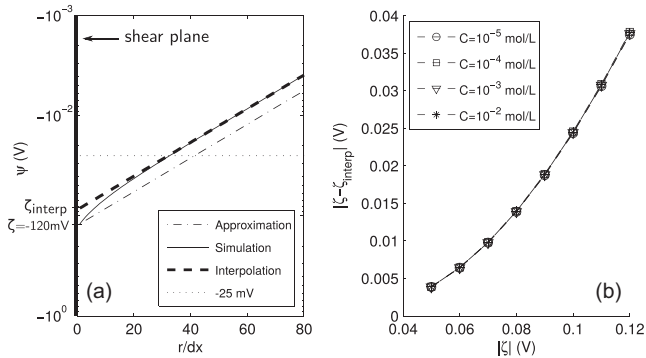


Figure 11. (a) Zoom on the potential near the walls. The analytical solution (approximation) is eq. (2). (b) Difference between ζ and ζ_{interp} for several concentrations as a function of ζ .

It is not possible to simulate the local variations of fluid viscosity with this algorithm, because it would compel to use a space dependent collision period, which would breach the momentum conservation on which the LB method is based. However, the local viscosity model given by Booth (1951); Hunter (1966) is of the same type of eq. (26), and it can be assumed that the local viscoelectric effects can be neglected in a similar way.

The following sections will exclusively focus on the deviation observed at low salinity. Considering that permittivity and viscosity vary with the concentration in a salinity range that is far away from this domain, they will be kept constant starting from now.

4.2 Local variations of pore fluid conductivity

After the permittivity and the viscosity, another key parameter constituting the HS equation is the ζ potential. The HS equation relies on the Debye–Hückel approximation, which is valid only if the potential remains below 25 mV. Considering that the most commonly used models of ζ potential generate values that are far above this limit (Kirby & Hasselbrink 2004), it is interesting to quantify the error introduced by this approximation. In particular, this section aims at determining if this error is concentration-dependent, and how this impacts the bulk fluid conductivity. Strong ζ values up to -130 mV are introduced in the LB model, with a view to detecting deviations of C_S with decreasing salinity.

4.2.1 Estimation of the error induced by the Debye–Hückel approximation

The Debye–Hückel approximation expresses that the potential decays from the shear plane following the trend given by eq. (2), which is linear in semi-log scale. When the potential of the shear plane is high, this approximation is not valid anymore, and the trend that is actually followed by the potential departs from this linearity. Such departure can be observed in Fig. 11(a) where the potential simulated in a channel (solid line) is compared to the potential given by eq. (2). Starting from the shear plane where the potential is set to -120 mV, we can observe the formation of a gap between the simulations and the analytical solutions that increases until the potential achieves -25 mV. After -25 mV, the simulated potential follows the same linear trend as eq. (2), and the gap resulting from the first part of the decrease remains constant. It is possible to measure the importance of this gap by interpolating a ‘true’ ζ potential using the linear part of the simulated potential, where $|\psi| < 25$ mV (thick dashed line).

The difference between ζ and ζ_{interp} is computed for several ζ and several concentrations. As it could be expected, Fig. 11(b) reports that the higher ζ , the higher the difference, since the approximation becomes less valid with increasing ζ . The Debye–Hückel approximation is valid in the centre of the medium, where the potential is zero, but it gets less precise closer to the surface, and this effect is more pronounced when the ζ value is strong compared to the $\frac{k_B T}{e}$. For $\zeta = -120$ mV, the difference amounts to 40 mV. For high surface charges, the potential experienced by the ions is less important than the one given by the approximation. However, the curves computed for several C^∞ show an exact superposition, meaning that this difference is independent of the concentration.

The use of high ζ values triggers a non-linearity of the potential in the vicinity of the shear plane. This non-linearity increases with increasing ζ , but is independent of C^∞ . This non-linearity fades out as soon as the limit of 25 mV is reached, which is achieved at a short distance from the shear plane. The question to be solved now is, to what extent this deviation is able to impact the fluid conductivity, and then the streaming current.

4.2.2 Impact on the species distribution

The potential non-linearity is independent of the concentration. However, the potential governs the distribution of the species in the capillary according to eq. (11). The ionic distribution is required to calculate the charge density, but also the electrolyte conductivity. In other words, the electrolyte conductivity is likely to be influenced by the potential non-linearity through the impact of the potential on the species distribution. In this section, simulations with a local conductivity are compared to simulations with the classical conductivity in order to assess if ζ impacts significantly the bulk fluid conductivity, and again, if this impact is concentration dependent.

The tests are performed with $\zeta = -20$ mV and $\zeta = -80$ mV in two situations: R is fixed, or R is adapted so as to keep $2R/d = 120$. When R is fixed, the $2R/d$ ratio decreases with decreasing concentration. The small $2R/d$ situation is interesting because in that case, the non-linear part of the potential represents a significant portion of the potential profile. A radius $R = 10^{-6}$ m allows to test this configuration, without having a complete overlapping of the diffuse layers. The case where $2R/d$ is fixed at a large value allows to avoid the geometrical deviation of C_S with decreasing concentration (see Section 3.3) and then, to assess the impact of ζ alone.

In Fig. 12, the solid symbols are the EK coefficients simulated with the standard conductivity, whereas the open symbols represent the simulations with a local conductivity. The case $\zeta = -80$ mV is in grey, the case $\zeta = -20$ mV is in black. The simulations with a constant R are in dotted lines, the simulations with a fixed $2R/d$ are in dashed lines.

In the case of the fixed $2R/d$ ratio, when the conductivity is not local dependent, the simulations are more or less merged with the HS equation, even for the high ζ value. This means that the potential non-linearity highlighted in the previous section has a weak impact on the computation of the charge density. On the contrary, when the simulations are realized with a local conductivity, the simulated EK coefficient is lower than the HS equation. The difference is more important at a high ζ value, and, again, independent of the concentration.

The same kind of gap can be observed with the simulations using a constant radius, unless in the very low salinity domain, where the diffuse layers start to overlap. At low $2R/d$, the EK coefficient

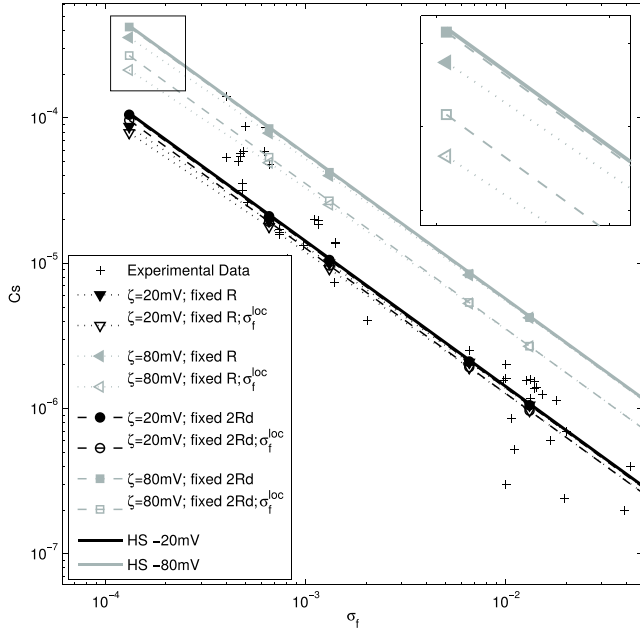


Figure 12. Comparison of the C_S values calculated with the standard σ_f^∞ (solid symbols) and the local σ_f^{loc} (open symbols). For both $\zeta = -20$ mV and $\zeta = -80$ mV, C_S varies in a channel of fixed R , or with R that changes so as to follow the variation of the Debye length (fixed $2R/d$). The HS equation is drawn in solid line.

initiates the downward curvature that was reported in section 3.3, but not the expected upward deviation.

In summary, the species distribution in the vicinity of the mineral has a great impact on the EK coefficient through the bulk fluid conductivity. The change of distribution approaching the mineral stems from the potential. The linear approximation of the potential, used in the HS equation, was found to yield significant discrepancies in the previous section. But the effect of these discrepancies on the charge density and bulk fluid conductivity remains independent of C^∞ .

4.2.3 Computation of a bulk fluid conductivity model

A convenient way to quantify the bulk fluid conductivity, that will be denoted σ_f^* , is to express it as the conductivity that must be injected in the HS equation to obtain the same EK coefficients as the simulated values. By definition,

$$\sigma_f^* = \frac{C_S^\infty}{C_S^{\text{sim}}} \sigma_f^\infty, \quad (28)$$

where σ_f^∞ is the classical conductivity calculated with eq. (12), C_S^∞ is the EK coefficient calculated with eq. (5) using σ_f^∞ , and C_S^{sim} is the EK coefficient simulated with a local conductivity.

Fig. 13(a) shows the σ_f^* obtained with several concentrations and several ζ in semi-log scale. Fig. 13(b) shows the same σ_f^* divided by the concentration that was used for their computation. This highlights that the σ_f^*/C^∞ ratios are the same for the three concentrations. It can be inferred from this that the bulk fluid conductivity is proportional to the concentration of the electrolyte injected in the sample, and that it is a polynomial function of the ζ potential:

$$\sigma_f^*(\zeta, C^{\infty,m}) = C^{\infty,m} (a_3 \zeta^3 + a_2 \zeta^2 + a_1 \zeta + a_0) \quad (29)$$

with $C^{\infty,m}$ in mol L⁻¹, ζ in V, $a_3 = 1511.5$, $a_2 = 689.15$, $a_1 = -50.354$ and $a_0 = 13.346$.

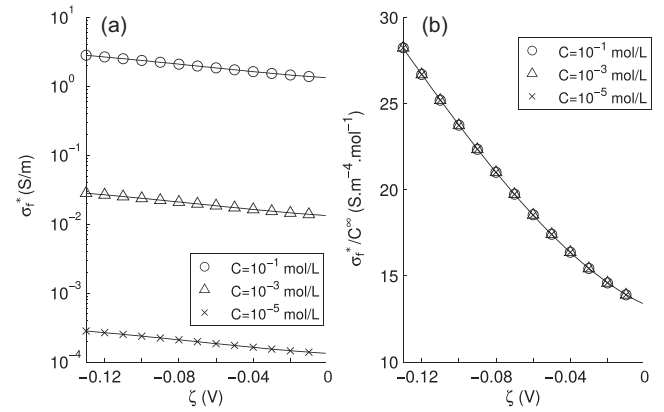


Figure 13. Bulk fluid conductivity deduced from the simulations. (a) Bulk fluid conductivity as a function of ζ for three different concentrations in semi-log scale. (b) Bulk fluid conductivity divided by C^∞ as a function of ζ . Eq. (29) in solid line.

It is noteworthy that when ζ tends to zero, σ_f^* tends to the conductivity measured out of the rock, which is similar to the local conductivity at the centre of the pore, if $d \ll R$.

An analytical expression of the bulk fluid conductivity can be derived by calculating the EK coefficient through the integration of the electrical field over the whole space:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\pi R^2 L} \int_0^L \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{v(r) \rho_e(r)}{\sigma_f^{\text{loc}}(r)} r dr d\theta dl. \quad (30)$$

The fluid velocity is given by the Poiseuille's law, the charge density by eq. (10), the fluid conductivity by eq. (13). Using the Debye-Hückel approximation,

$$\langle E \rangle = -\frac{\delta V}{L} = -\frac{\delta P}{L} \mathcal{I} \quad (31)$$

where

$$\mathcal{I} = \int_0^R -\frac{r(R^2 - r^2) \sum_i z_i e C_i^\infty (1 - \frac{z_i e \zeta}{k_B T} e^{-\frac{(R-r)}{d}})}{2\eta R^2 \sum_i (z_i e)^2 b_i C_i^\infty (1 - \frac{z_i e \zeta}{k_B T} e^{-\frac{(R-r)}{d}})} dr \quad (32)$$

is the resulting EK coefficient. The equalization of eq. (32) to the HS equation expressed with σ_f^* leads to

$$\sigma_f^* = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta \mathcal{I}}. \quad (33)$$

This solution is valid whatever the nature of the ionic species, monovalent or polyvalent, and will be used later in this study. For a 1:1 electrolyte such as NaCl, eq. (32) simplifies to

$$\mathcal{I} = \int_0^R \frac{r(R^2 - r^2) A e^{-\frac{(R-r)}{d}}}{\eta R^2 (e(b_{\text{Na}} + b_{\text{Cl}}) - e(b_{\text{Na}} - b_{\text{Cl}}) A e^{-\frac{(R-r)}{d}})} dr \quad (34)$$

with $A = \frac{e\zeta}{k_B T}$. This expression is compared to the simulations realized at $C^{\infty,m} = 0.1$ mol L⁻¹ in Fig. 14(a). The comparison is expected to be similar whatever the value of C^∞ , since the effect of the local conductivity was shown to be independent of C^∞ in the previous section. The fact that eqs (32) and (34) were derived using the Debye-Hückel approximation allows to decipher whether the impact of the local conductivity fully derives from the better consideration of the ionic distribution at the fluid-rock interface, or if the non-linearity of the potential also contributes to this effect. Both approaches agree for the lowest ζ values, but the discrepancy rapidly increases as ζ increases. This discrepancy between the σ_f^*

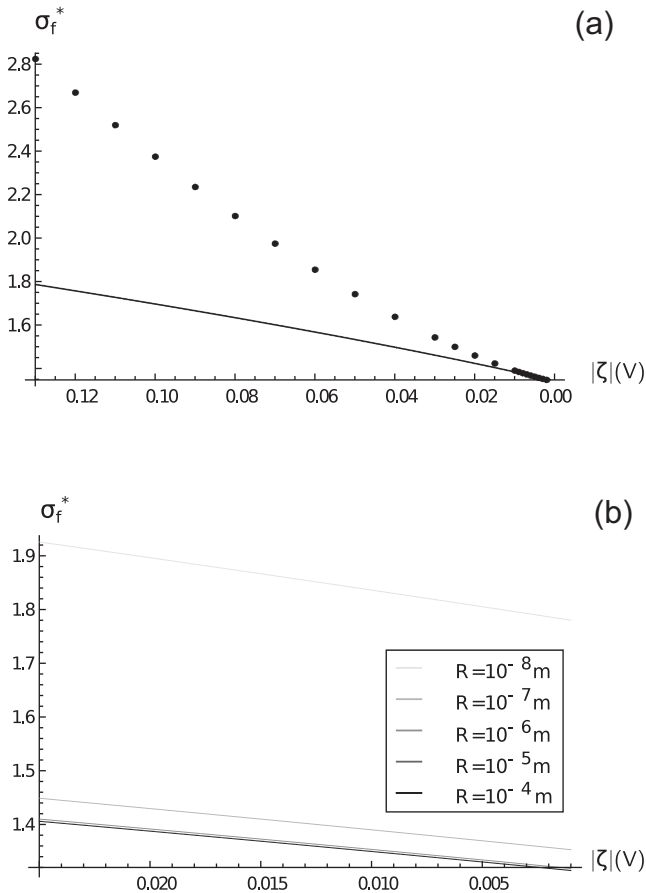


Figure 14. (a) Comparison between σ_f^* computed from the simulations (dots) (see also eq. 29) and σ_f^* computed from eq. (33) (solid line) with $C^{\infty,m} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ and $R = 1.16 \times 10^{-7} \text{ m}$. (b) Effective conductivity calculated from eq. (33) for $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ and several R .

computed from eq. (29) (simulations) and the σ_f^* computed from eq. (33) is evidence that the Debye–Hückel approximation introduces a significant error. Their ratio amounts to 1.5 for the strongest tested ζ .

An important parameter that must be analysed for the validity of these relationships is the sensitivity of σ_f^* to the channel size. σ_f^* is computed for several R at $C^{\infty,m} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 14b). Again, the results are expected to be the same whatever the value of C^{∞} , provided C^{∞} is sufficiently low to be in the range where ε_r and η are constant. We can observe that the bulk fluid conductivity converges to a value that is determined by ζ and C^{∞} with increasing R . If R is too small, σ_f^* is influenced by the diffuse layers overlapping. Above a sufficiently large R , the portion of non-zero potential remains constant, and all increments of capillary diameter merely widen of the portion of channel that does not contribute to the coupling. This results in a convergence toward a bulk fluid conductivity that is independent of the size of the medium. We can notice that this stabilization occurs for a value of R that is rather low (discrepancy < 0.3 per cent when $R > 10^{-6} \text{ m}$ for this concentration), which is a good point for the applicability of this relationship.

In this part, an expression of the bulk fluid conductivity was derived numerically and analytically. This conductivity illustrates a better consideration of the ionic distribution at the fluid-rock interface. The excess of positive species induces a conductivity enhancement which depends on ζ , on the nature of the species, but

Table 3. Chemical analysis of the water after circulating within the samples tested at low salinities. Compositions in mg L^{-1} , charge density in C m^{-3} . The sample marked by an asterisk corresponds to a second measurement. ρ_e^{∞} is the calculated charge density.

Sample	Na	K	Ca	Mg	Cl	SiO ₂	ρ_e^{∞}
F2Y	0.44	0.36	0.8	0.06	0.43	0.26	4109
M16	1.92	0.7	0.46	0.09	1.45	0.3	5307
M16*	0.26	0.12	0.34	0.02	0.3	0.17	1772
Z09	0.44	0.2	0.6	0.04	0.4	0.21	3465
Z16	0.45	0.3	0.64	0.05	0.5	0.34	3261
Z17	0.42	0.14	0.38	0.03	5.8	0.21	−12264
Z19	0.31	0.12	0.54	0.03	0.3	0.21	3022

not on the salinity. The numerical expression provides an insight on the error introduced by the Debye–Hückel approximation, whereas the analytical form is valid for any type of electrolyte, and will be used in the following section.

4.3 Chemical effects at low salinities

It was pointed out in the introduction, that the conductivity undergoes a long time to equilibrate with the sample when the measurements are performed in the low salinity domain. In the current study, the measurements were made with a solution of NaCl initially prepared at $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. After flowing through the sample and being in equilibrium with the rock, an increase of this conductivity was observed. Such increase is the signature of a chemical event. It can be reasonably assumed that the pure initial water attacked the rock and dissolved some particles which joined the electrolyte. Table 3 shows the main components that were measured in the solutions after the measurements. These analyses show the presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions that indicate the presence of calcite in the initial rock. It can be argued that these species would also have been measured with an initial water slightly more concentrated, but probably in a lower proportion (the more concentrated, the less aggressive the water), and would have been overwhelmed by the presence of Na^+ and Cl^- . This section aims at understanding the impact of such modification of the fluid composition.

4.3.1 Non-monovalent species

Considering the presence of non-monovalent species, this study starts by assessing the impact of the species valences on the EK coefficient. Two EK coefficients are simulated with a NaCl electrolyte and a CaCl_2 electrolyte with a conductivity $\sigma_f^{\infty} = 4.34 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. This conductivity is achieved with a concentration $C^{\infty,m} = 3.31 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ for NaCl and $C^{\infty,m} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ for CaCl_2 , with the assumption that $C_{\text{Cl}}^{\infty} = 2C_{\text{Ca}}^{\infty}$.

The HS equation does not make the difference between the two kinds of electrolyte, and gives the value $-3.26 \times 10^{-5} \text{ V Pa}^{-1}$ for both of them. The EK coefficients computed from eq. (32) give $-3.00 \times 10^{-5} \text{ V Pa}^{-1}$ for NaCl and $-2.33 \times 10^{-5} \text{ V Pa}^{-1}$ for CaCl_2 . The EK coefficients simulated with a local conductivity are $-2.93 \times 10^{-5} \text{ V Pa}^{-1}$ for NaCl and $-2.40 \times 10^{-5} \text{ V Pa}^{-1}$ for CaCl_2 . It can be reminded that the analytical derivation of the EK coefficient with the bulk fluid conductivity allows to comprehend the distribution of the species at the fluid-rock interface, while the simulations with the local conductivity enable, in addition, to avoid the use of the Debye–Hückel approximation.

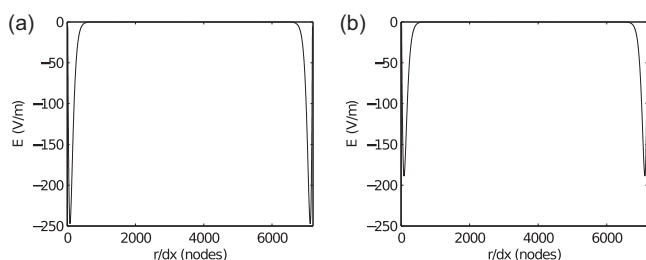


Figure 15. Electrical field simulated with $\zeta = -20$ mV. (a) NaCl $C^{\infty, m} = 3.31 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$. (b) CaCl $_2$ $C^{\infty, m} = 10^{-5}$ mol L $^{-1}$.

In both cases, the EK coefficients computed with the valences of CaCl $_2$ are inferior to the EK coefficients computed with the valences of NaCl. For the coefficients derived analytically, the ratio between NaCl and CaCl $_2$ amounts to 1.28, while it amounts to 1.22 for the simulated coefficients. This means that to reach the EK coefficient obtained with NaCl, the ζ potential of CaCl $_2$ must be multiplied by approximately 1.25, giving -25 mV, instead of -20 mV. When the calculation is made with $\zeta = -80$ mV, this ratio amounts to 1.43, which requires $\zeta = -115$ mV instead of -80 mV for CaCl $_2$.

As a rule, the valence of the negative ion is of negligible importance, since the decrease of the amount of negative species approaching the mineral is approximately the same whatever ζ . On the contrary, the amount of positive species varies a lot with ζ , which enhances the sensitivity to the positive valence. According to eq. (32) the contribution of the valence appears mainly through the conductivity, due to the $(ez_i)^2$ term. Using a non-monovalent counterion, the charge density and the local conductivity both increase compared to NaCl, but the increase of the conductivity overcomes the increase of the charge density, and results in a lower electrical field, as shown by Fig. 15. This lower electrical field yields a lower potential difference, and then a lower EK coefficient.

The consequence of these results is that deriving ζ potentials of polyvalent species using the HS equation introduces a significant error. This error stems from the lack of consideration of the fluid conductivity enhancement near the interface, that lowers the EK coefficient. This decrease of EK coefficient is generally interpreted as a decrease of ζ potential with increasing valence. We can observe here that the ionic valence decreases the EK coefficient mechanically, even in the absence of ζ variation.

4.3.2 Species release in the low salinity domain

The fluids expelled from the samples were analysed whenever possible. The main chemical components present in the solutions are listed in Table 3. The total charge density is computed by combining eqs (10) and (11), which gives

$$\rho_e^\infty = \sum_i^n \rho_i^\infty = \sum_i^n ez_i C_i^\infty. \quad (35)$$

The charge densities computed from the chemical analyses are systematically non-zero due to the fact that these analyses are not exhaustive. We assume that they reflect the main components that were released in the rock, that the electroneutrality in the beaker was provided by some interactions with the reservoir at the exit of the sample, and that the resulting negative species have not been listed.

The full set of chemical species is injected in the algorithm. In Fig. 16, the measured values are in black, the simulations using a

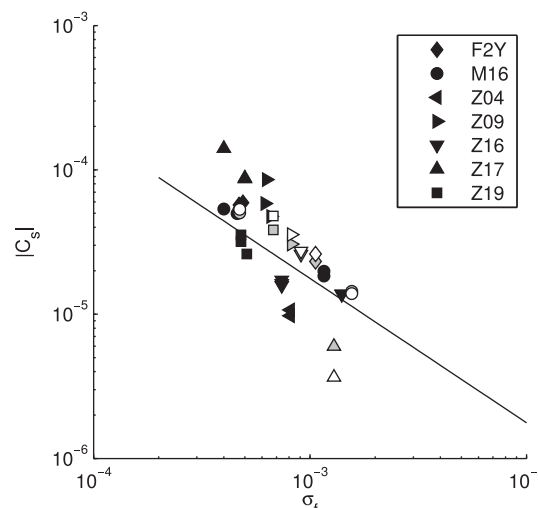


Figure 16. Low salinity domain. (a) EK measurements in black, prediction of eq. (5) with $\zeta = -25$ mV in solid line. Simulations using the chemical analyses in Table 3 with a constant conductivity in grey, simulations with a local conductivity in white ($\zeta = -25$ mV).

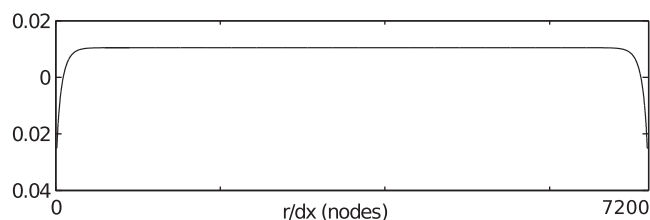


Figure 17. Potential cross-section of the simulation with the chemical composition of F2Y.

classical conductivity are in grey, the simulations with a local conductivity are in white. For each sample, the conductivity calculated from the chemical analysis is greater than the measured conductivity. All the simulations are performed with $\zeta = -25$ mV. Contrary to the previous paragraph, where it was shown that polyvalent counterions lower the streaming potential, the simulated EK coefficients are above the HS equation reference, apart from Z17 which shows a surprising high content of Cl $^-$. This phenomenon can find an explanation in the diversity of species involved here: for a pure 1:1 electrolyte, eq. (35) creates naturally a zero charge density in the centre of the pore, due to the equal proportion and equal valences of the species. The adjunction of positive species makes this charge density increase, as shown by the computed ρ_e values. The source term of the Poisson–Boltzmann equation being positive, the potential does not decay to zero far from the rock surface, but reaches a positive constant, as shown in Fig. 17. As referred in Section 3.3, a non-zero potential in the centre of the capillary makes the EK coefficient depart from the HS reference. For a negative potential, as it can be encountered in small channels at low salinities where the condition $d \ll R$ is not satisfied, the EK coefficient is lower than HS. In the present case, the potential created by the massive ion excess is positive, which results in an EK coefficient greater than HS.

However, we can notice that two measurements were made with the samples M16 and Z16. As it could be expected, the conductivity measured at the second measurement is lower than the conductivity measured at the first measurement, since the major part of the species that could be detached from the surface was removed during the first measurement. Yet, the EK coefficients of the first

measurements do not seem affected by their more important positive charge excess. The EK measurements of M16 show the same gap with the HS reference, while the EK measurements of Z16 are similar. If the low salinities generate a massive excess of positive species that is able to increase the EK coefficient as much as what is observed in the simulations, the first EK measurement should be greater than the second one, which is not observed with these two experiments. The simulations show that an overconcentration of cations can increase the EK coefficient, but the experimental data are too scattered and not sufficiently numerous to confirm this hypothesis.

5 DISCUSSION

In this study, the ζ potential is set as a free parameter. It is a rock characteristic that cannot be measured directly, and is always the result of a calculation. The literature reports numerous values of this potential for various fluid-mineral interfaces. A linear correlation between ζ and the logarithm of the counterion concentration was observed (Overbeek 1952; Hunter & Wright 1971). ζ was found to be a decreasing function of C^∞ due to the diffuse layer contraction with increasing salinity. The main other parameters influencing ζ are the pH, the temperature, the electrolyte and the nature of the mineral. The compilation made by Pride & Morgan (1991) on NaCl/quartz and KCl/quartz data at room temperature and pH = 7 gave

$$\zeta = a + b \log C \quad (36)$$

with $a = 8$ mV and $b = 26$ mV. A complex model for a and b was proposed by Revil *et al.* (1999a), expressing these coefficients as a function of additional parameters. Recently, Luong & Sprik (2014) pointed out that the use of such logarithmic law in the HS equation hardly allows to match the EK coefficient of rocks, and that a constant ζ could be deduced, as in Jouniaux & Ishido (2012) using the compilation of Allègre *et al.* (2010). The same observation is possible in Fig. 18, where the HS equation expressed with eq. (36) passes far above the main cluster of experimental data (grey circles). However, it must be underlined that the simulations of the present work, that mimic the behaviour of the HS equation, are based upon the geometry of a simple capillary, which is a poor representation of realistic geomaterials. Consequently, it seems natural to observe a gap between the HS equation (reproduced by the simulations) and the experimental data, since they do not involve the same petrophysical features. The dots in Fig. 18 report the data from the compilation made by Pride & Morgan (1991) on quartz minerals (Gaudin & Fuerstenau 1955; Li & De Bruyn 1966; Sidorova *et al.* 1975), the data from Ishido & Mizutani (1981) and the data from Lorne *et al.* (1999a) on crushed sand and crushed sandstone. All of them have in common to arise from measurements on ultraclean beads or quartz grains, washed with acid and/or ultrapure water.

Several authors highlighted a link between streaming potentials and the porous structure. Analytical models have demonstrated the EK dependence on grain-size (Revil *et al.* 1999b; Glover *et al.* 2006), pore size and pore throat size (Glover & Déry 2010). In these models the sensitivity to these parameters arise from the surface conductivity term in the HS equation, but it was pointed out by Glover & Déry (2010) that the ζ value itself could be dependent on the grain size, probably due to its role in the positioning of the shear plane. More importantly, the study performed by Lorne *et al.* (1999b) on Fontainebleau sandstones and Villejust quartzite showed that for an electrolyte resistivity $<10^{-2}$ S m $^{-1}$, the measurements on crushed samples are systematically higher than the measure-

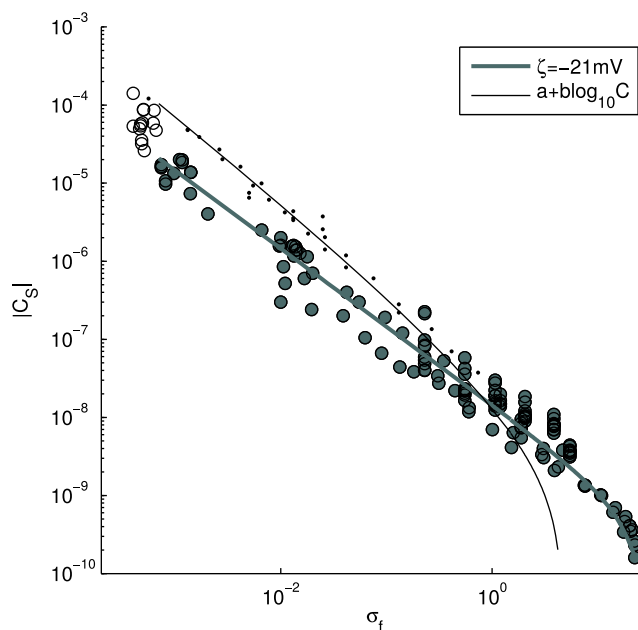


Figure 18. EK coefficient computed using the HS equation and two ζ models compared to measurements. The grey line is calculated using a constant ζ computed with a linear fit, the thin line is the $a + b \log C$ model from Pride & Morgan (1991). The circles are the measurements on sands and sandstones, the dots are the measurements on ultraclean beads or quartz grains.

ments on intact rocks. They suggested that the streaming potential is sensitive to the flow path, and that in the case of crushed samples, the hydraulic tortuosity is similar to the electric tortuosity of the network, which is not the case with intact rocks. Considering this, ζ potentials could only be inferred from measurements on crushed samples, due to the fact that intact rocks with lower permeabilities complexify the interaction between the EDL and the flow pattern. The gap between the ζ potential deduced from intact and crushed sandstones observable on their figs 9 and 10, increases with decreasing salinity and is quite comparable to the gap observed between the dots and the grey circles in Fig. 18. This observation supports their hypothesis that the streaming potential is sensitive to the percolation patterns in the rock, and to the petrophysical features that govern the flow. A plausible reason for the increase of the gap with decreasing salinity could be the increase of the thickness of the diffuse layer. In the high salinity domain, the diffuse layer is small, the major portion of velocity field is multiplied by a zero potential, and thus, the velocity changes from one structure to another are barely emphasized. With decreasing salinity, the diffuse layer increases, and enhances a greater portion of the velocity field. Consequently, the velocity changes due to the changes of tortuosity, could be better taken into account. Nonetheless, further work is needed to support the idea that this phenomenon results in a lower EK coefficient with increasing tortuosity.

In addition to the difference of structure between a rock and a grain packing, it can also be debated whether the degree of purity of the material is able to impact the streaming potential, through the unveiling of quartz surface. This question was raised by Lorne *et al.* (1999a) who performed an EK measurement after washing the sample with acid. The ζ potential measured after the cleaning was not found to be much more than the measurement before. However, it is reported in the initial sample preparation procedure that the samples were cleaned by circulating successive reservoirs of pure

water for several hours until the conductivity attained a stable value. It can be inferred from this that the remaining quantity of impurities was already very low. It cannot be excluded, therefore, that the gap between the dots and the grey circles on Fig. 18 could be, at least partly, due to the difference of cleanliness between pure quartz mineral and natural sandstones.

Considering that the parameters impacting the ζ potential are numerous and difficult to control, it is convenient to use an apparent ζ potential that encapsulates all these complex effects inherent to the rock fabric. By setting this parameter constant, with the proper viscosity and permittivity relationships, and with the use of a linear fit combining eq. (5) and eq. (12), a good agreement with the experimental data set (grey data) is found for $\zeta = -21$ mV. Data at low salinity are not included due to their particular behaviour. This value increases to -23 mV with the use of eq. (29) (bulk fluid conductivity), instead of eq. (12). This constant ζ is a practical approximation, allowing to compute realistic EK coefficients on sands and sandstones without knowledge of the rock parameters such as porosity, formation factor or cementation exponent. It can be useful for people interested in studying the streaming potential phenomenon and related geophysical corollaries per se, without sensitivity to detailed petrophysical features, like in the current study.

The measurements at high salinity performed by Jaafar *et al.* (2009) and Vinogradov *et al.* (2010) showed that the EK coefficient was decreasing less than the prediction using eq. (36) in the HS equation. The ζ potentials that they calculate from their measurements appear to be constant or slightly increasing in this range of salinity. Their interpretation was that contrary to the Boltzmann theory that describes ions as point charges, real ions have an incompressible thickness, that prevents the diffuse layer from decreasing endlessly with increasing concentration. This incompressible thickness leads to a floor value for the ζ potential. However, the local decrease of the permittivity in the vicinity of the mineral can decrease the EK coefficient, and such decrease would require an increasing ζ with increasing salinity instead of a constant ζ (Glover *et al.* 2012). The current simulations show that the local permittivity does decrease the EK coefficient, but not in a significant manner. The model for local viscosity provided by Pride & Morgan (1991) is of the same type, and lets expect the same order of impact. These results do not tip the balance towards a necessary increase of ζ in the high salinity domain, due to local permittivity and viscoelectric effects.

At very low salinities, after equilibrium with the rock, the pore fluid conductivity shows an increase compared to its initial value. This difference between the initial conductivity and the conductivity at the moment of the streaming potential measurement was pointed out by Walker *et al.* (2014), who showed that this effect must be taken into account for concentrations $< 10^{-3}$ mol L $^{-1}$. The chemical analyses of the expelled fluid show the release of a variety of species in proportion comparable to the amount of initial species. In these cases, the deduced ζ potentials may be disturbed by the presence of anomalous species. For a given ζ , the simulations show that a massive excess of positive species is able to increase the EK coefficient. The experiments performed on two separate days do not confirm this trend, but it is an interesting research prospect that could deserve further investigations.

The key point of this article is the derivation of a model for the pore fluid conductivity, that derives both from the fluid and from the remote effect of the mineral surface charge. It is known that the species density depends on the potential experienced locally by the ions. In the middle of the pore, if $d \ll R$, the potential is zero, and the species distribution is similar to what can be observed out of the capillary. In the vicinity of the mineral the potential increases

up to the value fixed by ζ , the quantity of negative ions decreases, and the quantity of positive ions increases. This increase is correlated to the magnitude of ζ : the higher ζ , the greater the increase. This excess of positive species generates a local enhancement of the fluid conductivity that impacts the global streaming current. These local variations of the fluid conductivity have been quantified through the derivation of a bulk fluid conductivity model, both numerically and analytically. These expressions allow to consider the species distribution that really takes place in the porous medium, which is not possible with the classical formulation of the electrolyte conductivity.

The advantage of the numerical expression upon the analytical one is that its derivation is not based on the Debye–Hückel approximation. This approximation makes consider, in the vicinity of the mineral, a potential that is greater than the potential really experienced by the ions. Without this approximation, the sensitivity of the conductivity to the ζ variations is modified. With a larger conductivity, a larger ζ is needed to reach the same EK values, and the ζ potentials derived from experiments using the HS equation appears to be in serious error. In the low salinity domain, the real potential of the shear plane could be twice the value given by eq. (36). Unfortunately, this approximation is hard to avoid, due to lack of solution for the fully non-linear form of the Poisson–Boltzmann equation in general conditions. It can also be argued that the error that is made in one sense by deriving the ζ potential, is made in the opposite sense by reinjecting the ζ potential in the HS equation, which amounts to a null operation. But the sensitivity to Debye–Hückel approximation is probably not the same for all the types of electrolyte.

Using the analytical expression, the impact of a non-monovalent counterion has been quantified. The increase of the valence increases the thickness of the diffuse layer, as well as the magnitude of the local conductivity enhancement. Consequently, all the ζ potentials of non-monovalent counterions that are deduced from EK measurements through the HS equation are likely to be underestimated. The lower EK coefficients of non-monovalent species are (at least partly) due to the increase of bulk fluid conductivity with increasing valence. The classical conductivity does not allow to comprehend these local variations, and hence the sensitivity to the valence. The real ζ potentials of non-monovalent species are likely to be not as low as the ones derived using the HS equation (Watillon & De Backer 1970; Lorne *et al.* 1999a; Gu & Li 2000), especially at low concentration, where ζ reaches a strong magnitude.

6 CONCLUSIONS

A compilation of EK coefficients on sands and sandstones showing anomalous behaviours at high and low salinities was compared to simulations and analytical solutions. The conclusions of this article are the following: (i) A coupled LB algorithm is implemented and shown able to model streaming potentials properly. (ii) The salinity dependence of permittivity and viscosity must be taken into account in the high salinity domain (typically when $C^{\infty,m} > 0.1$ mol L $^{-1}$). The local variations of these quantities increase with increasing salinity, but remain negligible. (iii) The low salinities generate a diversity of species that complexifies the interpretation of ζ potentials in this domain, in the case of natural materials. This release of chemical species could be responsible for the apparent increase of the EK coefficient. (iv) Considering intact rocks, the salinity dependence of the ζ potential appears blurred, and a constant approximation is proposed. (v) Overall, a model for bulk fluid electrical

conductivity is derived. The numerically derived expression allows to break free from the Debye–Hückel approximation, whereas the analytical expression is valid whatever the type of the species. This model allows to consider the change of ionic distribution at the vicinity of the rock mineral, as well as the nature of the electrolyte, which is particularly important at low concentration, and in the presence of a polyvalent counterion. Using this model, we can observe that the ζ potentials of polyvalent cations are usually underestimated, due to the lack of consideration of conductivity enhancement with increasing valence.

ACKNOWLEDGEMENTS

The measurements of this study were performed by Laurence Jouniaux and Maria Zamora, and the solutions were analysed by Nicole Catel at the laboratory of Ecole Normale Supérieure, Paris, 2001. This work benefited from the support of the University of Strasbourg, the CNRS, NEEDS MIPOR and the Direction Informatique (Pôle HPC) of the University of Strasbourg. We thank Damien Daval, Damien Jougnot, Jean-Christophe Géminard, Eirik Flekkøy and Steve Pride for valuable discussions.

REFERENCES

- Ahmad, M.U., 1964. A laboratory study of streaming potentials, *Geophys. Prospect.*, **12**(1), 49–64.
- Alkafeef, S. & Alajmi, A., 2006. Streaming potentials and conductivities of reservoir rock cores in aqueous and non-aqueous liquids, *Colloids Surf. A*, **289**, 141–148.
- Allègre, V., Jouniaux, L., Lehmann, F. & Sailhac, P., 2010. Streaming Potential dependence on water-content in fontainebleau sand, *Geophys. J. Int.*, **182**, 1248–1266.
- Booth, F., 1951. The dielectric constant of water and the saturation effect, *J. Chem. Phys.*, **19**(4), 391–394.
- Bouchaud, E., 1997. Scaling properties of cracks, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**(21), 4319–4344.
- Bourbie, T. & Zinszner, B., 1985. Hydraulic and acoustic properties as a function of porosity in Fontainebleau sandstone, *J. geophys. Res.*, **90**(B13), 11 524–11 532.
- Briggs, D., 1928. The determination of the zeta-potential on cellulose-a method, *J. Phys. Chem.*, **32**(5), 641–675.
- Chai, Z. & Shi, B., 2008. A novel lattice Boltzmann model for the Poisson equation, *Appl. Math. Modelling*, **32**, 2050–2058.
- Chopard, B. & Droz, M., 1998. *Cellular Automata Modeling of Physical Systems*, Cambridge Univ. Press.
- Flekkøy, E.G., 1993. Lattice Bhatnagar-Gross-Krook models for miscible fluids, *Phys. Rev. E*, **47**, 4247–4257.
- Gao, Y. & Hu, H., 2010. Seismoelectromagnetic waves radiated by a double couple source in a saturated porous medium, *Geophys. J. Int.*, **181**, 873–896.
- Gao, Y., Chen, X., Hu, H. & Zhang, J., 2013. Early electromagnetic waves from earthquake rupturing: ii validation and numerical experiments, *Geophys. J. Int.*, **192**(3), 1308–1323.
- Gaudin, A.M. & Fuerstenau, D.W., 1955. Streaming potential studies: quartz flotation with cationic collectors, *Min. Eng., Trans. AIME*, **202**, 66–72.
- Glover, P. & Déry, N., 2010. Streaming potential coupling coefficient of quartz glass bead packs: dependence on grain diameter, pore size, and pore throat radius, *Geophysics*, **75**, F225–F241.
- Glover, P.W.J., Zadjali, I.I. & Frew, K.A., 2006. Permeability prediction from MICP and NMR data using an electrokinetic approach, *Geophysics*, **71**, F49–F60.
- Glover, P.W.J., Walker, E. & Jackson, M.D., 2012. Streaming-potential coefficient of reservoir rock: a theoretical model, *Geophys. J. Int.*, **77**(2), D17–D43.
- Grahame, D.C., 1947. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chem. Rev.*, **41**(3), 441–501.
- Gu, Y. & Li, D., 2000. The ζ -potential of glass surface in contact with aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **226**(2), 328–339.
- Guichet, X., Jouniaux, L. & Pozzi, J.-P., 2003. Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions, *J. geophys. Res.*, **108**(B3), doi:10.1029/2001JB001517.
- Guichet, X., Jouniaux, L. & Catel, N., 2006. Modification of streaming potential by precipitation of calcite in a sand–water system: laboratory measurements in the pH range from 4 to 12, *Geophys. J. Int.*, **166**(1), 445–460.
- Guo, Z., Shi, B. & Zheng, C., 2002. A coupled lattice BGK model for the boussinesq equations, *Int. J. Numer. Methods Fluids*, **39**(4), 325–342.
- Hunter, R.J., 1981. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press Inc.
- Hunter, R.J. & Wright, H.J.L., 1971. The dependence of electrokinetic potential on concentration of electrolyte, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**(3), 564–580.
- Hunter, R.J., 1966. The interpretation of electrokinetic potentials, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**(3), 231–239.
- Ishido, T. & Mizutani, H., 1981. Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics, *J. geophys. Res.*, **86**(B3), 1763–1775.
- Jaafar, M.Z., Vinogradov, J. & Jackson, M.D., 2009. Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with high salinity NaCl brine, *Geophys. Res. Lett.*, **36**(21), doi:10.1029/2009GL040549.
- Jackson, M.D. & Leinov, E., 2012. On the validity of the “thin” and “thick” double-layer assumptions when calculating streaming currents in porous media, *Int. J. Geophys.*, doi:10.1155/2012/897807.
- Jouniaux, L. & Ishido, T., 2012. Electrokinetics in Earth Sciences: a tutorial, *Int. J. Geophysics*, doi:10.1155/2012/286107.
- Jouniaux, L. & Pozzi, J.-P., 1997. Laboratory measurements anomalous 0.1–0.5 Hz streaming potential under geochemical changes: Implications for electrotelluric precursors to earthquakes, *J. geophys. Res.*, **102**(B7), 15 335–15 343.
- Jouniaux, L., Lallemand, S. & Pozzi, J.-P., 1994. Changes in the permeability, streaming potential and resistivity of a claystone from the Nankai prism under stress, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 149–152.
- Jouniaux, L., Pozzi, J.-P., Berthier, J. & Massé, P., 1999. Detection of fluid flow variations at the Nankai trough by electric and magnetic measurements in boreholes or at the seafloor, *J. geophys. Res.*, **104**, 29 293–29 309.
- Jouniaux, L., Bernard, M.-L., Zamora, M. & Pozzi, J.-P., 2000. Streaming potential in volcanic rocks from Mount Peleé, *J. geophys. Res.*, **105**, 8391–8401.
- Kirby, B.J. & Hasselbrink, E.F., 2004. Zeta potential of microfluidic substrates: 1. theory, experimental techniques, and effects on separations, *Electrophoresis*, **25**(2), 187–202.
- Leroy, P., Revil, A., Kemna, A., Cosenza, P. & Ghorbani, A., 2008. Complex conductivity of water-saturated packs of glass beads, *J. Colloid Interface Sci.*, **321**(1), 103–117.
- Levy, A., Andelman, D. & Orland, H., 2012. Dielectric constant of ionic solutions: A field-theory approach, *Phys. Rev. Lett.*, **108**(22), doi:10.1103/PhysRevLett.108.227801.
- Li, H. & De Bruyn, P., 1966. Electrokinetic and adsorption studies on quartz, *Surf. Sci.*, **5**(2), 203–220.
- Li, S., Pengra, D. & Wong, P., 1995. Onsager’s reciprocal relation and the hydraulic permeability of porous media, *Phys. Rev. E*, **51**(6), 5748–5751.
- Lide, D.R., 2005. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press.
- Lorne, B., Perrier, F. & Avouac, J.-P., 1999a. Streaming potential measurements. 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples, *J. geophys. Res.*, **104**(B8), 17 857–17 877.
- Lorne, B., Perrier, F. & Avouac, J.-P., 1999b. Streaming potential measurements. 2. relationship between electrical and hydraulic flow patterns from rocks samples during deformations, *J. geophys. Res.*, **104**(B8), 17 879–17 896.
- Luong, D.T. & Sprik, R., 2014. Examination of a theoretical model of streaming potential coupling coefficient, *Int. J. Geophys.*, doi:10.1155/2014/471819.

- Maineult, A., Jouniaux, L. & Bernabé, Y., 2006. Influence of the mineralogical composition on the self-potential response to advection of KCl concentration fronts through sand, *Geophys. Res. Lett.*, (33), L24311, doi:10.1029/2006GL028048.
- Mauri, G., Williams-Jones, G. & Saracco, G., 2010. Depth determinations of shallow hydrothermal system by self-potential and multi-scale wavelet tomography, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **191**, 233–244.
- Misztal, M.K., Hernandez-Garcia, A., Matin, R., Sørensen, H.O. & Mathiesen, J., 2015. Detailed analysis of the lattice Boltzmann method on unstructured grids, *J. Comput. Phys.*, **297**, 316–339.
- Morgan, F.D., Williams, E.R. & Madden, T.R., 1989. Streaming potential properties of westerly granite with applications, *J. geophys. Res.*, **94**(B9), 12 449–12 461.
- Neuville, A., Toussaint, R. & Schmittbuhl, J., 2010. Hydrothermal coupling in a self-affine rough fracture, *Phys. Rev. E*, **82**, 036317, doi:10.1103/PhysRevE.82.036317.
- Neuville, A., Flekkøy, E.G. & Toussaint, R., 2013. Influence of asperities on fluid and thermal flow in a fracture: A coupled lattice Boltzmann study, *J. geophys. Res.*, **118**, 3394–3407.
- Obliger, A., Duvail, M., Jardat, M., Coelho, D., Békri, S. & Rotenberg, B., 2013. Numerical homogenization of electrokinetic equations in porous media using lattice-boltzmann simulations, *Phys. Rev. E*, **88**, 013019, doi:10.1103/PhysRevE.88.013019.
- Ogilvy, A.A., Ayed, M.A. & Bogoslovsky, V.A., 1969. Geophysical studies of water leakages from reservoirs, *Geophys. Prospect.*, **17**(1), 36–62.
- Overbeek, J.T.G., 1952. Electrochemistry of the double layer, in *Colloid Science, Irreversible Systems*, vol. 1, pp. 115–193, ed. Kyuyt, H.R., Elsevier.
- Pengra, D.B., Li, S.X. & Wong, P.Z., 1999. Determination of rock properties by low frequency ac electrokinetics, *J. geophys. Res.*, **104**(B12), 29 485–29 508.
- Perrier, F. & Froidefond, T., 2003. Electrical conductivity and streaming potential coefficient in a moderately alkaline lava series, *Earth planet. Sci. Lett.*, **210**, 351–363.
- Pozzi, J.-P. & Jouniaux, L., 1994. Electrical effects of fluid circulation in sediments and seismic prediction, *C.R. Acad. Sci., Paris II*, **318**(1), 73–77.
- Press, W.H., 2007. *Numerical Recipes 3rd edition: The Art of Scientific Computing*, Cambridge Univ. Press.
- Pride, S., 1994. Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media, *Phys. Rev. B*, **50**, 15 678–15 696.
- Pride, S. & Morgan, F.D., 1991. Electrokinetic dissipation induced by seismic waves, *Geophysics*, **56**(7), 914–925.
- Revil, A. & Glover, P., 1998. Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays, *Geophys. Res. Lett.*, **25**(5), 691–694.
- Revil, A., Pezard, P.A. & Glover, P.W.J., 1999a. Streaming potential in porous media 1. Theory of the zeta-potential, *J. geophys. Res.*, **104**, 20 021–20 031.
- Revil, A., Schwaeger, H., Cathles, L.M., III & Manhardt, P.D., 1999b. Streaming potential in porous media: 2. Theory and application to geothermal systems, *J. geophys. Res.*, **104**(B9), 20 033–20 048.
- Rolland, A., Toussaint, R., Baud, P., Conil, N. & Landrein, P., 2014. Morphological analysis of stylolites for paleostress estimation in limestones, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, **67**, 212–225.
- Rothman, D.H. & Zaleski, S., 1997. *Lattice-Gas Cellular Automata*, Cambridge Univ. Press.
- Ruffet, C., Guéguen, Y. & Darot, M., 1991. Complex conductivity and fractal microstructures, *Geophysics*, **56**, 758–768.
- Rutgers, A., 1940. Streaming effects and surface conduction. streaming potentials and surface conductance, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 69–80.
- Sailhac, P. & Marquis, G., 2001. Analytic potentials for the forward and inverse modeling of sp anomalies caused by subsurface fluid flow, *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 1851–1854.
- Saracco, G., Labazuy, P. & Moreau, F., 2004. Localization of self-potential sources in volcano-electric effect with complex continuous wavelet transform and electrical tomography methods for an active volcano, *Geophys. Res. Lett.*, (31), L12610, doi:10.1029/2004GL019554.
- Saunders, J.H., Jackson, M.D. & Pain, C.C., 2008. Fluid flow monitoring in oilfields using downhole measurements of electrokinetic potential, *Geophysics*, **73**, E165–E180.
- Sen, P. & Goode, P., 1992. Influence of temperature on electrical conductivity on shaly sands, *Geophysics*, **57**, 89–96.
- Sidorova, M.P., Fazylova, M. & Fridrikhsberg, D.A., 1975. Electrokinetic studies of some model systems: quartz-electrolyte solutions, in *Proc. Inter. Conf. Colloid Surf. Sci.*, ed. Wolfram, E., Elsevier Science Publ. Co., Inc.
- Vinogradov, J. & Jackson, M., 2011. Multiphase streaming potential in sandstones saturated with gas/brine and oil/brine during drainage and imbibition, *Geophys. Res. Lett.*, **38**, L01301, doi:10.1029/2010GL045726.
- Vinogradov, J., Jaafar, M.Z. & Jackson, M.D., 2010. Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with natural and artificial brines at high salinity, *J. geophys. Res.*, **115**(B12), doi:10.1029/2010JB007593.
- Walker, E., Glover, P.W.J. & Ruel, J., 2014. A transient method for measuring the DC streaming potential coefficient of porous and fractured rocks, *J. geophys. Res.*, **119**(2), 957–970.
- Wang, M. & Kang, Q., 2010. Modeling electrokinetic flows in microchannels using coupled lattice boltzmann methods, *J. Comput. Phys.*, **229**, 728–744.
- Wang, J. & Hu, H., 2012. The determination of electrokinetic coupling coefficient and zeta potential of rock samples by electrokinetic measurements, *Adv. Mater. Res.*, **516–517**, 1870–1873.
- Wang, J., Hu, H., Guan, W. & Li, H., 2015. Electrokinetic experimental study on saturated rock samples: zeta potential and surface conductance, *Geophys. J. Int.*, **201**(2), 869–877.
- Warden, S., Garambois, S., Jouniaux, L., Brito, D., Sailhac, P. & Bordes, C., 2013. Seismoelectric wave propagation numerical modeling in partially saturated materials, *Geophys. J. Int.*, **194**, 1498–1513.
- Watillon, A. & De Backer, R., 1970. Potentiel d'écoulement, courant d'écoulement et conductance de surface à l'interface eau-verre, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **25**(2), 181–196.
- Werner, C., Körber, H., Zimmermann, R., Dukhin, S. & Jacobasch, H.-J., 1998. Extended electrokinetic characterization of flat solid surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, **208**(1), 329–346.
- Wolf-Gladrow, D.A., 2005. *Lattice Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models —An Introduction*, Springer.
- Zyserman, F., Jouniaux, L., Warden, S. & Garambois, S., 2015. Borehole seismoelectric logging using a shear-wave source: possible application to CO₂ disposal?, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **33**, 82–102.

APPENDIX: ROUGH SURFACE

The current model assumes that the fluid–rock interface is perfectly planar, but real porous surfaces show anfractuosités. It is demonstrated that these anfractuosités are able to impact the flow (e.g. Bouchaud 1997). In this appendix, the tests are performed with synthetic rough surfaces. The rough surfaces are generated using the same procedure as Press *et al.* (1992), Neuville *et al.* (2010) and Rolland *et al.* (2014). The capillary aperture is adapted to the Debye length so that $2R/d = 120$. The flow is simulated on a 200×250 matrix, so as to get a significant portion of surface. Using the criterion $d/dx = 60$ (see Section 3.3), the electrical potential is simulated on a 5755×7200 grid, which represents a heavy computation. This problem could be lightened through the use of unstructured LB simulations that couple LB methods with finite volume schemes (Misztal *et al.* 2015). The maximum thickness of the asperities is denoted by H . Fig. A1 shows the velocity field, electrical potential and electrical field in a situation where H amounts to 4 per cent of the diameter of the channel, giving $H/d = 4.8$, and in a situation where H reaches 8 per cent of the diameter, giving $H/d = 9.6$. In both cases, the asperities lower the EK coefficient compared to the

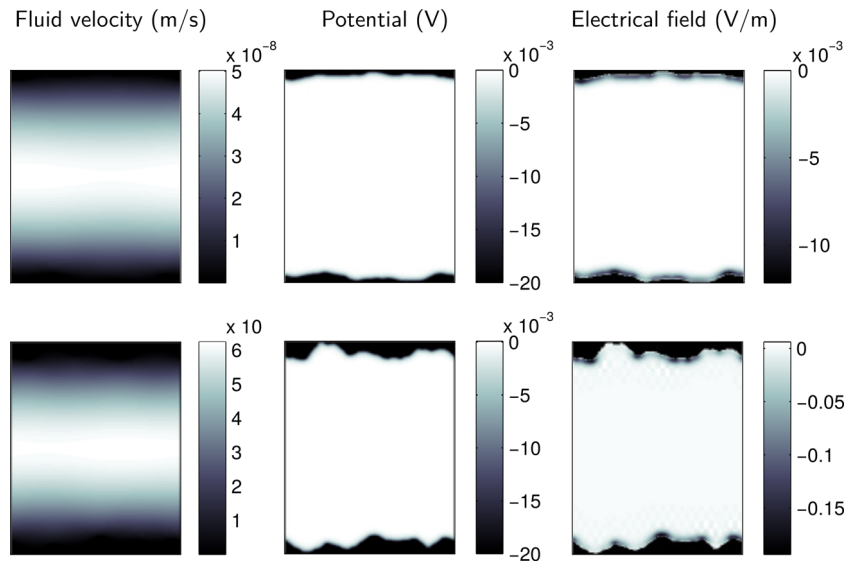


Figure A1. Simulated velocity, potential and electrical field in a channel with asperities. First row: $H/d = 4.8$; second row: $H/d = 9.6$.

planar situation, even if some instabilities have to be reported in the computation of the potential with increasing surface roughness. The anfractuosités make the zero fluid speed areas increase, whereas the potential remains in the same proportion. The difference with HS amounts to 8 per cent for $H/d = 4.8$, and reaches 25 per cent for $H/d = 9.6$. This would mean that for a given geometry, the decrease

of the EK coefficient would be more important for thin diffuse layers as encountered at high salinities. However, such a deviation needs the support of a sufficiently high H to be observable, and further work is needed to determine if this effect is not overwhelmed by other features of the porous complexity such as the grain sizes or the pore and pore throat diameters (Leroy *et al.* 2008).

2.7 Conclusions

Le modèle de Boltzmann sur réseau a permis d'étudier les différentes hypothèses couramment invoquées dans l'étude du phénomène d'électrofiltration. Nous avons vu que les variations de viscosité et de permittivité permettent de rendre compte de la chute de C_S lorsque la concentration approche de la limite de solubilité du sel. Cette baisse de la permittivité influe notamment sur la longueur de Debye, qui décroît d'autant plus lorsque la concentration augmente. Toutefois, cette diminution de la longueur de Debye due à l'augmentation de la concentration et à la diminution de la permittivité est limitée par la taille des ions adsorbés aux parois du capillaire. Cette limitation, remarquée entre autres par Jaafar et al. (2009); Vinogradov et al. (2010), se traduit par un potentiel ζ constant dans cette gamme de salinité. Ces constations sont utiles si l'on envisage des applications dans un contexte côtier, maritime, ou simplement en présence d'un électrolyte très concentré.

A basse salinité, l'augmentation de C_S pourrait être induite par le changement de composition chimique du fluide. Ce changement est observable grâce à la valeur de la conductivité, supérieure à sa valeur initiale après équilibre avec la roche. Cette augmentation de conductivité est la conséquence de la dissolution d'impuretés au passage de l'eau, qui se retrouvent dans les analyses chimiques. On a montré ici que si un tel excès de charges positives est possible, cet excès est capable de faire augmenter C_S sans avoir à modifier la valeur de ζ . Néanmoins, une légère hausse de ζ , tout en n'étant pas indispensable, n'est pas à exclure, du fait du décapage du minéral. Le principal intérêt de ce résultat est méthodologique : si l'on souhaite étudier les variations de C_S à basse concentration (e.g. Ogilvy et al. (1969), étude d'une fuite de réservoir), il faut garder à l'esprit qu'il est impossible de descendre en dessous d'une certaine conductivité, la conductivité augmentant toujours après équilibrage, sauf à imaginer des mesures dans une roche idéale constituée de quartz à 100%. En traçant ce type de mesure en fonction de la concentration initiale, on ne fait qu'induire un décalage en abscisse qui se traduit visuellement par un plateau susceptible d'être mal interprété. L'effet de plateau est encore plus renforcé si l'on ne tient pas compte de la conductivité surfacique, qui devient prédominante à faible concentration.

Au cours de ce travail, un modèle de conductivité tenant compte des variations locales du potentiel est apparu. Ce modèle rend compte de la distribution réelle des ions, qui sont en proportions égales au centre du capillaire, mais dont les concentrations changent à mesure qu'on se rapproche des parois et que le potentiel augmente. Deux formulations ont été proposées, une formulation numérique déduite des simulations, et une formulation analytique. La première permet de s'affranchir de l'approximation de Debye-Hückel mais n'est valable que pour NaCl, qui est l'électrolyte utilisé pour l'étude. La seconde s'appuie sur cette approximation, mais elle est valable pour n'importe quelle espèce ionique.

La formulation numérique permet de montrer que l'approximation de Debye-Hückel a un impact non négligeable sur la déduction de potentiels ζ à partir de mesures de coefficient C_S via l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski. Néanmoins, on peut remarquer que l'erreur commise dans un sens est commise dans l'autre sens lorsque ces valeurs de ζ sont réinjectées dans l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, ce qui revient à une opération neutre. On peut retenir que les véritables potentiels ζ sont en réalité bien plus forts que les valeurs données par les modèles classiques déduits de mesures expérimentales. Cet écart est d'autant plus fort que le potentiel ζ est fort, comme illustré par le figure 2.16, où ζ est donné par une loi logarithmique.

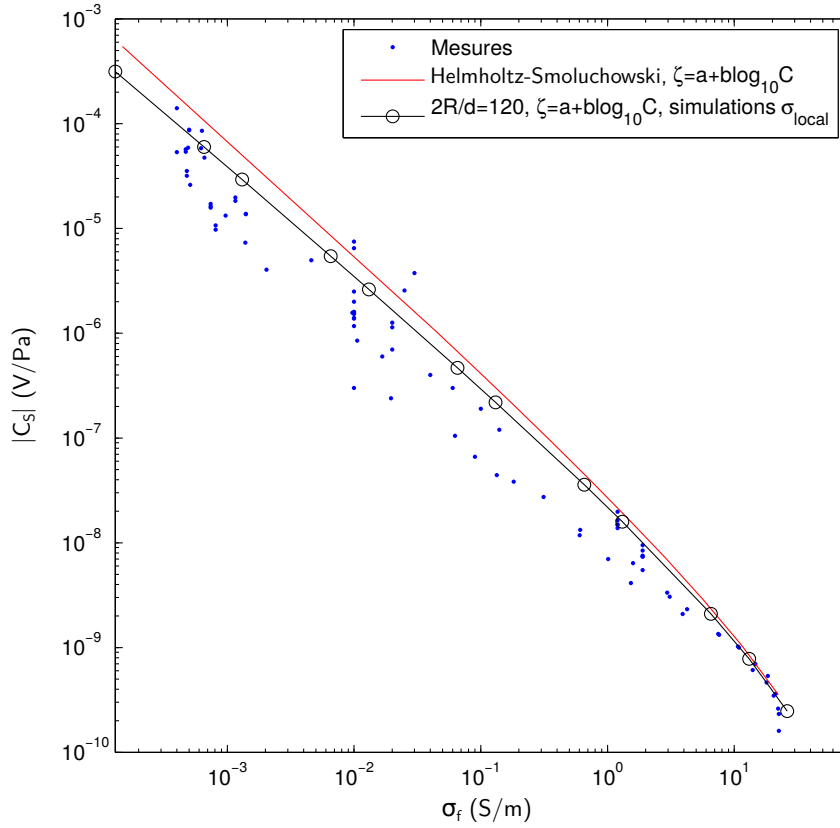


FIGURE 2.16 – Comparaison entre coefficient C_S simulé avec conductivité locale et équation d’Helmholtz-Smoluchowski. Le potentiel ζ est ici calculé avec $\zeta = 20(\log C - \log(6.1))$. L’écart entre les deux courbes grandit à mesure que la concentration diminue et que le potentiel ζ augmente.

La formulation analytique du modèle de conductivité permet de tester l’influence de la valence des espèces. La valence de l’espèce négative n’a guère d’importance car la concentration de l’anion diminue aux abords des parois. On a vu en revanche que la concentration du cation augmente à mesure que l’on s’éloigne du centre du capillaire, et d’autant plus que le potentiel ζ est fort. D’après l’Eq. (1.11), la conductivité d’une espèce polyvalente est plus forte que celle d’une espèce monovalente. Si la concentration en ions positifs augmente près des parois, la conductivité locale est plus forte à cet endroit, et elle l’est encore plus s’il s’agit d’un cation polyvalent. Cette hausse de la conductivité fait diminuer le coefficient C_S . Cette diminution de C_S est généralement interprétée comme étant l’impact de la valence de l’ion sur le potentiel ζ . En réalisant des mesures avec cations bivalents et trivalents, Lorne et al. (1999a) constatent ainsi que le rapport du ζ déduit avec espèce polyvalente sur le ζ déduit avec espèce monovalente (KCl) varie en $1/z^{(+)}$, où $z^{(+)}$ est la valence du cation. De fait, Lorne et al. (1999a) interprètent la diminution de C_S comme provenant du potentiel ζ , mais soulignent que cette dépendance en $1/z^{(+)}$ n’est pas supportée par le modèle de triple couche électrique. On voit ici, d’après l’équation (32) de Fiorentino et al. (2016), qu’au voisinage de la paroi, qui est la zone contribuant le plus au couplage et où la concentration en espèce négative est négligeable, la valeur locale de C_S suit cette dépendance en $1/z^{(+)}$, grâce à la prise en compte

des variations locales de conductivité. D'après ce modèle, les potentiels ζ déduits expérimentalement des mesures de C_S via l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski sont sous-estimés, car l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski ne tient pas compte des effets de conductivité locale qui se montrent ici significatifs. Considérant cet effet de conductivité, la dépendance du potentiel ζ à la valence du cation apparaît moins importante que ce qui est classiquement affirmé dans la littérature.

Finalement, la dernière constatation notable de cette étude est que les coefficients C_S simulés se trouvent en accord avec les mesures expérimentales pour un potentiel ζ qui est toujours à peu près de l'ordre de -20 mV. Les modèles qui reposent sur une dépendance de ζ par rapport à la salinité suivant une loi logarithmique donnent des coefficients supérieurs aux mesures expérimentales du jeu de données. Cependant, si l'on compare ces modèles à des mesures sur grains broyés, et non à des mesures sur roche, on retrouve une bonne cohérence. C'est d'ailleurs à partir de telles mesures, que cette loi logarithmique a été proposée (Pride and Morgan, 1991). On obtient donc deux tendances différentes selon que l'on considère des échantillons broyés ou intacts.

Une première explication possible est que lorsque les grains sont broyés, ils subissent généralement un nettoyage extrême (acide, eau distillée) qui retire toutes les impuretés masquant le quartz. Pour une roche normale nettoyée simplement à l'eau, les impuretés restantes peuvent gêner les interactions avec le quartz, et donc faire diminuer le potentiel ζ apparent.

Une autre explication reposant sur la structure du matériau est apportée par Lorne et al. (1999b). Les auteurs ont réalisé des mesures sur roches broyées et roches intactes, et ont observé un écart entre les deux familles de points, similaire à celui observable sur la figure 18 de cet article. Ils expliquent cet écart par les différences de mécanisme d'écoulement qui diffèrent d'un cas à l'autre. Dans le cas d'une roche broyée, l'obstacle à l'écoulement est faible, l'électrolyte peut s'infiltrer à peu près dans tout le réseau, et l'épaisseur de couche diffuse associée à la surface des grains est multipliée par une vitesse non nulle à peu près partout. Dans le cas d'une roche intacte, la tortuosité est plus complexe, et il existe des zones dans lesquelles l'électrolyte ne s'écoule pas, ou s'écoule à vitesse réduite. Il existe donc une portion de couche diffuse qui ne contribue pas à la différence de potentiel, du fait de l'absence de courant d'advection à ces endroits. Cette explication est renforcée par la figure A1 de l'annexe de cet article, qui montre que la présence d'aspérités augmente la portion de vitesse faible là où la densité de charge électrique est non nulle, entraînant une diminution du coefficient C_S .

Reste à savoir pourquoi l'écart entre les deux familles de points augmente quand la concentration diminue. Un mécanisme possible serait qu'à faible concentration, l'épaisseur de la couche diffuse étant plus grande, la sensibilité aux variations de vitesse serait plus importante. A basse concentration, l'impact de la diminution de la vitesse causée par l'augmentation de la tortuosité serait amplifié. Le changement de structure aurait plus de conséquences à faible qu'à forte concentration. L'amplification de la diminution de C_S aux faibles salinités se traduirait par une valeur de potentiel ζ apparent constante en première approximation ; cette valeur constante ne remet pas en cause le phénomène de contraction-dilatation de la couche diffuse avec la salinité, mais indique simplement que la dépendance de ζ à la concentration peut être masquée par des effets topologiques. Cette valeur constante de -20 mV est une approximation utile pour l'étude des phénomènes électrocinétiques dans des sables et grès.

Chapitre 3

Ecoulements en conditions non saturées

Sont introduits dans ce chapitre les concepts utiles pour la compréhension des écoulements en conditions multiphasiques. Cette partie théorique est complétée par une étude de l'impact de la forme des échantillons sur la mesure des lois reliant saturation et pression capillaire.

Sommaire

3.1	Liquides non miscibles	92
3.1.1	Loi de Laplace	92
3.1.2	Drainage et imbibition	93
3.1.3	Courbes de pression capillaire	93
3.1.4	Nombres caractéristiques	95
3.2	Equations d'écoulement	95
3.2.1	Loi de Darcy	95
3.2.2	Equation de conservation	96
3.2.3	Equation de Richards	96
3.3	Influence de la géométrie des échantillons sur les mesures de la loi de pression-saturation	97
3.3.1	Programmation d'un modèle de percolation	97
3.3.2	Article <i>Impact of sample geometry on the measurement of pressure-saturation curves : experiments and simulations</i>	99
3.3.3	Figures complémentaires	119
3.3.4	Conclusions et perspectives	120

3.1 Liquides non miscibles

3.1.1 Loi de Laplace

La manière dont des liquides non miscibles s'étalent sur une surface solide est caractérisée par un angle de contact θ . Il s'agit de l'angle entre la surface solide et la tangente à l'interface entre les fluides (schéma en figure 3.1). Si cet angle est inférieur à 90° le fluide sera dit mouillant, s'il est supérieur à 90° il sera dit non-mouillant. La loi de Young permet d'exprimer l'angle θ en fonction des interactions moléculaires entre les phases et le solide :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{snw} - \gamma_{sw}}{\gamma} \quad (3.1)$$

où γ est la tension de surface entre les deux fluides et où γ_{sw} et γ_{snw} sont respectivement les forces qui s'exercent entre le solide et la phase mouillante, entre le solide et la phase non mouillante. Dans le cas d'un mélange eau/air à 20°C , $\gamma = 0.073 \text{ N/m}$.

Dans la plupart des milieux géologiques, l'eau est la phase mouillante du fait des fortes interactions qui existent entre l'eau et les minéraux tels que le quartz et la calcite. Dans certains cas, l'eau peut devenir la phase non mouillante si la roche a été en contact prolongé avec des hydrocarbures ou des contaminants.

Lorsque deux fluides non miscibles sont en contact, une pression s'exerce sur l'interface entre les deux fluides. C'est dans le fluide non mouillant qu'est la pression la plus importante. On définit la pression capillaire P_c comme la différence de pression entre la phase non-mouillante et la phase mouillante

$$P_c = P_{nw} - P_w. \quad (3.2)$$

Cette pression dépend de la tension de surface γ et de la taille de l'interface. Pour une interface quelconque caractérisée par les rayons de courbure R_1 et R_2 , la pression P_c est donnée par la loi de Young-Laplace

$$P_c = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3.3)$$

Dans le cas d'une interface sphérique caractérisée par un rayon de courbure R , cette équation devient

$$P_c = \frac{2\gamma}{R}. \quad (3.4)$$

Si on envisage une roche comme une éponge (solide) dont les vides (les pores) sont reliés entre eux par des conduits, cette équation indique que les pressions capillaires associées aux conduits sont inversement proportionnelles à la largeur des conduits.

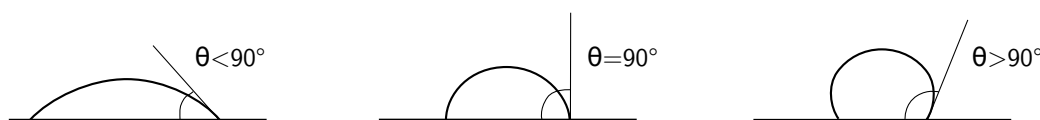


FIGURE 3.1 – Schéma de l'angle de contact.

3.1.2 Drainage et imbibition

On suppose que deux liquides non miscibles sont en contact à l'intérieur d'un réseau poreux. Le degré d'avancement d'une phase est caractérisé par sa valeur de saturation, qui correspond à la fraction de volume poreux qu'elle occupe. La progression de l'interface entre les fluides est décrite comme une série de sauts discrets. Drainage et imbibition sont les deux types de déplacement possibles.

Le drainage correspond au déplacement de la phase mouillante (généralement l'eau) par la phase non mouillante (généralement gaz ou hydrocarbure). La phase injectée commence par pousser la phase mouillante dans les conduits dont la pression capillaire est la plus faible, c'est-à-dire dans les liens les plus gros. La taille des pores étant supérieure à la taille des conduits, dès que la différence de pression entre les phases est suffisante pour que l'interface franchisse un lien, le pore suivant est immédiatement occupé par la phase injectée. Le taux d'injection doit être suffisamment lent pour que la pression dans la phase injectée soit de l'ordre de grandeur des pressions capillaires des conduits inter-pores. Plus la différence de pression est importante, plus la phase injectée est en mesure de s'attaquer à des liens petits. À l'issue de l'expérience de drainage, une partie de la phase mouillante reste piégée, constituant une saturation irréductible S_{wr} . Il existe diverses raisons pour que la phase mouillante soit piégée, la première étant que la phase non mouillante peut venir à encercler complètement une région de phase mouillante, qui se retrouve bloquée. La deuxième est que lorsqu'une phase en chasse une autre, l'angle de contact entre les deux phases fait qu'une petite portion de phase mouillante persiste toujours dans les coins et aspérités du pore, formant un "corner flow" résiduel.

Le phénomène d'imbibition est la réciproque du drainage. Il correspond au déplacement de la phase non mouillante par la phase mouillante. La pression dans la phase mouillante augmente, ce qui signifie que la pression capillaire diminue. C'est donc d'abord dans les petits liens que l'interface entre les fluides va se déplacer. La taille des pores étant supérieure à la taille des conduits, lorsque l'interface franchit un lien, celle-ci s'arrête avant d'entrer dans le pore proprement dit. Le processus d'imbibition n'est donc pas contrôlé par la taille des conduits mais par la taille des pores. Comme dans le cas du drainage, il est possible pour la phase mouillante de piéger la phase non-mouillante, soit par encerclement, soit par le phénomène de "snap-off". Ce dernier résulte de la présence résiduelle de l'eau dans les aspérités suite au drainage initial. La pression de l'eau augmentant, les films d'eau gonflent et peuvent fusionner aux endroits étroits, rejetant la phase non mouillante sous forme d'amas isolés. On retrouve à l'issue de l'expérience une saturation résiduelle S_{nwr} , pour la phase non mouillante cette fois.

3.1.3 Courbes de pression capillaire

Les courbes de pression capillaire, ou lois de pression-saturation (P-S) sont très utilisées en hydrologie. Elles décrivent l'évolution de la différence de pression entre les phases en fonction de la saturation. Ces courbes sont représentatives des seuils de pression capillaire associés aux conduits inter-pores et peuvent donc renseigner sur la perméabilité du milieu. Plus les pores sont petits (faible perméabilité), plus il faut de grandes pressions.

Il existe une hystérésis entre la loi P-S associée au drainage et la loi P-S associée à l'imbibition. La courbe d'imbibition se situe toujours sous la courbe de drainage, car le piégeage

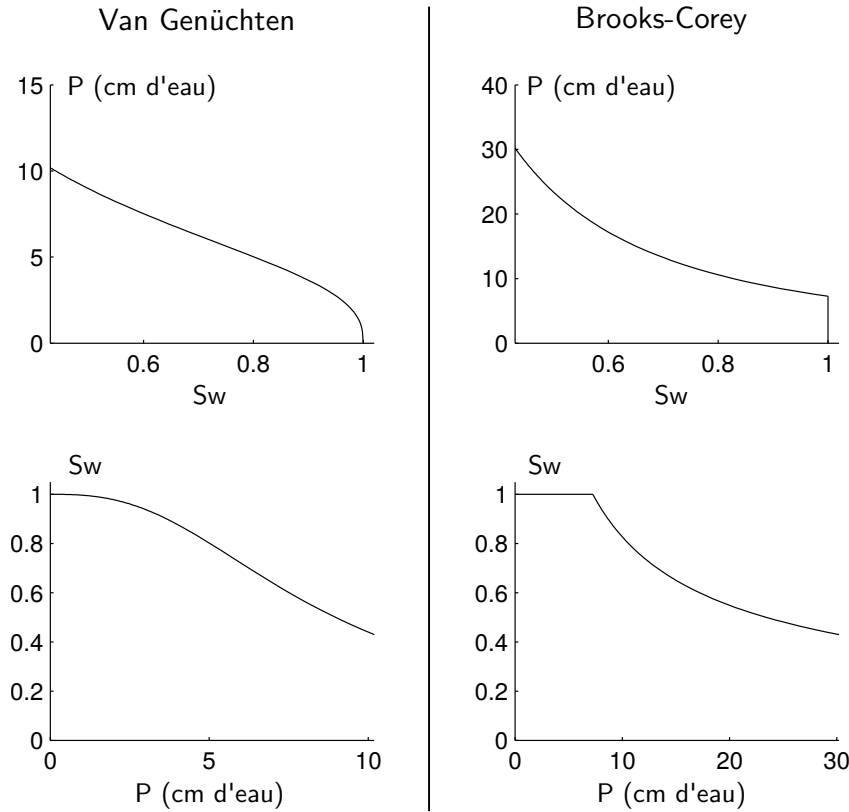


FIGURE 3.2 – Gauche : modèle de Van Genuchten tracé avec $\alpha=0.145 \text{ cm}^{-1}$ et $n=2.68$ (Cassel and Parrish, 1988, sable). Droite : modèle de Brooks-Corey tracé avec $P_e=7.26 \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda=0.592$ (Rawls et al., 1982, sable).

de la phase non mouillante et les différences de mécanisme de déplacement à l'échelle du pore entraînent une sorte de décalage de la courbe. Une valeur de différence de pression donnée ne pourra pas être associée à la même valeur de saturation que lors du drainage initial.

Les lois P-S sont mesurées expérimentalement. Il existe des modèles permettant de prédire ces lois. Le premier est le modèle de Brooks-Corey qui exprime (Brooks and Corey, 1964) :

$$P_c = P_e S_e^{-1/\lambda} \quad (3.5)$$

où $S_e = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{nwr} - S_{wr}}$ est la saturation effective, P_e la pression d'entrée de l'air dans le milieu contenant de l'eau et λ l'indice de taille des pores. Ce sont des paramètres empiriques auxquels on a donné un sens physique dans un deuxième temps. Le second modèle est le modèle de Van Genuchten (Van Genuchten, 1980) :

$$P_c = \frac{1}{\alpha} \left[S_e^{\frac{n}{1-n}} - 1 \right]^{\frac{1}{n}} \quad (3.6)$$

où n et α sont nommés paramètres de Van Genuchten. Ce second modèle est le plus utilisé non pas parce qu'il est le meilleur, mais parce qu'il est le mieux documenté (beaucoup de valeurs de paramètres pour les différents types de sol).

3.1.4 Nombres caractéristiques

La vitesse de l'écoulement peut être caractérisée à l'aide du nombre de Reynolds, qui correspond au rapport des forces inertielles sur les forces visqueuses :

$$Re = \frac{\rho U l}{\eta} \quad (3.7)$$

où U est une vitesse caractéristique, et l une longueur caractéristique du milieu. Les écoulements décrits par un faible nombre Re sont dits en régime laminaire. Les forces visqueuses prédominent et maintiennent la cohésion entre les couches du fluide. A grand nombre Re , les forces inertielles déstabilisent la régularité de l'écoulement, introduisant une vorticité supplémentaire. On parle dans ce cas de régime turbulent. Dans les milieux poreux, la longueur caractéristique l peut être choisie comme celle du conduit inter-pore. Pour de l'eau s'écoulant à 10^{-4} m.s^{-1} dans un réseau caractérisé par $l=10 \mu\text{m}$, Re sera de l'ordre de 10^{-3} . La plupart des écoulements souterrains se déroulent en régime laminaire, sauf dans le cas d'applications en forage, où les conditions de débit appliquées peuvent générer des nombres Re très importants. Dans ce cas, l'écoulement se localise dans des régions préférentielles, là où le chemin est le moins tortueux. Une portion significative de fluide peut ne pas circuler, stagnant dans les régions les moins accessibles, voire décrire de petites cellules de convection dans les recoins du réseau poreux (voir section 1.2.4).

Le nombre capillaire Ca définit le rapport des forces visqueuses sur les forces capillaires déterminées par la tension de surface γ entre les fluides :

$$Ca = \frac{U \eta}{\gamma}. \quad (3.8)$$

Avec la même valeur de vitesse 10^{-4} m.s^{-1} , le nombre capillaire est de l'ordre de 10^{-6} . Pour la plupart des écoulements souterrains, ce sont les forces capillaires qui dominent. Celles-ci sont responsables des mécanismes de déplacement décrits en section 3.1.2 et donc du piégeage de la phase non mouillante. Un certain nombre de techniques de récupération visent à diminuer ces forces capillaires en injectant des surfactants qui diminuent la tension superficielle entre les deux phases. Il devient alors plus facile de mobiliser ces clusters piégés et donc de diminuer la valeur de saturation irréductible.

3.2 Equations d'écoulement

3.2.1 Loi de Darcy

La loi de Darcy (Darcy, 1856) exprime la relation entre la vitesse d'écoulement à travers l'échantillon notée $\mathbf{v}$ et le gradient de pression permettant de générer l'écoulement :

$$\mathbf{q} = -\frac{k}{\eta} \nabla P \quad (3.9)$$

où k est la perméabilité de l'échantillon et P la pression. Cette loi n'est valable qu'à faible Re et faible Ca . $\mathbf{q}$ n'est pas une vitesse réelle, c'est une vitesse fictive qui correspond au volume de fluide passant à travers l'échantillon par unité de temps et de surface, incluant à la fois la

roche et l'espace poreux. La véritable vitesse du fluide est donnée par le rapport $\mathbf{q}/\phi$ ou ϕ est la porosité de la roche. En tenant compte de la gravité, $\mathbf{g}$ étant l'accélération de la pesanteur et ρ la densité du fluide, l'Eq. (3.9) devient :

$$\mathbf{q} = -\frac{k}{\eta}(\nabla P - \rho\mathbf{g}). \quad (3.10)$$

La loi de Darcy peut être généralisée à des écoulements multiphasiques. Pour une phase λ , on définit la perméabilité relative $k_{r\lambda}$ comme le rapport de la perméabilité k_λ à une saturation donnée, sur la perméabilité k à saturation totale de cette phase. La perméabilité relative est donc une fonction de la saturation comprise entre 0 et 1. Plus la saturation est faible, plus la phase considérée est gênée par l'autre phase, et plus sa perméabilité relative est basse. Le modèle de Mualem permet de prédire l'évolution de la perméabilité relative avec la saturation, en utilisant une loi P-S en paramètre d'entrée (Mualem, 1976). Pour la phase λ , l'équation de Darcy généralisée s'écrit

$$\mathbf{q}_\lambda = -\frac{k k_{r\lambda}}{\eta_\lambda}(\nabla P_\lambda - \rho_\lambda \mathbf{g}). \quad (3.11)$$

Lorsque l'on s'intéresse à la production d'un réservoir ou à la remédiation d'un sol pollué, les grandeurs d'intérêt sont la pression et la saturation des différentes phases. Dans le cas d'un écoulement biphasique, le système d'équation est composé des équations de Darcy pour chaque phase et de la relation entre les saturations

$$S_w + S_{nw} = 1. \quad (3.12)$$

On utilise la relation P-S pour fermer le système d'équations

$$P_{nw} - P_w = f(S_w). \quad (3.13)$$

On dispose alors de quatre champs, P_w , P_{nw} , S_w , S_{nw} , et de quatre équations scalaires, l'Eq. (3.11) pour chaque phase, l'Eq.(3.12) et l'Eq. (3.13).

3.2.2 Equation de conservation

Pour une phase λ , l'équation de conservation s'exprime

$$\frac{\partial(\phi S_\lambda)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v}_\lambda = Q_\lambda \quad (3.14)$$

où Q est un terme source, positif ou négatif selon qu'il y a apport ou disparition de phase λ .

3.2.3 Equation de Richards

L'équation de Richards est l'équation fondamentale qui décrit le mouvement de l'eau sous l'action des forces de gravité et des forces capillaires. C'est une équation non linéaire qui se démontre en combinant l'équation de Darcy et l'équation de conservation. En 1-D, pour un écoulement vertical, l'équation de Richards s'écrit (Richards, 1931) :

$$\phi \frac{\partial S_w}{\partial t} = K \frac{\partial}{\partial z} k_{rw} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial z} + 1 \right] \quad (3.15)$$

où $K = k\rho_w g/\mu_w$ est la conductivité hydraulique et où $\Phi = P_w/(\rho_w g)$ est la charge hydraulique.

3.3 Influence de la géométrie des échantillons sur les mesures de la loi de pression-saturation

Les relations P-S sont utilisées dans des codes à grande échelle dont les cellules sont de taille métrique à kilométrique et dont les bords sont perméables. En laboratoire, ces lois sont mesurées dans des cellules de taille allant du cm à la dizaine de cm, dont les bords sont imperméables à l'air. On étudie l'influence de ces conditions aux frontières afin d'extraire le comportement des lois P-S loin de tout bord semi-perméable.

3.3.1 Programmation d'un modèle de percolation

On envisage dans cette section le phénomène de percolation tel qu'il est décrit dans la théorie de Wilkinson and Willemsen (1983). Le milieu de forme rectangulaire est figuré par un maillage régulier de sites représentant alternativement les pores et la matrice rocheuse à la manière d'un échiquier. Chaque site poreux est virtuellement connecté à ses quatre voisins par des liens auxquels sont attribués un certain rayon, et donc un certain seuil de pression capillaire. C'est dans la distribution de ces seuils de pression que se retrouve le caractère aléatoire du milieu. A l'état initial l'ensemble des sites poreux est rempli d'eau, à l'exception de la première rangée qui contient de l'air, et représente le front d'injection. A l'opposé, se trouve un filtre semi-perméable qui bloque l'air et ne laisse passer que l'eau.

On suppose que les forces visqueuses sont complètement dominées par les forces capillaires, comme dans une expérience de drainage lent. Pour se propager, l'air doit vaincre les forces capillaires des liens avec lesquels il est en contact. D'après l'Eq. (3.4), plus les liens sont minces, plus ces forces sont difficiles à vaincre. La pression dans l'eau est gardée constante, tandis que la pression dans l'air est augmentée graduellement. A chaque itération, l'algorithme localise le lien à l'interface eau/air dont le seuil de pression P_c est le plus bas, remplace l'eau par de l'air dans le site correspondant et modifie la pression dans l'air d'un incrément dP défini comme

$$dP = P_c^{min} - \Delta P \quad (3.16)$$

où P_c^{min} est la pression capillaire du lien où se produit l'événement, et où $\Delta P = P_{air} - P_{eau}$ est la différence de pression entre les deux phases, qui donne la loi P-S.

Dès que l'air chasse l'eau d'un site, les quatre voisins du site en question deviennent accessibles au cluster d'air, à condition qu'ils restent connectés au filtre de sortie. Comme expliqué au paragraphe 3.1.2, il peut arriver que de l'eau se fasse encercler par la phase injectée et se retrouve piégée sous forme d'un cluster déconnecté de la sortie. La phase expulsée, ici l'eau, n'étant pratiquement pas compressible, l'air ne peut pas prendre la place de l'eau d'un site déconnecté de la voie de sortie, ce qui contraint à enlever ces sites de la liste des candidats pour faire progresser le cluster. Ne pas tenir compte de cette loi reviendrait à considérer une phase mouillante totalement compressible, qui mènerait à un milieu totalement rempli d'air en fin d'expérience (pas de saturation résiduelle).

Si le nouveau site occupé par l'air se retrouve en contact avec des liens dont le seuil de pression est inférieur à ΔP , l'incrément de pression dP devient négatif et les sites voisins sont à leur tour occupés par l'air. On appelle avalanche une série d'événements de ce type. Les avalanches produisent une certaine fluctuation de ΔP , facilement visible avec un tel modèle, mais plus difficilement observable expérimentalement du fait du manque de précision des capteurs de mesure. Les courbes de pression capillaire correspondent au maximum atteint par ΔP , c'est-à-dire à l'enveloppe supérieure de la courbe P-S. Cette courbe est une fonction

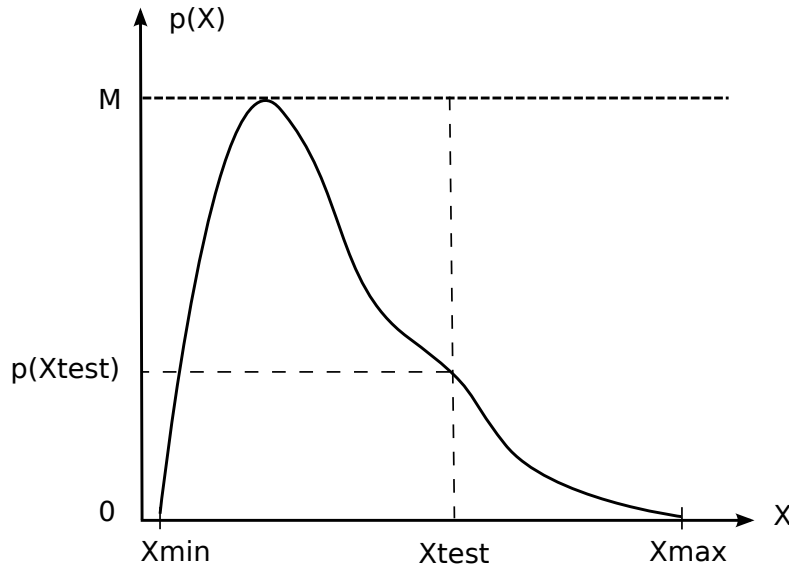


FIGURE 3.3 – Schéma explicatif de l'algorithme de rejet (rejection sampling).

croissante de S_{air} , ce qui reflète la nécessité de s'attaquer à des liens de plus en plus petits pour faire progresser le cluster d'air.

La procédure s'arrête quand tous les sites limitrophes de la face de sortie sont occupés par de l'air, rendant impossible tout écoulement.

Les seuils de pression obéissant à une loi uniforme, bornée par des valeurs X_{min} et X_{max} , sont produits à l'aide d'un générateur de nombres aléatoires standard. Pour générer des pressions obéissant à une loi de probabilité p quelconque, on utilise un algorithme de rejet (ou rejection sampling), dont le principe est schématisé en figure 3.3. Pour cela, on effectue d'abord un premier tirage d'une valeur de pression X_{test} comprise entre X_{min} et X_{max} suivant une loi uniforme. On effectue ensuite un tirage d'une valeur p_{test} comprise entre 0 et M où M est le maximum de la fonction de probabilité p , toujours suivant une loi uniforme. Si la valeur p_{test} obtenue est supérieure à la valeur $p(X_{test})$ de la fonction de probabilité, la valeur de pression X_{test} est rejetée ; elle est conservée dans le cas contraire. Cette procédure permet, en combinant deux lois uniformes, de générer des pressions répondant à une loi p quelconque.

Si l'on souhaite évaluer l'impact de la distribution des pressions sur la loi P-S, il est possible, à partir d'un tirage de valeurs de pression suivant une loi p_1 , de cartographier un équivalent obéissant à une loi p_2 . Ce type de cartographie a pour but de comparer l'impact de deux lois de probabilité différentes pour une même réalisation, sans changer le schéma de percolation. L'air suit le chemin de moindre de résistance, qui est déterminé non pas par les valeurs des seuils de pression en tant que telles, mais par le rang de ces seuils de pression dans la distribution. Le rang r d'une pression X dans une distribution de valeur minimale X_{min} et de valeur maximale X_{max} est défini comme

$$r(X) = \frac{X - X_{min}}{X_{max} - X_{min}}. \quad (3.17)$$

Le rang d'une pression reste invariant d'une distribution à l'autre, seule change sa valeur reconvertie en pression. Ceci permet, à partir d'un même schéma de percolation, d'obtenir deux

3.3. INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE DES ÉCHANTILLONS SUR LES MESURES DE LA LOI DE PRESSION-SATURATION

lois P-S reflétant deux distributions différentes. La structure de la courbe P-S est supposée rester inchangée (les avalanches doivent se situer aux mêmes endroits), seule l'amplitude des sauts de pression doit être affectée.

A partir d'une distribution de seuils de pression générée suivant une loi uniforme, on souhaite cartographier la distribution équivalente qui respecte une distribution de diamètres de conduits inter-pores mesurée expérimentalement. La fonction de répartition (en anglais cumulative distribution function, ou CDF) notée F_X , associée à une variable aléatoire X , est définie comme la probabilité que $X < x$, soit

$$F_X(x) = \int_{-\infty}^x f_X(t)dt \quad (3.18)$$

où la variable aléatoire X suit la distribution donnée par la densité de probabilité (en anglais probability density function, ou PDF) notée f_X . Soit p_{unif} et g_{unif} les densité de probabilité et fonction de répartition des seuils de pression générés suivant une loi uniforme. Soit p_{emp} et g_{emp} les densité de probabilité et fonction de répartition des seuils de pression correspondant à la distribution empirique. Ces dernières sont obtenues à l'aide de l'histogramme des diamètres des conduits inter-pores notés d_0 . La géométrie des conduits inter-pores étant trop complexe pour déduire directement les seuils de pression des diamètres estimés, on travaille avec les rangs de ces seuils de pression en normalisant les valeurs $1/d_0$ suivant le principe de l'Eq. (3.17). A l'aide de la fonction p_{emp} déduite directement de l'histogramme des valeurs $1/d_0$ normalisées, g_{emp} est évaluée en générant un grand nombre de seuils de pression suivant l'algorithme de rejection sampling. Les valeurs de pression P_{unif} extraites de la courbe de pression sont à leur tour normalisées. Si on note P_{emp} l'équivalent d'une pression P_{unif} dans la distribution empirique, dire que les deux pressions occupent le même rang dans leurs distributions respectives revient à écrire

$$g_{unif}(P_{unif}) = g_{emp}(P_{emp}), \quad (3.19)$$

ce qui permet de calculer P_{emp} avec $P_{emp} = g_{emp}^{-1}(g_{unif}(P_{unif}))$. La valeur P_{emp} obtenue est une valeur normalisée, que l'on retranscrit en véritable valeur de pression par le calcul de $r^{-1}(P_{emp})$ connaissant les bornes X_{min} et X_{max} de la distribution empirique.

3.3.2 Article *Impact of sample geometry on the measurement of pressure-saturation curves : experiments and simulations*

Les lois P-S occupent une place prépondérante dans la résolution des problèmes multiphasiques en hydrologie. Elles interviennent dans le calcul des modèles de perméabilité relative et sont utilisées pour fermer les systèmes d'équations de Darcy généralisées. La précision et la fiabilité de ces lois représente une problématique importante. L'objectif de cette étude est de montrer dans quelle mesure la taille et la forme des échantillons utilisés pour la mesure de ces lois peuvent introduire des déviations masquant le comportement réel de la relation P-S.

Une grille 2D représentative d'un réseau poreux est implémentée suivant la méthode décrite en section précédente. Pour chaque simulation, l'évolution de la différence de pression entre les deux phases est tracée en fonction de la saturation en air S_{air} . Comme dans les modèles de Brooks-Corey et Van Genuchten, ces lois P-S calculées numériquement présentent des formes courbes quand S_{air} est proche de zéro et quand S_{air} tend vers la saturation finale. En particulier, on montre que ces courbures initiale et finale résultent des événements qui se produisent près des faces d'entrée et de sortie de la grille, et sont des artéfacts liés au

dispositif expérimental reproduit par les simulations. Les simulations sont comparées à des enregistrements en cellule de Hele-Shaw, qui apportent des conclusions similaires.

Si la taille de la grille est suffisamment grande, les portions de réseau responsables des courbures-artéfact deviennent négligeables devant le nombre total de sites. Les courbures se retrouvent comprimées sur une faible portion de saturation, et la courbe P-S converge vers une fonction échelon, représentative de ce qui se passerait dans un milieu géologique à grande échelle. On montre que cette fonction échelon est caractérisée par deux grandeurs, une valeur de pression critique qui permet au cluster d'air de se propager, et une valeur de saturation finale. La saturation finale est une fonction décroissante de la longueur de la grille (distance entre les faces d'entrée et de sortie) qui converge vers une valeur fixée par la largeur de la grille, tandis que la pression critique est déterminée par la connectivité du réseau.

Le présent article publié dans la revue *Water Resources Research*, figure dans cette thèse au titre de la partie simulations numériques, la partie expérimentale ayant été réalisée par le groupe "Condensed Matter Physics" de l'université d'Oslo.

Impact of sample geometry on the measurement of pressure-saturation curves: experiments and simulations

M. Moura¹, E.-A. Fiorentino², K. J. Måløy¹, G. Schäfer³ and R. Toussaint²

Abstract. In this paper we study the influence of sample geometry on the measurement of pressure-saturation relationships, by analyzing the drainage of a two-phase flow from a quasi-2D random porous medium. The medium is transparent, which allows for the direct visualization of the invasion pattern during flow, and is initially saturated with a viscous liquid (a dyed glycerol-water mix). As the pressure in the liquid is gradually reduced, air penetrates from an open inlet, displacing the liquid which leaves the system from an outlet on the opposite side. Pressure measurements and images of the flow are recorded and the pressure-saturation relationship is computed. We show that this relationship depends on the system size and aspect ratio. The effects of the system's boundaries on this relationship are measured experimentally and compared with simulations produced using an invasion percolation algorithm. The pressure build up at the beginning and end of the invasion process are particularly affected by the boundaries of the system whereas at the central part of the model (when the air front progresses far from these boundaries), the invasion happens at a statistically constant capillary pressure. These observations have led us to propose a much simplified pressure-saturation relationship, valid for systems that are large enough such that the invasion is not influenced by boundary effects. The properties of this relationship depend on the capillary pressure thresholds distribution, sample dimensions and average pore connectivity and its applications may be of particular interest for simulations of two-phase flow in large porous media.

1. Introduction

Fluid flow in porous media is an ubiquitous phenomenon. The subject is important to a broad class of professionals, ranging from engineers interested in increasing the recovery rates of oil reservoirs, to environmentalists concerned about the possible damages associated with liquid waste disposal and even to baristas wishing to make the perfect cup of espresso. Whether intended to improve the economy, protect nature or please the senses, the study of fluid dynamics inside a porous medium has received considerable attention from the scientific community. The practical relevance of the subject was long ago highlighted in (and motivating to) the fundamental experimental work of Henry Darcy [Darcy, 1856; Brown, 2002], where the connection between the flow rate inside a porous sample and the imposed pressure head difference was first described. In addition to its inherent practical importance, interest in the theoretical aspects of porous media flow phenomena has also led the physics community to extensively analyze (theoretically, numerically and experimentally) the morphology of the phenomenon [Måløy et al., 1985; Lenormand and Zarcone, 1985; Lenormand et al., 1988; Lenormand, 1989] and its dynamics [Furuberg et al., 1988; Måløy et al., 1992; Furuberg et al., 1996]. Those studies address the problem at various length scales, from the microscopic (pore-level) to the macroscopic (reservoir scale, for example) and different numerical/analytical

tools and experimental techniques are employed in each of them [Løvoll et al., 2005; Toussaint et al., 2012; Erpelding et al., 2013].

Two-phase flow is encountered widely in the fields of hydrology, among other reasons, because soil and groundwater pollution by Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPL), such as chlorinated solvents (e.g., trichloroethylene (TCE)) constitute a large and serious environmental problem [Cohen and Mercer, 1993]. Identification of pollution sources is difficult due to the fact that organic pollutants can rapidly migrate down to the bottom of the aquifer and/or along flow paths that differ from the water [Jellali et al., 2001; Bohy et al., 2006; Dridi et al., 2009; Nsir et al., 2012]. In addition, in both soil and groundwater, they are subject to natural attenuation.

When a non-wetting low-viscosity fluid displaces a wetting high-viscosity one in a porous medium, the displacing fluid tends to channel through the paths of lower flow resistance, thereby forming pronounced fingers, which evolve in a branching structure inside the porous network leaving a characteristic macroscopic invasion pattern [Måløy et al., 1985; Chen and Wilkinson, 1985; Lenormand, 1989]. The formation of such patterns in porous media flow is a long-ranged consequence of the random nature of the porous network and the forces governing the dynamics at the microscopic scale (pore level). Capillary, viscous and gravitational forces are typically the main contributors to such dynamics [Birovljev et al., 1991; Løvoll et al., 2005; Toussaint et al., 2005, 2012], and their interplay is usually characterized by a set of dimensionless parameters such as the Bond number (ratio of gravitational to capillary forces) and the capillary number (ratio of viscous to capillary forces). Together with some fluid dependent properties, such as the wettability, viscosity and density ratios (in the case of two-phase flow), these parameters determine the typical flow regime (stable displacement, capillary fingering or viscous fingering) [Lenormand, 1989; Lenormand and Zarcone, 1989] with immediate consequences for the macroscopic transport properties.

¹Department of Physics, University of Oslo, Norway.

²Institut de Physique du Globe de Strasbourg, University of Strasbourg, France.

³Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, University of Strasbourg, France.

While the efforts of the physics community have been mostly directed towards characterizing and understanding displacement patterns and local flow properties, hydrogeologists and soil scientists, on the other hand, have studied such systems with the goal of finding empirical laws relating saturation and capillary pressure at the Darcy scale, a meso-scale in which the medium and the flow are described by continuous mathematical fields. The description of multiphase flows at this mesoscopic scale requires the use of two constitutive relationships: relative permeabilities as function of saturation, $k_r = f(S)$ and capillary pressure as function of saturation, $p_c = f(S)$ (in this paper called a pressure-saturation curve, or P-S curve, but also known as water retention curve or moisture content curve). The saturation S of a given phase is understood as the ratio between the volume occupied by that phase in the porous medium and the total pore volume. The capillary pressure p_c is defined as the difference between the pressures of each phase, i.e., for two-phase flow,

$$p_c = p_{nw} - p_w, \quad (1)$$

where p_{nw} and p_w are respectively the pressures of the non-wetting and wetting phases.

Direct measurements of the relation $k_r = f(S)$ for unsaturated porous media are challenging to perform and it is frequently preferred to estimate this quantity using numerical models, such as the van Genuchten-Mualem model [Mualem, 1976]. This model uses the relation $p_c = f(S)$ as an input and it is known to be particularly sensitive to the shape of this pressure-saturation curve [Vogel and Cislserova, 1988; Vogel et al., 2000]. As a consequence, simulations using the van Genuchten-Mualem parameters may have both their stability and final results affected by differences in the relation $p_c = f(S)$, as shown by [Ippisch et al., 2006]. Additionally, in simulations of fluid flow in porous media, particularly in the ones that require the integration of the extension of Darcy equations to multiphase flows [Scheidtger, 1974], the relation $p_c = f(S)$ is also necessary to give closure to the total set of equations governing the dynamics. Because of these and related aspects, the problem of understanding the functional behavior of the pressure-saturation curve has attracted a considerable attention over the years (for further aspects regarding finite capillary numbers and dynamic effects, see [Løvøll et al., 2011]).

The extension of Darcy equations used in multiphase flows form a highly non-linear system, due to the nature of the permeability and capillary pressure functions needed to give closure to the equations. Numerical treatment of this system of equations is discussed extensively in the literature [Ewing and Heinemann, 1984; Durlafsky, 1993; Helmig, 1997; Nayagam et al., 2004; di Chiara Roupert et al., 2010]. Alternative forms of governing flow equations have been investigated, such as the fractional flow formulation, where the immiscible displacement of air and water can be expressed in terms of two coupled equations, a mean pressure (or global pressure) equation, and a saturation equation [Chavent, 1986; Binning and Celia, 1999].

Two models are typically used to describe the capillary pressure-saturation relationship: the Brooks-Corey model [Brooks and Corey, 1964] and the van Genuchten model [van Genuchten, 1980]. The capillary pressure-saturation relationship of Brooks-Corey is given by:

$$p_c = p_d S_e^{-1/\lambda}, \quad (2)$$

where $S_e \equiv \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{nwr} - S_{wr}}$ is the effective saturation of the wetting phase (water), S_w and S_{wr} are respectively the saturation and residual saturation of the wetting phase, S_{nwr} is the residual saturation of the non-wetting phase (air), $\lambda[-]$ is the so-called pore size index and $p_d[Pa]$ is the entry pressure which corresponds to the minimum pressure needed by the air phase to displace the water phase. The

capillary pressure-saturation relationship of van Genuchten is expressed by:

$$p_c = \frac{1}{\alpha} \left[S_e^{\frac{n}{1-n}} - 1 \right]^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

for $p_c > 0$, where $\alpha[Pa^{-1}]$ and $n[-]$ are the so-called van Genuchten parameters.

In this paper, we will focus on the experimental and numerical quantification of the capillary pressure-saturation curve, $p_c = f(S_{nw})$, in a synthetic porous medium. We have decided to measure this quantity as a function of S_{nw} , the saturation of the non-wetting phase (air) for convenience, as opposed to water retention curves which are usually measured as function of the saturation of the wetting phase $S_w = 1 - S_{nw}$. We will report results of experiments and simulations on two-phase flow in a quasi-2D porous network with quenched disorder, i.e., having a static random distribution of pore throats. We will focus on the importance of boundary effects on the flow patterns and on how these effects can lead to changes in the measurement of $p_c = f(S_{nw})$. It will be shown that the curvature of the pressure saturation curve towards zero saturation and towards final saturation are essentially due to boundary effects associated with two main processes: around the inlet, this curvature reflects how an initially flat air-liquid interface gradually acquires the morphology of the boundary of a capillary invasion cluster. Around the outlet, the curvature is associated to the gradual pressure buildup in response to the invasion of narrower pores in the vicinity of an outlet filter (a semipermeable membrane).

We want to stress out here that the aforementioned boundary effects may bring unphysical features to the P-S curves (due to the so-called “end effects” or “capillary end effects”, mentioned on [Bear, 1972, p.453]) and, more importantly, that similar effects may also be present in the results of core sample tests (with 3D natural porous media) widely employed in the field, such as the ones produced using the “porous diaphragm method” [Bear, 1972; Dullien, 1979]. In this technique, the core sample is placed in contact with a porous diaphragm, a semi-permeable membrane that plays a similar role to the filter at the outlet of our experiments, letting the liquid (wetting phase) to pass through but not the air (non-wetting phase). The use of such outlet membranes may artificially induce the invasion of narrower pores in its vicinity that would not be reached in an unbounded porous medium. The water-retention curves resulting from such tests (analogue to the P-S curves in the current work) are usually fitted to parametric equations such as the Brooks-Corey and van Genuchten models Eqs. 2 and 3 [Brooks and Corey, 1964; van Genuchten, 1980]. We make the claim that the result of these data fits may be considerably affected by the unphysical boundary effects discussed, very particularly in the initial and final phases of the porous medium invasion (where the invasion front is close to the inlet and outlet boundaries). Since the P-S curve is used as a closure relation for the integration of two-phase flow equations to model situations where each REV is directly connected to its neighbors (and not separated from them by semi permeable membranes), care must be taken into assuring that the features of such curves are realistic and not influenced by the experimental apparatus employed to obtain them.

Significant deviations in the measurements of capillary pressures in 3D systems with and without filters have been reported previously [Oung and Bezuije, 2003; Bottero et al., 2011]. The exact shape of the P-S curve at the entire system scale is dependent on the relative sizes of the inlet and outlet boundaries with respect to the system size. However, in real underground systems in a reservoir simulation, no semipermeable membranes are present between adjacent

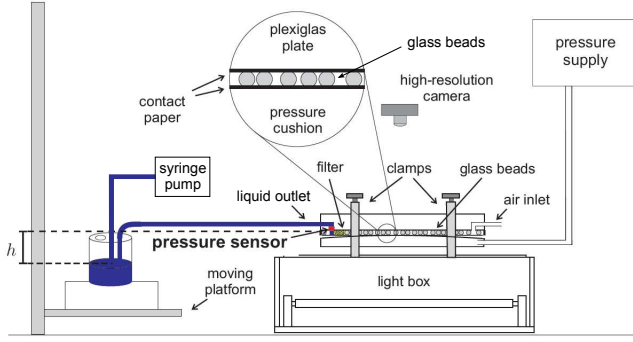


Figure 1. Diagram of the experimental setup. Additional details in appendix A.

representative elementary volumes (REV), and the interface between the two fluids does not particularly adopt a planar shape when it reaches the virtual boundaries between these REV. For the purpose of obtaining relationships valid in large scale reservoir simulations, and not relationships characteristic of finite size artifacts in the measurement tests, we will thus focus on extracting from the experimental and numerical results, a behavior representative of flow in natural conditions, without such semipermeable or straight faces boundary conditions. By analyzing the P-S curves away from the boundaries (a situation representative of flow in the bulk of a porous medium) we show that the P-S curve reduces to a simplified step-like function, characterized by a single entrance threshold (a statistically constant macroscopic capillary pressure) and a final saturation. The two characteristic values of this simple behavior are entirely determined analytically: the macroscopic capillary pressure at non zero saturation is computed directly from the capillary pressure thresholds distribution of the pore-throats and the average pore connectivity, and the final saturation is shown to depend only on the REV scale chosen, in direct consequence of the fractal nature of the capillary invasion air cluster.

2. Methodology

2.1. Description of the experiment

2.1.1. Experimental setup

Real-time 3D experiments of flow in porous media are challenging to perform due to the natural difficulty involved in the visualization of the flow. Only very recently real-time pore-scale events in a porous rock were directly imaged, using high-speed microtomography [Berg *et al.*, 2013]. The use of quasi-2D porous networks allows for a simplified experimental setup with the benefit of immediate visualization of the flow structures and real-time dynamics. A series of experimental studies has been performed in such systems using Hele-Shaw cells [Hele-Shaw, 1898] and variants to ensure the quasi-2D geometry of the flow [Måløy *et al.*, 1985; Méheust *et al.*, 2002; Løvøll *et al.*, 2005; Toussaint *et al.*, 2005].

Fig.1 shows a diagram of the experimental setup. The porous matrix employed is composed by a single layer of glass beads having diameters ϕ in the range $1\text{mm} < \phi < 1.18\text{mm}$ that are placed onto the sticky side of a contact paper sheet. Silicon glue is used to define the in-plane boundaries of the model and another contact paper sheet is placed on top of it (with the sticky side facing the beads). The essential geometry of the model is thus defined

by the silicon boundary (around it) and the contact paper sheets (above and below). In order to give robustness to the system and ensure that the quasi-2D geometry will be kept during the experiment, the porous matrix formed is pushed from below by a pressure cushion against a rigid Plexiglas plate placed on the top. The cushion ensures that the beads will be kept in place, despite the fluctuations in bead diameters. The Plexiglas plate has been previously milled to define channels for the inlets and outlets. Cuts were made in the upper contact paper sheet such that the liquid can be injected into and withdrawn from the porous network through the channels in the Plexiglas plate. In the experiments performed, the porous matrix was initially filled with a wetting viscous liquid composed of a mixture of glycerol (80% in weight) and water (20% in weight) whose kinematic viscosity and density were measured to be, respectively, $\nu = 4.25 \cdot 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ and $\rho = 1.205 \text{g}/\text{cm}^3$. The tabulated value for the surface tension at 25°C is $\gamma = 0.064 \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ [Glycerine Producers' Association, 1963]. Since the medium is initially completely wet by the liquid, the contact angle is always found to assume low values, although its exact value varies during a pore invasion due to dynamical effects.

The system also includes a filter placed in between the glass beads and the liquid outlet, at the end of the porous network. The filter is made of a sponge with pores much smaller than the typical pore size of the network itself and is intended to mimic the function of similar filters present in the apparatus typically used in the determination of P-S curves for core rock and soil samples (for example, in the so-called “porous diaphragm method” [Bear, 1972; Dullien, 1979]).

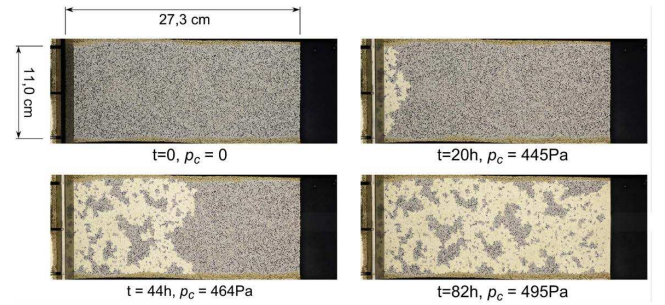


Figure 2. Images from the drainage process. The time t of each image is shown in hours and the instantaneous capillary pressure p_c in pascal. The porous medium is positioned horizontally to avoid gravitational effects. It is initially saturated with the liquid phase (blue) which is then gradually displaced by the invading air phase (white).

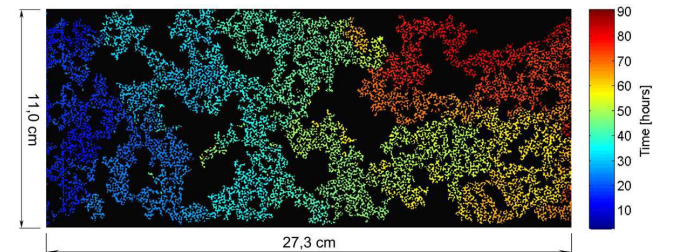


Figure 3. Experimentally measured spatiotemporal evolution of the drainage process for the same sample and experimental run as shown in Fig. 2. The colormap corresponds to the invasion time in hours.

The cell is positioned horizontally. Two pressure sensors (Honeywell 26PCAFG6G) were positioned at the outlet of the model and images were recorded from the top by a digital camera (NIKON D7100). A thermistor was placed in the liquid phase, in order to monitor its temperature. The air saturation is obtained from the analysis of the images. The outlet of the model is connected via tubing to a liquid reservoir which is placed on a translation stage (see Fig. 1). The stage is controlled by a step motor which allows for precise changes in the height of the liquid reservoir. Since the liquid in the reservoir is connected to the liquid in the porous medium, by changing the height of the reservoir one can effectively control the pressure in the liquid phase inside the porous network. During the course of an experimental run the position of the reservoir is lowered, which reduces the pressure in the liquid initially saturating the porous medium. The model inlets are open to the atmosphere and, once the pressure in the liquid phase is low enough, the capillary pressure (see Eq. 1) becomes sufficiently large to overcome the minimum threshold value that is needed to invade the largest pore-throat available to the air-liquid interface. The air phase then starts to displace the liquid phase, initiating the invasion process. The capillary pressure threshold value is defined by the local pore geometry and the fluids wetting properties. It corresponds to the minimum difference in pressure between the phases necessary to drive the invasion of a given pore-throat. In accordance with Young-Laplace law [Bear, 1972], larger pore-throats have lower values of capillary pressure thresholds and are, therefore, invaded earlier.

We are interested in studying flow in the capillary regime, in which the capillary forces dominate over viscous ones. Therefore, the fluid invasion must happen very slowly in order to avoid viscous effects. The typical duration of each experiment is more than 3 days, and, for such long experiments, evaporation effects may play an important role and they had to be taken into account in the design of the experiment. Very particularly, the evaporation of liquid from the external reservoir had to be considered, since that could change the imposed pressure difference in the long-run (evaporation increases the height difference h between the porous model and the liquid level in the reservoir, thus increasing the imposed pressure difference). Another effect that had to be taken into account was the fact that the displaced liquid volume that leaves the porous medium also goes into the liquid reservoir (decreasing the height difference h and thus decreasing the imposed pressure difference). This second effect could possibly have been easily solved by using a reservoir large enough to make the change in the liquid level negligible during the course of an experiment. Nevertheless increasing the cross-sectional area of the reservoir does not solve the first issue because the evaporation rate also increases with this area. The solution that best suited us to handle both issues was to construct an overflowing mechanism into a specially designed liquid reservoir, which we describe in details in appendix A.

Fig. 2 shows a typical invasion process. The time difference between the first and last images is about 82 hours. The air inlet is on the left and the filter is the black stripe on the right. The time and instantaneous capillary pressure corresponding to each snapshot are shown under each image. Fig. 3 shows a spatiotemporal evolution of the whole invasion process. The colormap indicates the time in hours.

2.1.2. Control of the experiments

A computer running a Python code controls the experiment. A Keythley 2000 multimeter connected to the computer reads the signals from the pressure sensors and thermistor. One of the objectives in mind in designing the current experiment was to probe a response as quasistatic as possible, i.e., to be able to control the imposed pressure (by lowering the liquid reservoir) in such a manner that

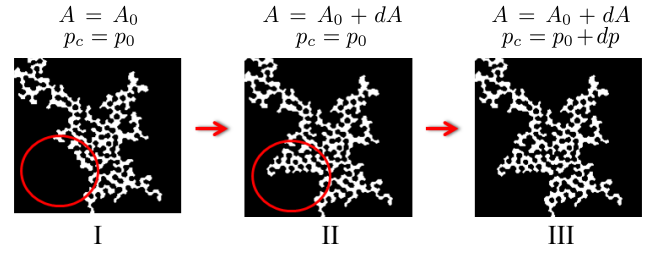


Figure 4. Feedback loop used to control the imposed capillary pressure in the experiments. The figure shows a detail from the black and white thresholded image, where the air phase is white and the liquid phase together with the porous medium are black. From I to II, the area of the air phase has grown from A_0 to $A_0 + dA$, so the capillary pressure is kept constant at p_0 (no change in the liquid reservoir position). From II to III, the area of the air phase does not change, which means the capillary pressure must be increased from p_0 to $p_0 + dp$ (by lowering the liquid reservoir and thus decreasing the pressure in the liquid phase by a positive amount dp). This analysis is done “on the fly” as the experiment is performed.

the capillary pressure (pressure difference between the air and liquid phases) would be just slightly above the lowest capillary pressure threshold defined by the geometry of the largest pore-throat available to the air-liquid interface. By doing so, one reduces the interference of dynamical viscous effects in the measurements (the P-S curves are known to be influenced by these effects [Løvøll *et al.*, 2011]). In order to achieve this, a feedback control loop was designed in which the imposed pressure in the liquid phase is decreased (thus increasing the capillary pressure) only when the system reaches an equilibrium configuration, i.e., when no pore is invaded for a certain amount of time in the whole model. Therefore, the code employed not only sends commands to the multimeter (to read pressure and temperature), step motor (to lower the liquid reservoir position) and camera (to capture images) but does so in an integrated manner, in which the current state of the experiment is used as an input to decide the next action. The procedure is as follows: pressure and temperature measurements are taken continuously and pictures are taken at fixed time intervals (approx. 15 seconds). At each 5th picture taken (5th, 10th, 15th...) the computer performs the image analysis to check whether the system is in equilibrium or not, i.e., to check if air is invading new pores or not. If the invasion process is still going on, the area of the air phase in, say, picture number 15 will be larger than the area in picture number 10, and the imposed pressure is left unchanged (no action is taken with respect to lowering the liquid reservoir). Conversely, if the area does not increase, the system is assumed to be in equilibrium and the imposed pressure difference is increased by a small amount (the liquid reservoir is lowered), see Fig. 4. The amount dh by which the reservoir is lowered is one of our control parameters. During the initial phase of the experiment, the liquid level in the reservoir is at the same height as the porous medium and the system needs to build up a considerable pressure until the invasion starts, therefore, we have chosen a larger $dh = dh_{max}$ for this initial process and a smaller $dh = dh_{min}$ to be used after the invasion has started (after the invading phase area reaches a certain small threshold). The values used were $dh_{max} = 0.01 \text{ cm}$ and $dh_{min} = 0.001 \text{ cm}$ corresponding to respective increments in the imposed capillary pressure of approximately $dp_{max} = 1.2 \text{ Pa}$ and $dp_{min} = 0.12 \text{ Pa}$.

2.2. Image-based estimation of the capillary pressure thresholds distribution

The use of a high-resolution camera allows us to analyze the images down to the pore scale. We have used the first image (in which the porous network is completely saturated with the liquid) to experimentally access the pore-throat size distribution. Initially we have identified the position and average radius of each bead in the network, next we employed a Delaunay triangulation algorithm [Lee and Schachter, 1980] to find the distance between the centers of consecutive beads. By excluding the radius of each of the beads from the vector with all the pairwise distances between consecutive bead centers, we can directly access the size distribution of pore-throats. Fig. 5 shows a zoomed in image of the procedure employed. The Voronoi lattice, (dual graph of the Delaunay triangulation [Voronoi, 1908]) is also shown. Each cell in the Voronoi lattice identifies the set of points in space that are the closest to the point in the center of the cell. Those central points are, by construction, the center of the glass beads. The vertices of the Voronoi

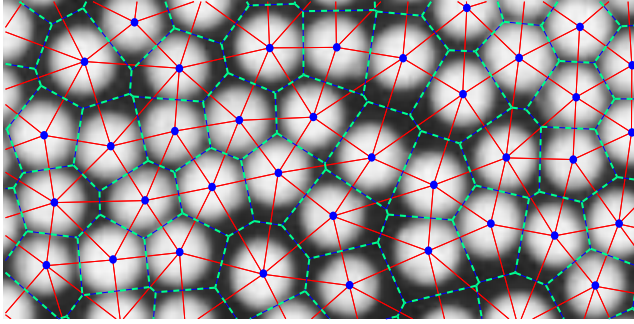


Figure 5. Pore-scale analysis used in the experimental determination of the capillary pressure thresholds distribution. Blue dots indicate the center of the beads, solid red lines show the Delaunay triangulation and the dashed green lines are the Voronoi lattice (dual graph to the Delaunay triangulation). The vertices of the Voronoi lattice mark the centers of the pores and the points at which the lines from the Delaunay triangulation and Voronoi lattice intersect are the centers of the pore-throats. The bead diameter is ca. 1mm .

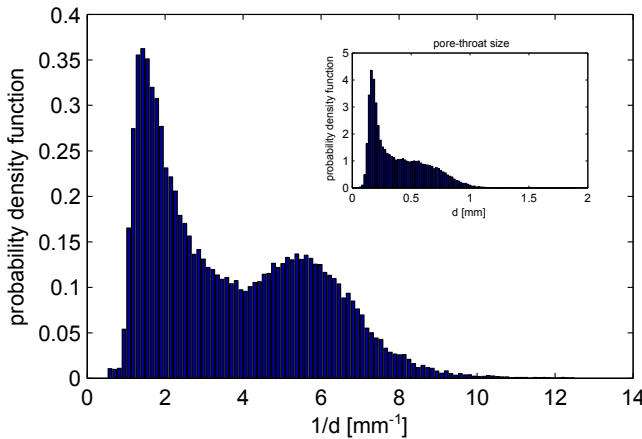


Figure 6. Image-based estimation of the capillary pressure thresholds distribution. The distribution of pore-throat sizes d (in-plane throat diameters) is shown in the inset.

lattice can be understood as the centers of the pores and the points at which the lines from the Delaunay triangulation and Voronoi lattice intersect are the centers of the pore-throats.

Fig. 6 shows the image-based estimation of the capillary pressure thresholds distribution. In the inset it is also shown the distribution of pore-throat sizes d , i.e., the in-plane throat diameters (the out-of-plane throat diameter is assumed to be constant and equal to 1mm , the gap or height of the model). The capillary pressure thresholds distribution was estimated by considering the normalized histogram of the inverse of the pore-throat sizes $1/d$. In order to get to the actual capillary pressure distribution, it would be necessary to multiply $1/d$ by the surface tension γ of the liquid-air interface (according to the Young-Laplace law) and correct it by i) a multiplicative geometrical factor, to account for the angle of contact between the air-liquid interface and the solid, dynamical wetting properties and local pore geometry and ii) an additive factor to account for the (constant) contribution of the out-of-plane curvature to the capillary pressure. As a first order approximation, we neglect such corrections here. They would lead to a rescaling and a translation of the horizontal axis in Fig. 6, but would not significantly change the shape of the distribution.

2.3. Description of the simulation procedure

2.3.1. Invasion percolation model

The simulation procedure is based on the invasion percolation model developed in [Wilkinson and Willemsen, 1983]. The idealized porous medium is a network of pores connected by throats. We work on a square lattice of sites oriented at 45° from the main flow direction: each site alternately representing the pore spaces or the rock, like in a chessboard. The length and width of the grid will be called respectively l and w , and those will be expressed in number of lines and columns. To make the connection with the experiments clear, notice that the length is measured between the inlet and the filter at the outlet, whereas the width is measured in the direction perpendicular to this one.

Each pore is connected to its four closest neighboring pores by throats (also called necks, in other works, or bonds, in the percolation theory literature). The throat diameter fixes the capillary pressure threshold that is needed to make the injected fluid (air) jump from one site to the following through that connecting throat. Each time a site is invaded, its neighbors become available to the invading fluid. The capillary pressure threshold of a throat is randomly drawn from a uniform distribution inside the interval $[p_{min} \ p_{max}]$. We chose $p_{min} = 200 \text{ Pa}$ and $p_{max} = 608 \text{ Pa}$, giving $r_{max} = 0.64 \text{ mm}$ and $r_{min} = 0.21 \text{ mm}$ by the Young-Laplace law:

$$p_c = \frac{2\gamma}{r_m} \quad (4)$$

where $\gamma = 0.064 \text{ N.m}^{-1}$ is the surface tension of the air-liquid interface [Glycerine Producers' Association, 1963] and r_m the curvature radius of the duct.

Viscous forces are assumed to be negligible in comparison to capillary forces in the regime studied (low capillary numbers). At the initial state, the medium is completely filled with liquid, with the exception of the first row of pores that is filled with air. The displaced volume of liquid exits the network from one side of the lattice (opposite to the side where air enters the medium). A selection rule at this exit side mimics the effect of the filter in the experiments, blocking the passage of air but allowing the liquid to flow through.

Narrower pore-throats have larger capillary pressure thresholds and are, therefore, harder to invade. Since the invasion is governed by the values of capillary pressure thresholds associated to the throats (or bonds), this problem is

partially similar to bond percolation [Stauffer, 1994], although in that case, differently from the invasion percolation model, all throats with associated capillary pressure thresholds smaller than a given value would be invaded at once. In order to define which pore-throat will be invaded in the invasion percolation model, one has to perform a search in the available set of pore-throats (the ones that are at the liquid-air interface) and look for the throat with the lowest capillary pressure threshold p_{ct} . The pressure increment with respect to the instantaneous capillary pressure p_c that is needed to invade this pore-throat is $\Delta p = p_{ct} - p_c$. Then, p_c is incremented by Δp and the pore connected through this throat is turned from the liquid state into the air state, making its neighboring pores available for the next step.

The choice of the invaded pore is also constrained by the incompressibility of the displaced liquid. When regions of the liquid happen to be completely surrounded by air or stuck between air and a wall, they become trapped, disconnected from the outlet, and these surrounded sites must be removed from the list of potential invasion candidates. Not incorporating this feature would lead, in the long term, to thoroughly filling the medium with air. The simulations stop when all the sites that are on the edge of the filter (exit side) contain air, blocking the flow of liquid outside of the model. The liquid left inside the porous network is found to be broken into a set of clusters that are disconnected from the exit side.

In the simulations, the two fluids are incompressible, so that the regular changes of pressure difference between the two phases equally represent a situation where air pressure is kept constant and water pressure is changed, or the contrary. In the experiments, in order to avoid effects due to air compressibility, the choice was made to reduce the pressure in the liquid instead of rising the air pressure.

2.3.2. Capillary pressure thresholds: mapping between different distributions

We have chosen to work with a uniform distribution for the capillary pressure thresholds, but, due to the nature of the simulation procedure involved, we will show that drawing the pressure thresholds from another type of distribution would not change the geometry of invasion pattern – although it would affect the P-S curve of the system. We will compare the outcome of the simulations that use a uniform distribution to the one produced by a distribution that was estimated empirically from the direct experimental measurement of the pore-throat sizes, as described in Sec. 2.2. In order to do so, we must first produce a mapping linking the capillary pressure thresholds withdrawn from the uniform distribution to the ones following the experimentally estimated distribution, as explained next.

In probability theory, the cumulative distribution function (CDF) $F(x)$ associated with a random variable X is defined as the probability that $X < x$, i.e.,

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x') dx', \quad (5)$$

where the random variable X follows a distribution given by the probability density function (PDF) $f(x)$. In the context of percolation theory [Stauffer, 1994], the CDF $F(x)$ is also known as the occupancy probability.

Let us call $F_{unif}(p_{unif})$ the CDF of the capillary pressure thresholds following a uniform distribution and $F_{emp}(p_{emp})$ the CDF of the capillary pressure thresholds following the empirically measured distribution. The set of capillary pressure thresholds uniformly distributed is generated using a standard random number generator, its PDF and CDF being given, respectively, by

$$f_{unif}(p_{unif}) = \frac{1}{p_{max} - p_{min}} \quad \text{and} \quad (6)$$

$$F_{unif}(p_{unif}) = \frac{p_{unif} - p_{min}}{p_{max} - p_{min}}, \quad (7)$$

where p_{min} and p_{max} are the minimum and maximum values attainable by the pressure. The capillary pressure thresholds distributed according to the empirically measured distribution are generated using a rejection sampling method, which is well described in the literature (see, for instance, [Press,

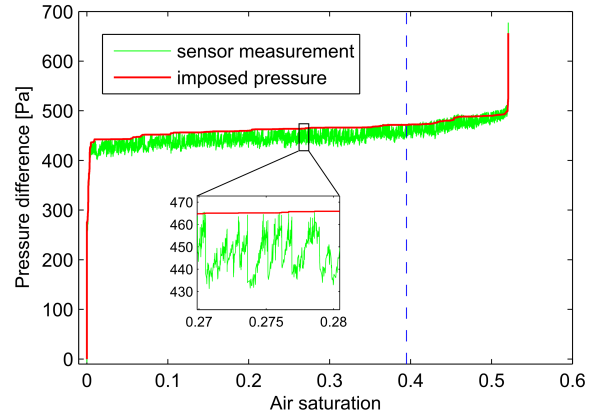


Figure 7. Experimental P-S curve obtained for the model depicted in Figs. 2 and 3. The thick red curve is the imposed capillary pressure obtained by multiplying the height difference h between the model and the liquid reservoir by the liquid's specific weight $\rho g = 11.831 \text{ kN/m}^3$. The thin green curve shows direct pressure measurements at the outlet of the system made with a pressure sensor. The inset is a zoomed in section showing the viscous pressure drops that follow each pore invasion event. The dashed blue line indicates the breakthrough saturation $S_B = 0.395$, i.e., the saturation at which the air phase first percolates through the model, reaching the filter at the outlet.

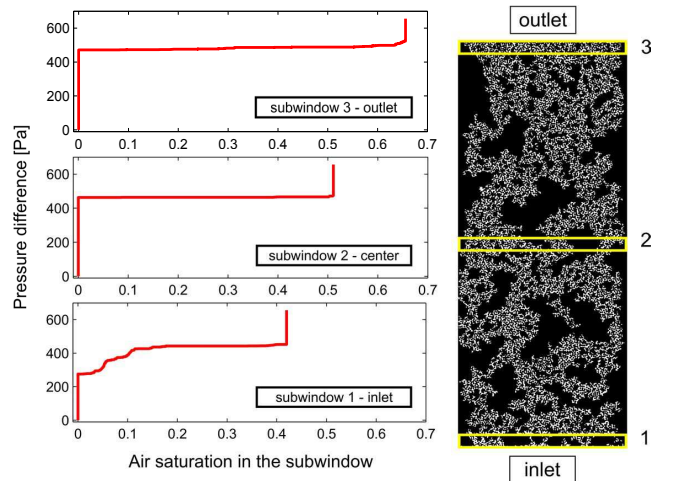


Figure 8. Experimental P-S curves obtained for 3 different measuring subwindows inside the model. The subwindows were chosen in order to emphasize the distinct effects caused by the boundaries on the curves. From bottom to top they correspond to the building regime (subwindow 1), propagation regime (subwindow 2) and clogging regime (subwindow 3).

1992]). Since we do not have access to analytical forms for the empirical PDF $f_{emp}(p_{emp})$, we infer this quantity experimentally, as described in Sec. 2.2 and shown in Fig. 6, by normalization of the measured histogram of entry pressures (determined from the pore-throat geometries). The calculation of the empirical CDF $F_{emp}(p_{emp})$ is done, via numerical integration using Eq. 5.

As stated, the change in distribution of the capillary pressure thresholds does not affect the invasion pattern in the simulations. This happens because air follows the path of least resistance, which does not depend on the particular values of the pressure thresholds themselves, but only on their rank in the ordering from the smallest to the largest capillary pressure threshold. Such a rank remains unchanged by a change in the distribution. This property is used to define a correspondence between pressure values in the uniform and empirical distributions: since the rank is unchanged, $F_{unif}(p_{unif}) = F_{emp}(p_{emp})$, therefore $p_{emp} = F_{emp}^{-1}(F_{unif}(p_{unif}))$.

3. Results and discussion

3.1. Measurements of P-S curves

3.1.1. Experiments

Fig. 7 shows an experimentally measured P-S curve for the model depicted in Figs. 2 and 3. Two kinds of pressure measurements are seen in this figure. The thick red line represents the capillary pressure head imposed to the model obtained by multiplying the liquid's specific weight $\rho g = 11.831 \text{ kN/m}^3$ by the height difference h between the porous network and the liquid reservoir (see Fig. 1). The thin green line corresponds to the pressure measured at the model's outlet using an electronic pressure sensor. In a static situation the two curves coincide. The difference seen between those curves is due to viscous pressure drops arising from dynamical effects during the pore invasion events: once the capillary pressure is large enough to overcome the capillary pressure threshold imposed by the largest pore-neck in contact with the front, the invasion of that pore takes place, with air displacing the filling fluid. The motion of the fluid sets in viscous stresses which lead to the pressure drops seen in the green curve. This dynamics happens in an avalanche manner during which the invasion of one pore may trigger the invasion of other pores in the neighborhood and it has been extensively studied in the literature [Haines, 1930; Måløy et al., 1992; Furuberg et al., 1996]. In the current paper we neglect these dynamical effects and focus only on the quasi-static situation. For the experiments reported next, we have decided to employ pressure measurements obtained from the height difference between the model and the liquid reservoir, like the one in the thick red curve in Fig. 7. One of the reasons that has led us to chose this approach is the fact that this method seems to be more closely related to the kind of procedure employed in the field tests, for example in the "porous diaphragm method" using core rock or soil samples [Bear, 1972; Dullien, 1979].

The properties of such pressure-saturation curves are certainly influenced by the characteristics of the porous medium, such as its porosity and local connectivity, but are in no sense uniquely determined by them. In fact, some features of the curves can be highly influenced by the effects of the boundaries of the model. The extent to which these boundary effects influence the overall P-S curve depends on the size and dimensionality of the porous medium itself. We have observed that the invasion close to the inlet and outlet of the model are particularly subjected to boundary effects. For the sake of clarity, we have decided to divide the flow into three parts: **building regime** (close to the inlet), **propagation regime** (central part of the model) and **clogging regime** (close to the outlet). In order to scrutinize in details the impact of the boundary effects in each regime, we have

performed the analysis to produce P-S curves using measuring subwindows located inside the model in a set of regions either very close or very far from the boundaries. Fig. 8 shows the resulting P-S curves for 3 of those subwindows each one corresponding to a particular invasion regime.

1. Building regime: in the subwindow close to the inlet, one can see the pressure building up phase as the invading front evolves from the initial flat interface to the ramified fractal profile characteristic of slow drainage processes in porous media [Lenormand and Zarcone, 1989; Måløy et al., 1992], see Fig. 2. Initially the easiest (largest) pores are invaded and then, as the front progresses inside this subwindow, it is necessary to increase the capillary pressure to give access to harder (narrower) pores, since all the easy ones available to the front were already filled. This evolution progresses and is seen in the left part of the lower P-S curve (bottom curve in Fig. 8, subwindow 1 - inlet).

2. Propagation regime: after the invading front has progressed a certain characteristic distance inside the model, the imposed pressure becomes large enough, such that only minor increments from this value are necessary to keep driving the invasion through most of the central part of the model. By measuring the P-S curve using a subwindow in the middle of the porous network, one can thus see a much flatter profile (middle curve in Fig. 8, subwindow 2 - center). The regions of pressure building up are constrained to the extreme left and right of the curve, as vertical lines, which means they happen respectively before and after the invasion front has reached this subwindow. In the central portion of the model, where boundary effects are negligible, the air-liquid interface propagates steadily at a statistically constant capillary pressure p_{crit} . We will later characterize this critical value of the pressure and show how it depends on the medium and fluids' properties.

3. Clogging regime: for the subwindow close to the outlet, the presence of the filter forces the air phase to spread sideways, leading to an increase in the final air saturation inside this subwindow as can be seen in the upper P-S curve in the figure (top curve in Fig. 8, subwindow 3 - outlet). This happens because the typical pore sizes of the filter are much smaller than the pore sizes of the matrix, constraining the air invasion to remain inside the matrix. As the capillary pressure is increased, smaller pores become available and are invaded thus leading to the higher final saturation in this subwindow and the upwards curvature in the P-S curve. The invasion of these narrower pores in the vicinity of the filter is, therefore, a direct consequence of the presence of the filter itself and would not occur in an unbounded system. Once all the pores connected to the filter are invaded by air, the filter is said to be clogged and the liquid within it is disconnected from the porous medium. Increasing the pressure even further does not lead to any additional invasion as can be seen by the final vertical line in the P-S curve.

In the following section we will make use of computer simulations to stress these boundary effects more clearly.

3.1.2. Simulations

We have used the Invasion Percolation algorithm described in Sec. 2.3.1 to simulate the invasion process. Assuming that a numerical site represents a 0.5 mm size pore, we perform simulations with sizes similar to those of the experimental cell in Fig. 2 by defining a grid with dimensions $l = 546$ lines and $w = 220$ columns, representing, respectively, its length and width. The resulting P-S curve is shown on the left side of Fig. 9a). The black curve shows the successive values of capillary pressure thresholds of the invaded pores, drawn from a uniform distribution. Notice that this curve goes up and down intermittently, reflecting the fact that there is no imposed spatial correlation between

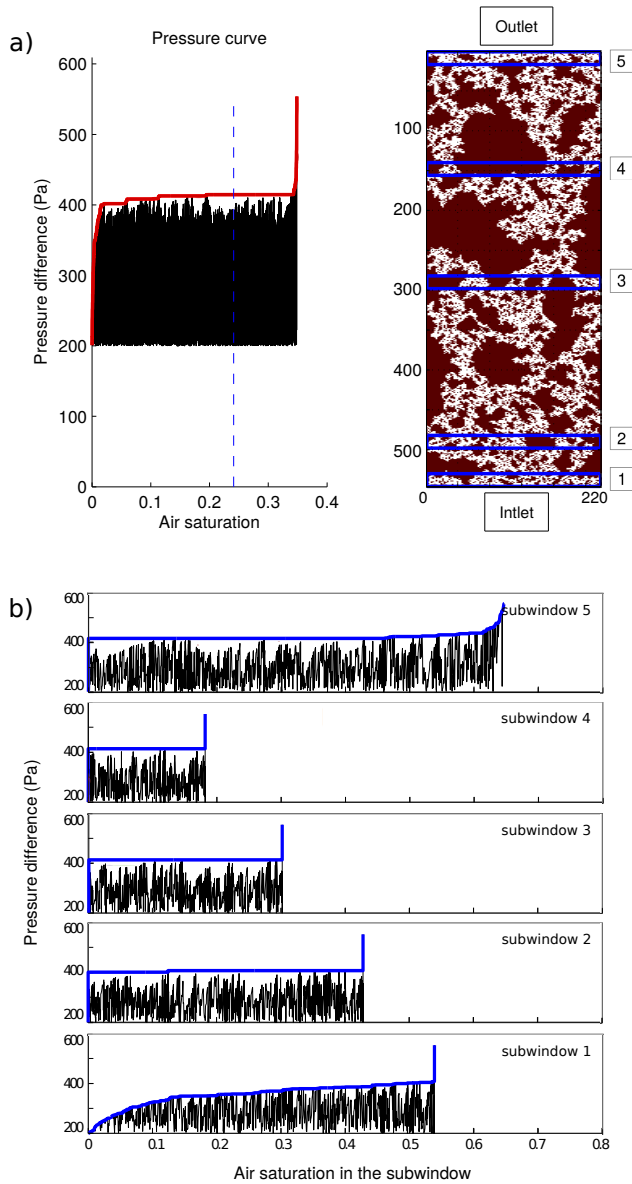


Figure 9. a) P-S curve for the simulation of a system of size $w = 220$ columns and $l = 546$ lines. The capillary pressure thresholds values (drawn from a uniform distribution) are shown in black and the pressure envelope (P-S curve) in red. The breakthrough saturation S_B is marked by the dashed blue line. The network image to the right shows air in white, liquid in brown, and the subwindow positions in blue. b) P-S curves measured inside the subwindows.

the threshold values: after invading a given pore, the following pore may have a larger or lower capillary threshold. In the experimental situation, since the capillary pressure is set externally by the level of the liquid reservoir (see Fig. 1), the invasion of an easier pore (larger, with lower pressure threshold) that immediately follows a harder one (narrower, with higher pressure threshold) happens in a sudden burst fashion, leaving the signature pressure drops depicted in the green curve in Fig. 7. As explained in Sec. 3.1.1, in the experiments, we use the measurements from the imposed pressure, a strictly non-decreasing function. In order to simulate this quantity numerically, we define a pressure envelope curve, shown in red in Fig. 9a), which marks the value of

the highest capillary pressure threshold reached so far, thus mimicking the behavior of the imposed pressure in the experiments. The continuous increase of this pressure envelope indicates the necessity of invading harder pores as air propagates through the medium. We have noticed in our simulations that the breakthrough marker (dashed blue line in Fig. 9a)) coincides with the inflexion point of the pressure envelope. This indicates that the presence of the external filter is responsible for the curvature inversion, i.e. that in an open medium, in the absence of any outside filter, there should be no upward increase of slope of this envelope. We remind that the breakthrough is defined as the moment in which the air phase first reaches the filter, forming a sample-spanning cluster of invaded pores [Stauffer, 1994].

Next, we have made use of the mapping technique discussed in Sec. 2.3.2 to visually analyze the effects of the underlying capillary pressure thresholds distribution in the simulation of the P-S curves. Fig. 10 shows the P-S curve (green line) associated with the empirically measured distribution from Sec. 2.2, together with the underlying pressure thresholds (black line). We compare this curve with another one where a uniform capillary pressure threshold distribution was used (red curve). We notice that, although the invasion pattern is left unchanged by the change in the distribution (due to the nature of the invasion percolation algorithm, as described in Sec. 2.3.2), the P-S curves are sensitive to this change (as they should in a realistic scenario). The amount by which they differ depends on how unequal the distributions used are. In producing the P-S curve for the empirically measured distribution, we have tuned the minimum and maximum values of the pressure, p_{min} and p_{max} , to get results in the same order of magnitude as in the uniform case.

In order to emphasize the boundary effects to the P-S curves, we select a set of subwindows, as shown in the right

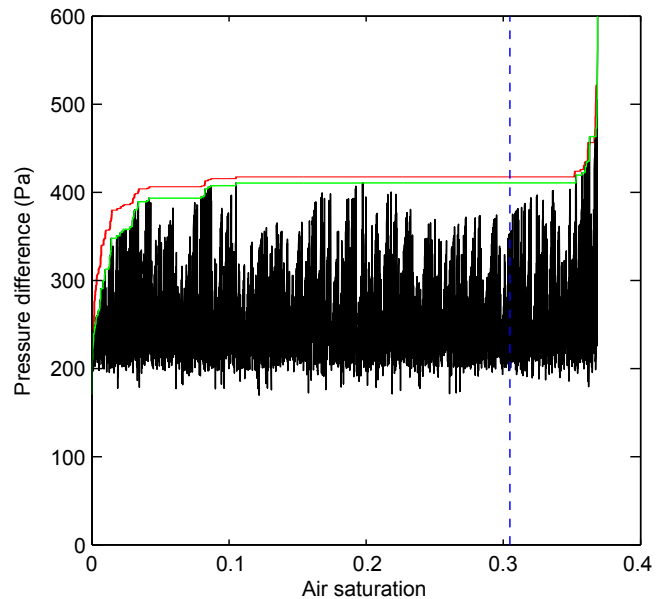
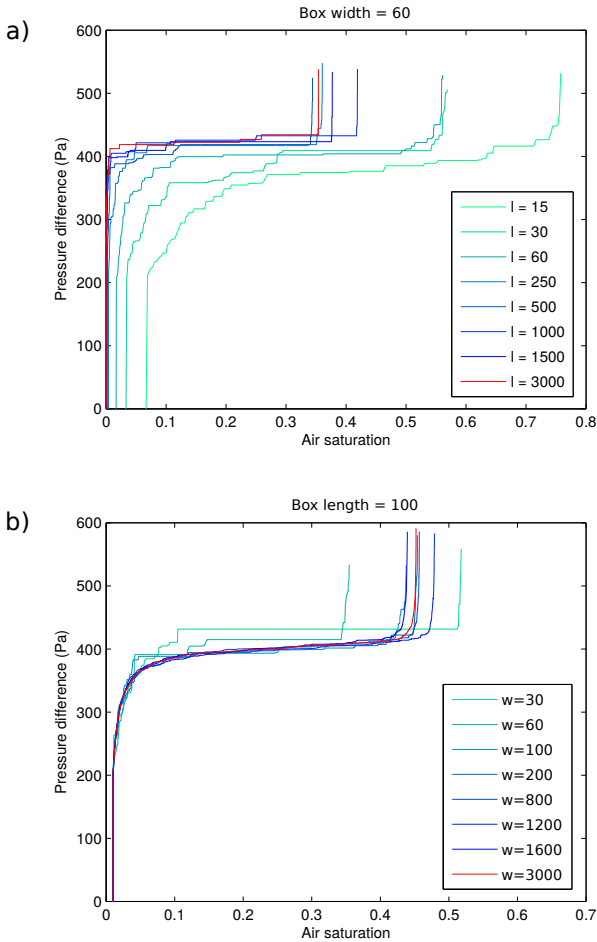


Figure 10. P-S curve (green line) simulated for a system of size $w = 220$ columns and $l = 273$ lines, having capillary pressure thresholds (black line) following the empirically measured distribution. The P-S curve obtained for a uniform distribution (red line) is shown for comparison. The amount by which these curves differ depends on how unequal the underlying distributions are. The breakthrough marker (blue dashed line) is the same for both curves, since the invasion order is not affected by the mapping between the distributions.

part of Fig. 9a), and measure the P-S curves inside of them, leading to Fig. 9b) (in a similar fashion to what was done experimentally in Fig. 8). From the analysis of Fig. 9b), we see that the results from our simulations reinforce the experimental observations of the previous section. We can directly observe that the phases of initial pressure build up are restricted to the region close to the inlet, as shown by the rise in the pressure envelope in subwindow 1, where the air front evolves from the initial straight line to the capillary fingering ramified pattern, characterizing the **building regime**. The **clogging regime**, with the final rise in pressure due to the invasion of narrower pores in the vicinity of the filter at the outlet is shown in subwindow 5. For the subwindows placed far from the boundaries, we see the much flatter pressure envelope from the **propagation regime**, also in accordance with what was observed in the experiments, see for example, subwindow 3. The phases of pressure building up appear as vertical lines in the extreme left and right of the curve, meaning, as stated earlier, that they occur before and after the invading front has reached the subwindow area. In the interior of the subwindow, the invasion happens at an essentially constant capillary pressure, thus producing a flat plateau in the P-S curves for these areas. Our numerical results, supported by experimental confirmation, yield the conclusion that when boundary effects are negligible, the invasion happens at a statistically constant capillary pressure



the

Figure 11. Simulations of P-S curves for various system sizes. a) Curves for several lengths l with width fixed to $w = 60$ columns. b) Curves for several widths w with length fixed to $l = 100$ lines.

p_{crit} . In this region (that for a large enough sample would correspond to the majority of the flow), the P-S curve is reduced to a very simple function, needing only two values for its characterization: the critical value of the pressure p_{crit} and the final saturation S_F . We proceed to a deeper numerical analysis of these quantities, starting from the latter.

3.2. Analysis of the final air saturation

Let S_F denote the final air saturation, corresponding to the air saturation at the end of the experiment, i.e., when all the sites connected to the exit side are invaded by air and no additional displacement is possible. Due to the fractal nature of the capillary invasion process [Mandelbrot, 1982; Feder, 1988; Lenormand and Zarcone, 1989], the final saturation is expected to be a function of the system's geometry. In order to analyze this dependency, an extensive numerical study was performed in which the dimensions (length l and width w , expressed respectively in number of lines and columns) were separately changed.

Let us initially analyze the evolution of the P-S curves for different values of l and w . In Fig. 11a), P-S curves are pro-

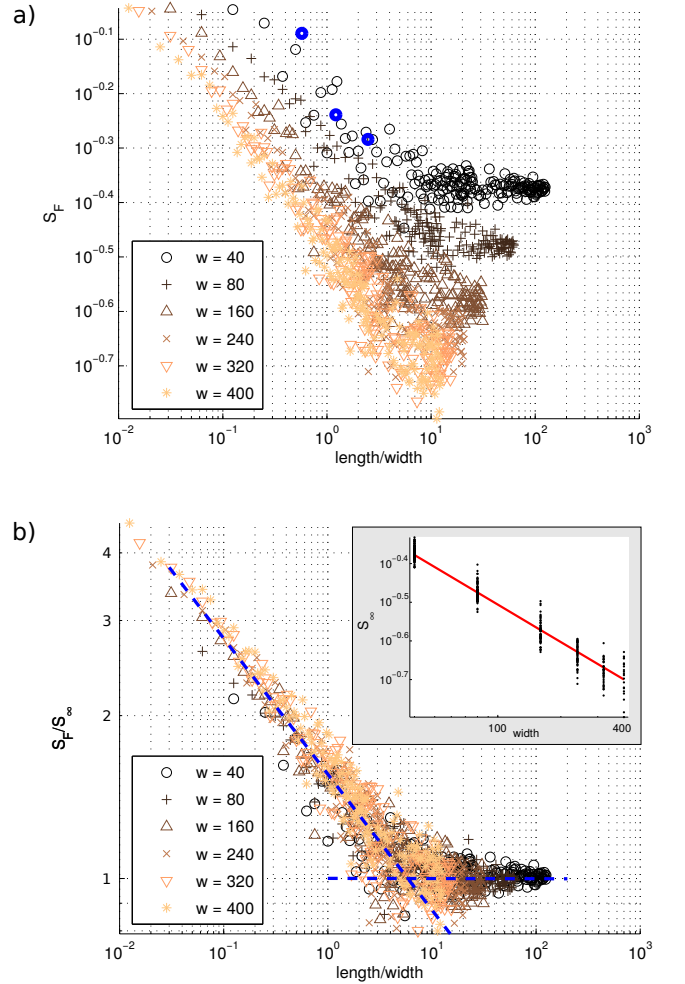


Figure 12. Simulations. a) Final air saturations as a function of l/w for several widths with l varying from 5 to 5000. The blue points are from the experimental data in Fig. 13. b) Same curves divided by S_∞ , the average value of S_F at large $\frac{l}{w}$. The dashed blue line corresponds to the linear regression giving the exponent $D_c \simeq 1.75 \pm 0.10$. The inset corresponds to $S_\infty \propto w^{(D_c^\infty - D)}$ with $D_c^\infty \simeq 1.68 \pm 0.10$ and $D = 2$.

duced for systems with different lengths l and same width $w = 60$ (for the sake of clarity, we omit here the actual pressure threshold values and show only the pressure envelopes). We observe that for systems in which the length l (distance between inlet and outlet) is too small, boundary effects dominate the whole invasion process: there is a tendency towards larger final saturations and the P-S curves do not reach a flat plateau. The initial curvature (related to the flow close to the inlet), seems to extend longer in the P-S curves than the final curvature (related to the flow close to the outlet). This is particularly noticeable in the systems with shorter lengths in Fig. 11a). Therefore, when it comes to the influence on the overall shape of the P-S curve, the boundary effects coming from the flow close to the inlet (building regime) are more important than those coming from the flow close to the outlet (clogging regime), and require a longer system length l to fade out. As the system's length l is increased, the final saturation is reduced, and the phases of pressure building up are restricted to the regions close to the inlet and outlet. For long enough systems, most of the invasion happens at an essentially constant capillary pressure (the propagation regime dominates), which is reflected as the plateau observed in the P-S curves for large l . Notice that for those long systems, the fraction of pores in the vicinity of the boundaries is small therefore their P-S curves resemble the ones in subwindow 3 in Fig. 9 where the measurements are taken at the center of the model (far from the boundaries).

In Fig. 11b), P-S curves are produced for systems with different widths w and same length $l = 100$. One can observe in this figure the convergence of the final air saturation as the width is increased but, for small widths, the dispersion in the saturation does not seem to be as pronounced as in the case of small lengths (compare with Fig. 11a)). Putting it in a different way: samples with small distance l between inlet and outlet seem to have their final air saturation more affected by boundary effects than samples with small distance w between the lateral boundaries. One possible explanation for such result lies in the fact that the final saturation is increased in the vicinity of the outlet boundary, due to the invasion of narrower pores induced by the filter in that region. When the sample length is reduced, the relative importance of this region close to the outlet is increased, thus increasing the overall saturation as described previously. Taking these observations into account, we shall next analyze the behavior of the final saturation as the length l of the system is gradually changed for a given set of fixed system's widths w . Additional analysis for the air saturation are included in appendix B: the variation of the final saturation as the width w of the system is gradually changed, for a given set of fixed system's lengths l , can be found in Sec. B1 and similar considerations regarding the dependence of the breakthrough saturation on the system geometry can be found in Secs. B2 and B3.

3.2.1. Variation of the final air saturation with the system's length

Fig. 12a) shows an extensive numerical study produced to analyze the dependency of the final saturation on the system's length l . Each point in this figure is obtained by 1) fixing a geometry for the grid (length and width); 2) letting the invasion take place according to the invasion percolation algorithm described in Sec. 2.3.1; and 3) computing the final air saturation. For several widths w (shown in the legend in the figure), the length l of the grid is chosen in the interval from $l = 5$ to $l = 5000$, with a step of 5 from 5 to 100, 10 from 100 to 1000 and 50 from 1000 to 5000. For each fixed width, the final saturation as a function of the ratio $r = l/w$ is plotted in Fig. 12a), different colors and symbols being used for different widths. We observe evidence of scaling behavior up to a certain crossover region after which the final saturation seems to remain constant. This observation leads us to postulate the scaling law

$$S_F(r, w) = r^{(D_c - D)} f(r) S_\infty(w), \quad (8)$$

where D_c is the fractal dimension [Mandelbrot, 1982] of the invasion pattern, $D = 2$ is the Euclidean geometrical dimension, $f(r)$ is a crossover function, and $S_\infty(w)$ is the final saturation for a model with width w and length $l \rightarrow \infty$. The crossover function is defined as

$$f(r) = \begin{cases} C & \text{for small } r \\ r^{-(D_c - D)} & \text{for large } r \end{cases} \quad (9)$$

where C is a dimensionless constant, numerically determined as $C \simeq 1.56$ by a linear regression in the bilogarithmic plot shown on Fig. 12a), over the ensemble of simulations at $r < 5$. In order to test our assumption for the functional dependency of S_F , we divide the data in Fig. 12a) by the corresponding value of $S_\infty(w)$, determined by averaging simulation values of $S_F(r, w)$ at large r . The result is shown in Fig. 12b). The data collapse shown in this figure indicates that S_F/S_∞ is indeed a function of r only and, therefore, Eqs. 10 and 9 seem to provide a reasonable description. The exponent D_c in Eq. 10 was measured from Fig. 12b) as the slope of the dashed linear regression at $r < 5$, and found to be $D_c \simeq 1.75 \pm 0.10$. The dependency of S_∞ with w was also studied and we estimate that $S_\infty \propto w^{(D_c^\infty - D)}$ with $D_c^\infty \simeq 1.68 \pm 0.10$ and $D = 2$, see the inset in Fig. 12b). From Fig. 12b) we can also give a more reasonable definition for the terms “small r ” and “large r ” used in Eq. 9: from the collapsed data, we can say that $r \simeq 5$ marks the approximate turning point for the crossover function (corresponding to the crossing point of the two asymptotic regimes shown in blue dashed lines). Therefore, we can say that in the case of our 2D model, the system's final saturation becomes roughly independent of its length when this length is more than 5 times larger than the system's width.

There is an intuitive reasoning behind such kind of behavior for the final saturation: far enough from the boundaries the system becomes, in a statistical sense, translationally invariant along the inlet-outlet direction. That is to say, there is no reason to believe that one portion of the system would present a saturation pattern different from another portion located a bit further (as long as these areas are far from the inlet and outlet boundaries). As the length l of the system is increased, this translationally invariant area also increases and becomes dominant for l larger than a given value (5 times the width in our case). Although the experiments and simulations presented here are performed in a 2D model, the intuitive reasoning just presented is also valid in 3D. The numerical value for the crossover might be different, but the overall behavior for the saturation must be similar, and its scaling with the sample's length must follow a rule like Eq. 10.

3.2.2. Direct comparison between simulations and experiments

Fig. 13 shows the experimentally measured P-S curves for three different models (with dimensions shown in the legend of the figure). The number of model geometries tested experimentally is much lesser than the amount of numerical tests, due to the natural difficulties in having to physically reconstruct the models for each different geometry. Therefore, we cannot extract the functional dependency of the saturation with the model's dimensions from the experiments (our data set is not large enough). Nevertheless, from the analysis of this figure, one can at least say that experiments and simulations show similar trends: the residual saturation is influenced by the system size and, in particular, the model with smaller length presents a residual saturation in

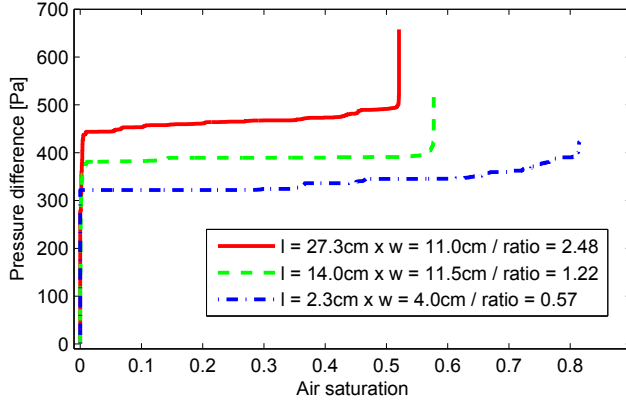


Figure 13. Experimental P-S curves for 3 different models (the models' geometries are stated in the legend). The lower curve extends longer to the right, indicating that for this model the residual saturation in air is much higher. This is due to the fact that the boundary effects are enhanced by the smaller height of the model, see text. Additionally, we notice that the values of capillary pressures driving the invasion are different for each model. This difference arises from the fact that the distribution of pore-throat sizes is not exactly the same for every model, since the porous medium is rebuilt for each case.

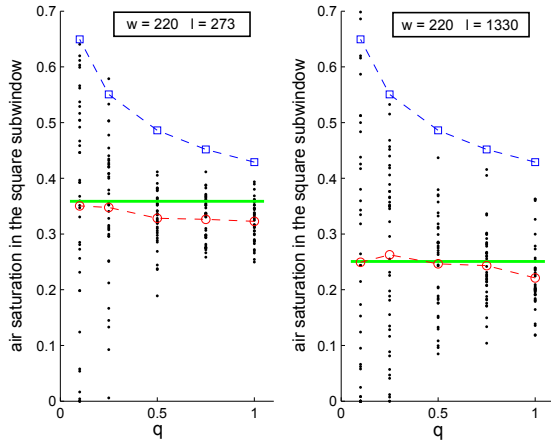


Figure 14. Final air saturation in the square subwindows of size s as function of its relative size $q = s/w$ for 40 simulation processes in two different systems with width w and length l given in the legend. The blue line is the expected maximum air saturation in the subwindow, the red line is the mean final air saturation over all the processes in each subwindow and the green horizontal line is the average of the final air saturation in the whole system.

air much higher than the others, i.e., proportionally less liquid is left trapped inside the porous medium at the end of the experiment. The experimental values corresponding to the measurements in Fig. 13 are shown in Fig. 12.a) as thick blue points.

We notice also that there are differences between the values of capillary pressures driving the invasion of the different systems shown in Fig. 13. These differences arise from the

fact that the distribution of pore-throat sizes may vary from one sample to another, since the porous medium is rebuilt for each experiment. The continuous red curve in Fig. 13 is the measured P-S curve corresponding to the longest model used, whose flow images are shown in Fig. 2 and having the pore-throat sizes distribution shown in the inset of Fig. 6. Differences in pore-throat sizes are reflected in the respective capillary pressure thresholds and further translated into the critical value p_{crit} of the capillary pressure necessary to drive the invasion, as will be discussed in Sec. 3.3. Additional details on the different capillary pressure thresholds distributions for the models in Fig. 13 are given in appendix C.

3.2.3. Final air saturation in square subwindows

Due to the fractal nature of the capillary invasion process, the air saturation depends on the size of the sample, as observed in Sec. 3.2. We can also notice a similar size dependency by measuring the saturation using subwindows of different sizes inside a given sample. In this section, we perform a numerical study considering square subwindows centered in the middle of the network, with sizes s being a fraction q of the system's width w : $s = qw$, where q will take the values: 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 and 1 (the latter corresponding to having a square subwindow spanning the whole width of the grid). Fig. 14 shows the outcome of these simulations for two different grid dimensions, the one on the left having width and length, respectively, $w = 220$ and $l = 273$ and the one on the right having $w = 220$ and $l = 1330$. The final saturations are represented by the black points, which are scattered around an average value S_{ave} marked by a red circle for each subwindow size. This scattering is expected: it originates from the fact that the capillary pressure thresholds are drawn randomly at the beginning of each numerical experiment and, therefore, the invasion pattern differs from one realization to another. It is possible, for example, to have a measurement in which the saturation inside the subwindow is $S_F = 0$, meaning simply that the invasion front has bypassed the area of that subwindow. The probability of this happening is of course higher for smaller subwindows. The blue squares represent the typical maximum saturation S_{max} that can be expected for a system of size s , i.e., $S_{max} = \alpha s^{(D_c-D)}$. If the actual dimension of the square subwindow is L (in, say, centimeters) and the typical distance between adjacent pores is d (measured in the same length unit as L), S_{max} is given by

$$S_{max} = \alpha \left(\frac{L}{d} \right)^{(D_c-D)}, \quad (10)$$

with $D_c = 1.82$, the value of the fractal dimension of a capillary fingering pattern as in [Wilkinson and Willemsen, 1983], and $\alpha = 1.0$ for the data in Fig. 14. The green horizontal line corresponds to the average of the macroscopic final saturation S_F in the whole system. We expect the average final saturation S_{ave} inside a subwindow of a given size s (red circles) to coincide with the average of the macroscopic final saturation S_F (green line) in the limit of a very long system. This is expected, since the average saturation in the subwindows is an intensive quantity, i.e., not dependent on the system size. Considering that the macroscopic saturation is governed by the smallest dimension between the width and the length, we have

$$S_{ave} = \alpha \left(\frac{\min(w, l)}{d} \right)^{(D_c-D)}. \quad (11)$$

In the case of our simulations, we see that the final saturation S_F (green line) is generally higher than the average final saturation S_{ave} inside the subwindows (red circles) because of the more compact air invasion close to the boundaries of the model (which lie outside the subwindows).

3.3. Analysis of the capillary pressure

As stated earlier, for a system that is long enough such that the influences of the boundaries to the flow are negligible, two parameters are essential to define the pressure-saturation relationship: the final saturation S_F and the critical capillary pressure p_{crit} . We have analyzed the behavior of S_F in the previous section and now we turn our attention to p_{crit} .

We start by defining a set of useful quantities. Let y denote the distance from the inlet of the most advanced tip of the air front inside the model. If we think of the pressure as a function of this position, i.e.,

$$p_c = p_c(y), \quad (12)$$

then, if the system's length is l , $p_c(l)$ is the pressure at breakthrough and $p_c(l/2)$ is the pressure when the invasion front is halfway through the model's length. Next, let

$$F^* = F(p_c) \quad (13)$$

be the value of the cumulative distribution function F associated with a given distribution of capillary pressure thresholds, calculated at the pressure p_c . We remind that F^* varies in the interval $0 \leq F^* \leq 1$ and its numerical value corresponds to the probability of having a capillary pressure smaller than or equal to p_c in the given distribution, see Sec. 2.3.2.

Let us focus now on the inverse of Eq. 12, $y = y(p_c)$. This function gives the distance to the inlet of the most advanced tip of the air phase, as a function of the imposed capillary pressure. The plateau in the P-S curve is reflected in the curve $y = y(p_c)$ as a vertical asymptote at a given pressure, the critical pressure p_{crit} . When this pressure is reached the invasion of the air phase happens continuously making the tip position y to advance inside the model. One could plot such function and evaluate p_{crit} but such numerical value would be particular to the distribution of capillary pressure thresholds in use, and, therefore, uninteresting from a more general perspective. In order to overcome this, we have decided to consider instead the functional composition

$$y = y(p_c(F^*)), \quad (14)$$

where we make use of the inverse of Eq. 13, to obtain the capillary pressure as a function of the CDF value, i.e., $p_c = F^{-1}(F^*)$. Due to the nature of the invasion percolation model, in which the invasion depends on the ranking of the capillary pressure threshold values and not on the values per se (see Sec. 2.3.2), the dependency of y on F^* is robust, in the sense that, apart from statistical fluctuations (that can be removed by averaging over several simulations), the curve $y(F^*)$ is independent of the particular capillary pressure thresholds distribution used and depends only on the connectivity of the underlying grid.

In Fig. 15 we have plotted in blue (left) the curve $y(F^*)$ obtained by averaging the results from 10 numerical simulations in a system of width $w = 220$ and length $l = 546$ to keep the same proportions of the model shown in Fig. 2. As anticipated, this curve presents the vertical asymptotic behavior at a given value F_{crit}^* , measured to be $F_{crit}^* = 0.52$. In order to verify this divergence more explicitly, we have also plotted the function $y(F^*)$ for a longer system having width $w = 220$ and length $l = 1330$. The resulting curve is shown as an inset in Fig. 15, where the divergence at $F_{crit}^* = 0.52$ can be more clearly seen. We notice that this value is very close to 0.50, the bond percolation threshold for an infinite square network [Stauffer, 1994], the difference being possibly due to the fact that the system's width $w = 220$ is

not too large. We raise the claim that for large enough systems (such that the boundary effects can be neglected), the invasion far from the system's boundaries happens at a statistically constant capillary pressure, whose value can be estimated by

$$p_{crit} = F^{-1}(F_{crit}^*), \quad (15)$$

in which F_{crit}^* is the bond percolation threshold [Stauffer, 1994] associated with a network having the same average connectivity as the sample, and F is the cumulative distribution function associated with the values of the capillary pressure thresholds in the sample. Values of the bond percolation threshold are tabulated for several different types of lattices and we present some of them in Table 1.

Eq. 14 condenses, in a single simplified form, the influence to the critical capillary pressure from several material properties of the porous medium and fluids involved. The pore-size distribution of the medium, wetting properties of the fluids and surface tension between the phases are encoded in the function F and the average pore connectivity is used in the computation of F_{crit}^* . This means that knowledge of the fluids' wetting properties and the medium's geometry are sufficient to produce an estimation of the critical pressure p_{crit} prior to any empirical test. Such information could be of much value, for example, for professionals interested in the modeling of two-phase flows in the bulk of large reservoirs (where the influence of the boundaries may be neglected). Additionally, a priori knowledge of the numerical value of p_{crit} could also be of interest for oil recovery, specifically in the so-called secondary recovery stage in which a fluid is injected into the reservoir in order to increase its pressure and drive the oil flow. Overpressurizing a porous medium during drainage may lead to faster flows, with the appearance of viscous effects which can considerably increase the residual saturation of the wetting phase [Løvøll et al., 2011] and reduce the oil recovery. Beforehand estimation of the value of p_{crit} may, therefore, be useful in avoiding such overpressurizing.

To characterize the importance of the system's dimensions in the current analysis, we have used the inverse of Eq. 14 to plot on the inset of Fig. 15 lines corresponding to the values of $F^*(l)$ and $F^*(l/2)$ in which the invasion front maximum position is $y = l$ (breakthrough) and $y = l/2$ (halfway through the model's length). Two model dimensions were considered: $w = 220$, $l = 150$ (dotted red lines) and $w = 220$, $l = 1330$ (dashed blue lines). One can see that, as the length of the model increases, the values of $F^*(l/2)$ and $F^*(l)$ tend to converge approaching the critical value F_{crit}^* . It is in this limit that the capillary pressure is essentially constant during the invasion and well estimated by Eq. 14.

In order to verify experimentally our results, we have decided to produce the experimental curve $y(F^*)$ for the invasion shown in Fig. 2. To obtain this curve, we have measured the distance y from the images of the flow and used

Table 1. Bond percolation thresholds for different lattice types in 2 and 3 dimensions. The connectivity is understood as the number of nearest neighbors to each pore in the lattice. (adapted from [Stauffer, 1994]).

Lattice Type	Connectivity	F_{crit}^*
2D honeycomb	3	$1 - 2 \sin(\pi/18) \approx 0.6527$
2D square	4	$1/2 = 0.50$
2D triangular	6	$2 \sin(\pi/18) \approx 0.3473$
3D diamond	4	0.3880
3D cubic (simple)	6	0.2488
3D cubic (BCC)	8	0.1803
3D cubic (FCC)	12	0.1190

the inverse of Eq. 13 to relate the imposed capillary pressure p_c to the experimental CDF value F^* . Notice that this requires the experimental determination of the actual capillary pressure thresholds distribution (from which the cumulative distribution F used in Eq. 13 is then calculated). Since our image-based method from Sec. 2.2 allows us to find only the distribution of $1/d$, the inverse of pore-throat sizes (see Fig. 6), we needed to produce a calibration curve to relate p_c and $1/d$. In an ideal scenario, one would expect from the Young-Laplace law [Bear, 1972] a linear relationship between p_c and $1/d$. In a more realistic case, dynamical effects such as contact angle hysteresis can make such a relationship more complicated. We have estimated this relationship using a separate experiment in which we have employed the same porous medium shown in Fig. 2, but this time driven under a constant (slow) withdrawal rate. The choice of this boundary condition was motivated by the fact that, in this case, the oscillations in the measured pressure signal are not as pronounced as in the system driven with the constant imposed pressure, thus yielding a more accurate measurement of the pressure. A linear fit to our data in the region close to critical pressure gives $p_c = 4.0 \cdot 10^1 \text{ Pa} \cdot \text{mm} (1/d) + 3.1 \cdot 10^2 \text{ Pa}$. Since the majority of the invasion happens at pressures close to this value (in the propagation regime defined previously), this linearization procedure is justifiable in this context.

By using this relationship, we have been able to produce the experimental curve $y(F^*)$, shown in green (right) in Fig. 15. We notice that the divergence of y at a given value

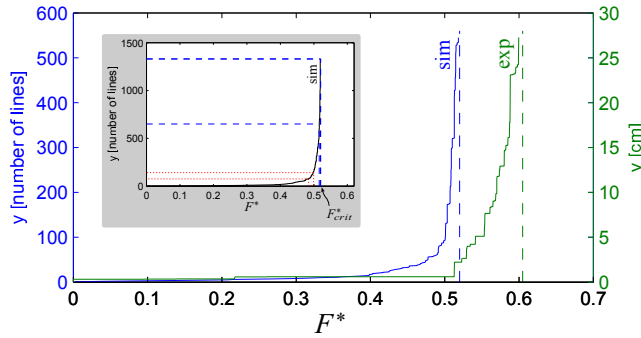


Figure 15. Maximum position y of the air-liquid interface as function of the imposed capillary pressure p_c expressed in terms of the CDF value via $F^* = F(p_c)$ (for universality regarding the type of pore-throat distribution). Results for simulations (blue, left) and experiments (green, right). The experimental measurements were made in the system shown in Fig. 2. In the simulations, for each distance y the corresponding applied pressure is obtained by averaging the result over 10 realizations. The dimensions of the simulations were $w = 220$ columns and $l = 546$ lines in order to keep the same proportions of the experimental cell, having $w = 11.0 \text{ cm}$ and $l = 27.3 \text{ cm}$. We observe in both cases the diverging behavior of maximum air front position y as the pressure CDF approaches the critical value F_{crit}^* , measured to be $F_{crit}^* = 0.52$ in the simulations (connectivity 4) and $F_{crit}^* = 0.605$ in the experiments (average connectivity between 3 and 4). In the inset we show simulations made in order to point the diverging behavior more clearly. The dashed and dotted lines locate the pressure CDF when air arrives at the middle of the model and at the filter (breakthrough) for two different system sizes: $w = 220$, $l = 150$ (dotted red lines) and $w = 220$, $l = 1330$ (dashed blue lines). As the length of the model increases, the values of $F^*(l/2)$ and $F^*(l)$ tend to converge approaching the critical value F_{crit}^* .

of F_{crit}^* is also observed in the experimental case, the critical value measured being $F_{crit}^* = 0.605$. The diverging nature of $y(F^*)$ was expected from the plateau in the experimental P-S curve in Fig. 7. The value of F_{crit}^* presented here can only be given up to a precision of ± 0.060 , due to limitations in both our method of estimating the distribution of $1/d$ (described in Sec. 2.2) and in the determination of the calibration curve linking $1/d$ and p_c . Nevertheless, the difference between the experimental and numerical values of F_{crit}^* is expected because the connectivity of the grid in the simulations is 4 (square lattice) whereas in the experiments, it assumes an average value between 3 and 4, as can be seen from Fig. 5. From Table 1, we therefore expect a critical value in the interval $0.5 < F_{crit}^* < 0.6527$, i.e., bounded by the values of F_{crit}^* corresponding to the square lattice (connectivity 4) and the honeycomb lattice (connectivity 3).

4. Conclusions

In the current work we have analyzed, both numerically and experimentally, the first drainage in a two-phase flow inside a porous medium. We have focused our attention on the influence of boundary effects to the measurement of pressure-saturation curves in such systems and our results indicate that some features of the P-S curves can indeed be highly influenced by these effects. The invasion can be divided into three regimes that, for convenience, we call here building, propagation and clogging regimes.

In the building regime, the air-liquid front evolves from the flat profile (in which the invasion within the porous network starts) to the ramified fractal structure characteristic of flows in the capillary regime. This evolution in the front morphology is responsible for the initial pressure build up in the P-S curve and it happens through a certain distance near the inlet of the system. This distance increases with the size of the inlet boundary itself (the width w in our analysis).

Once the invasion front has attained its ramified fractal structure (typical of slow invasion governed by capillary forces), the front propagates at a capillary pressure fluctuating around a statistically constant value p_{crit} . This characterizes the propagation regime, which dominates the dynamics in the limit of large systems, in which the boundary effects are negligible. The particular value of the critical capillary pressure p_{crit} is dependent on material properties of the fluids (such as wettability and surface tension), and the geometry and topology of the medium (via its pore-size distribution and average pore connectivity). Our work establishes a method for directly estimating the value of p_{crit} . This is done via Eq. 14 and such estimation may be useful for a wide range of practical applications. We particularly stress its possible use in the simulations of two-phase flows in the bulk of large porous networks. As described earlier, P-S curves are used to give closure to the extension of Darcy equations to multiphase flows employed in such simulations.

The clogging regime takes place once the air-liquid interface percolates through the model reaching the filter at the outlet (breakthrough). In the clogging regime, narrower pores in the vicinity of the filter are invaded, leading to the rise of the capillary pressure from the critical level p_{crit} of the propagation regime. This process happens until the clogging of the filter, the moment in which air completely fills the outlet boundary and the liquid in the filter gets disconnected from the porous medium. The invasion of narrower pores in this regime is induced by the presence of the filter itself: since its typical pore-sizes are much smaller than the pore sizes in the model, the air front is constrained to remain inside the porous medium. The final pressure build up is, therefore, a direct result of the artificial placement of a filter at the outlet boundary.

We emphasize that the boundary effects observed here can also happen in actual measurements of P-S curves (or, alternatively, water-retention curves) in real soil and rock samples. Since the measurements are typically performed inside closed setups, commonly with a filter at the outlet (such as in the porous diaphragm method), boundary effects are reflected in the resulting curves and an analyst using the experimental data must take into consideration the extent to which these effects might influence the resulting analysis. In a realistic invasion pattern inside a sample large enough, none of these boundary effects would be present. In 2D, we believe our much simplified description in terms of two values only, a critical pressure p_{crit} and a final saturation S_F , holds a more reliable picture for such scenarios, see Fig. 16. The critical pressure is $p_{crit} = F^{-1}(F_{crit}^*)$, Eq. 14, and the final saturation S_F is a random variable with an average value $S_{ave} = \alpha(w/d)^{(D_c-D)}$, Eq. 11, and a maximum value $S_{max} = \alpha(L/d)^{(D_c-D)}$, Eq. 10, for a system of REV of linear size L , and (smallest) macroscopic size w , where d is the typical distance between adjacent pores.

In 3D systems both phases can percolate simultaneously, contrarily to the two dimensional case [Stauffer, 1994; Sahimi, 2011] where either one or the other percolates. This will result in emptying progressively portions of the defending fluid connected to the outlet after the first one percolates, and even in a large system, make the invasion happen not only at first percolation pressure, but also above – something closer to the upwards ramps seen in the Brooks-Corey and Van Genuchten models. Nonetheless, this can only happen as long as the defending spanning cluster is present. Once it gets disconnected, only finite size clusters are present, close to the outlet region in a semipermeable system. The invasion of these clusters would lead to a final increase in the capillary pressure – a finite size effect absent in an open system in 3D. This precise point is interesting to study per se in future research. In a closed 3D system with a filter (still neglecting gravitational effects), we expect that the difference in connectivity properties in percolation (as compared to the 2D case) will yield for the P-S curve a plateau at $p_{crit1} = F^{-1}(F_{crit1}^*)$, corresponding to the growth of the percolating invasion cluster, followed by a rising function of saturation, going from $p_{crit1} = F^{-1}(F_{crit1}^*)$ to $p_{crit2} = F^{-1}(F_{crit2}^*)$, where F_{crit1}^* is the percolation threshold for the invading phase coming in, and F_{crit2}^* (that should be $1 - F_{crit1}^*$) is the percolation threshold of the defending phase at residual saturation. Once p_{crit2} is overcome, the large size defending cluster disconnects, and for large systems the saturation does not change significantly anymore if the pressure difference is increased beyond p_{crit2} . Hence, the modification from the 2D behavior, for large open system, is the addition of a rising ramp for the P-S curve from p_{crit1} to p_{crit2} between the horizontal and final vertical asymptotes of Fig. 16.

Additional effects that were not studied in the present work can also play an important role in the determination of P-S curves. For example, flow through corners in the porous medium [Lenormand and Zarcone, 1984; Tuller and Or, 2001] may increase the hydraulic continuity of the wetting phase, providing a pathway for the long-term drainage of clusters that would be otherwise completely trapped in the middle of the non-wetting phase. The extent of the region connected by corner flow depends on specific properties of the porous medium and fluids involved and this effect is particularly important in the case of angular pore spaces [Tuller et al., 1999]. For the system studied in the present work, corner flow is not so relevant due to the fact that the “corners” in which the wetting phase can accumulate correspond to the isolated points where the glass beads touch the upper and lower contact paper surfaces. Since these points are spatially localized, the formation of long pathways of regions hydraulically connected via corner flow is unlikely.

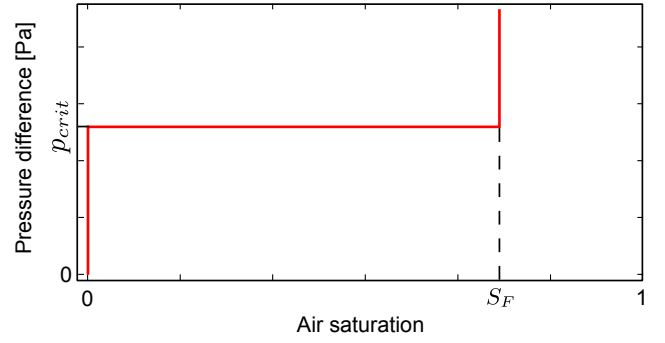


Figure 16. The pressure-saturation relationship for a system unaffected by boundary effects is specified simply by two parameters: a critical capillary pressure p_{crit} and a final air saturation S_F .

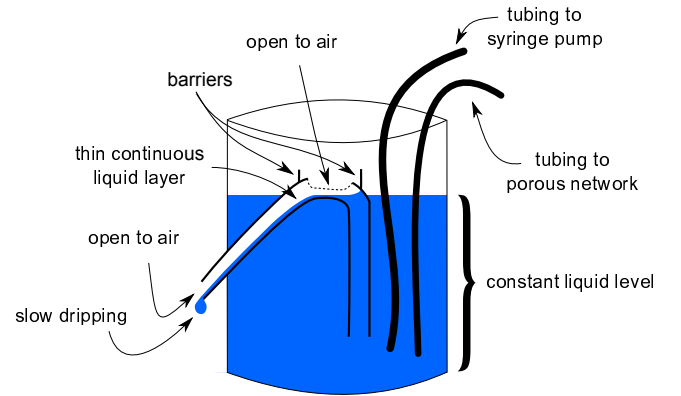


Figure 17. Diagram of the overflowing mechanism with the siphon-like tube constructed in the liquid reservoir. The width of the continuous liquid layer inside the inclined tube and the size of the droplet dripping from the left are both exaggerated for better visualization.

In the case of tests to determine the P-S curves using real porous media, corner flow may be important depending on the particular porous medium and fluids employed. Nevertheless, if the sample is long enough, these corners or films could rupture/disconnect over large length and time (depending on the specific porous material and fluid pairs, for the many cases where none of the fluids is completely wetting the solid components). Therefore, the extent of the region of pores hydraulically connected to the outlet via corner flow could become negligible in comparison to the sample size and such effects can then also be seen as boundary effects associated to the flow close to the outlet. In this limit of a large enough sample, the results derived in this paper should remain applicable.

Appendix A: Description of the overflowing mechanism

Fig. 17 shows a detailed diagram of the overflowing mechanism built into the fluid reservoir used to control the imposed pressure in the experiments. A siphon-like tube is built with one inclined end going out from the side of the reservoir and a vertical end hanging inside of it. As the reservoir is filled with liquid, the vertical part of the tube

is also filled while the inclined one remains with air. When the liquid level reaches a certain height, a thin liquid layer is formed on the top of the curved part of the tube and is guided through the inclined side to finally drip slowly outside of the reservoir. A hole is cut from the extreme top of the tube (dashed line in the diagram) in order to avoid the meniscus inside of it (on the right side of the hole in the diagram) to reach the other side, which could eventually lead to completely flushing out the liquid from the bottle (like an actual siphon). A small vertical barrier is built around the hole to avoid liquid from the reservoir to go into it. One tube connects the reservoir to the porous medium while another one connects it to an external syringe pump. Apart from the tubing, the whole structure is made of glass. Liquid is constantly pumped into this reservoir from the external syringe pump at a very low rate. The purpose of this inflow is two-folded: on one hand it overcomes the losses due to evaporation, on the other it ensures the stability and continuity of the thin liquid layer inside the siphon-like tube, avoiding any sort of intermittency effect in the meniscus inside of it. The intermittency mentioned is of the same kind as the one observed when one tries to slowly fill a glass with

water up to the top. Before spilling, a meniscus is formed on the top of the glass, which grows up to a maximum size and then bursts, spilling the water out of the glass. This sudden behavior could cause abrupt changes in the height level of the order of 1mm introducing an error larger than 10Pa in the imposed pressure. By guaranteeing the existence of the continuous liquid layer inside the curved tube, this problem is also avoided. The design of this reservoir is based on a modification of a very curious object called a Tantalus cup (or Pythagorean cup), which we highly recommend the interested reader to search for.

Appendix B: Further analysis of the air saturation

B1. Variation of the final air saturation with the system's width

In this appendix section we extend the analysis initiated in Sec. 3.2 by considering the variation of the final air saturation as the width of the system is gradually changed. Fig. 18a) shows the evolution of S_F with $r' = w/l$ (inverse of $r = l/w$ used in Sec. 3.2) when increasing w from $w = 10$ to 6000 with a step of 10 from 10 to 200, 20 from 200 to 2000 and 100 from 2000 to 6000. The procedure is repeated

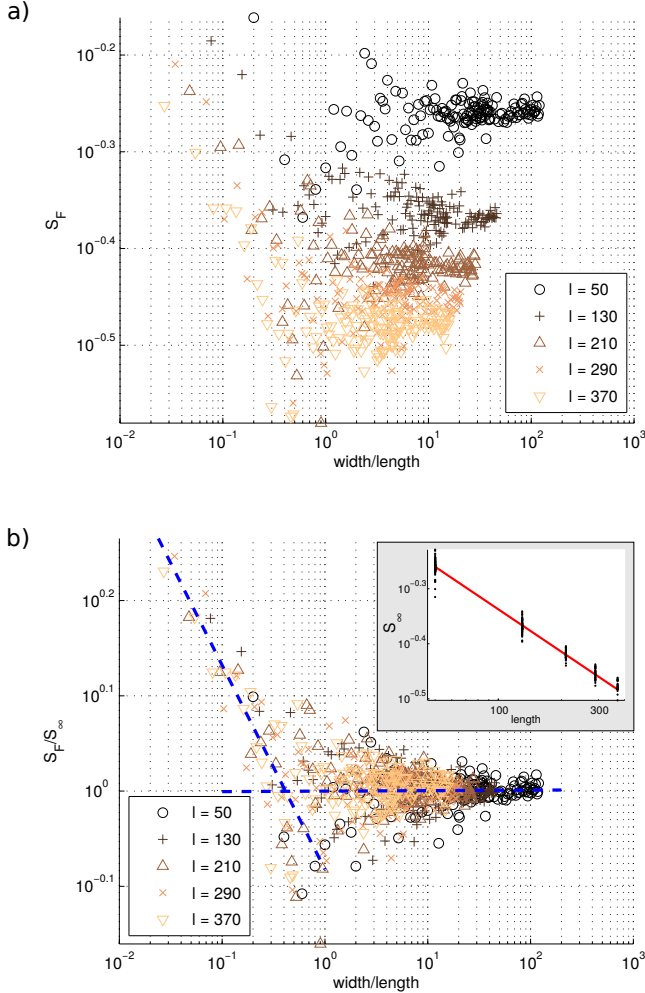


Figure 18. Simulations. a) Final air saturations as a function of w/l for several lengths with w varying from 10 to 6000. b) Same curves divided by S_∞ , the average value of S_F at large $\frac{w}{l}$. The dashed blue line corresponds to the linear regression giving the exponent $D_c \simeq 1.79 \pm 0.10$. The inset corresponds to $S_\infty \propto l^{(D_c^\infty - D)}$ with $D_c^\infty \simeq 1.74 \pm 0.10$ and $D = 2$.

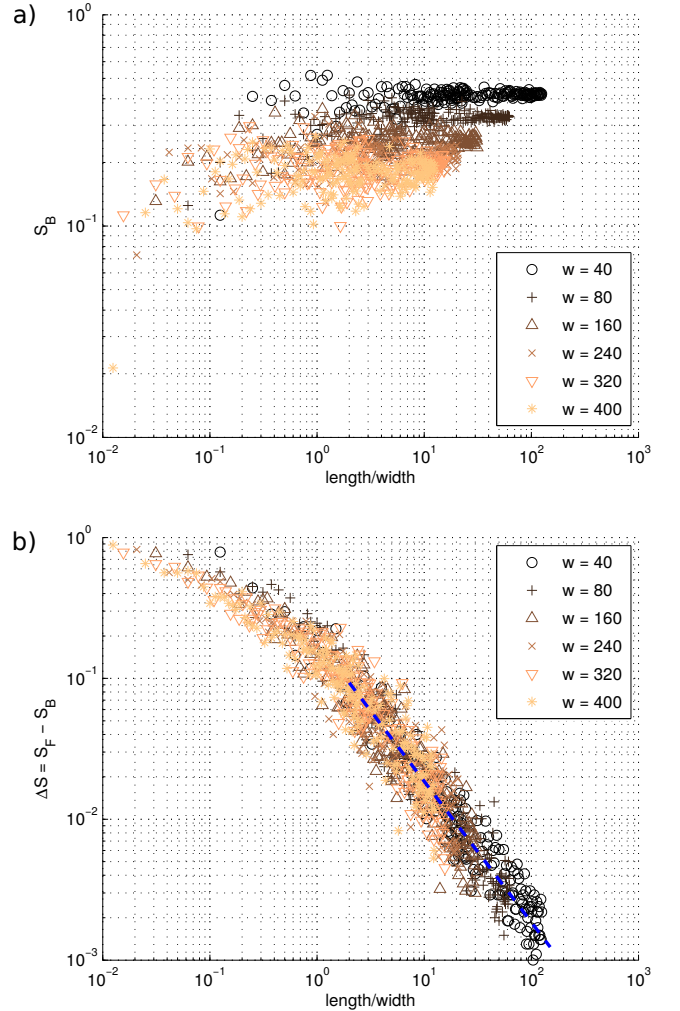


Figure 19. Simulations. a) Breakthrough air saturations. b) Difference between the final and the breakthrough air saturations. The dashed blue line shows the scaling $\Delta S \propto (l/w)^{-1}$.

for several different lengths l (shown in the legend in the figure). After rescaling the data by dividing it by $S_\infty(l)$, i.e., the value of the final saturation for a system with given length l in the limit of very large width, we obtain the data shown in Fig. 18b). Once again we postulate the scaling

$$S_F(r', l) = r'^{(D_c - D)} h(r') S_\infty(l), \quad (\text{B1})$$

where $h(r')$ is a crossover function, being defined similarly to Eq. 9:

$$h(r') = \begin{cases} C' & \text{for small } r' \\ r'^{-(D_c - D)} & \text{for large } r', \end{cases} \quad (\text{B2})$$

where C' is again a dimensionless constant, numerically determined as $C' \simeq 0.83$ by a linear regression in the bilogarithmic plot shown on Fig. 18b), over the ensemble of simulations at $r' < 0.4$. From the slope of the curve fitting the small r' data in Fig. 18b) we estimate the fractal dimension to be again $D_c \simeq 1.79 \pm 0.10$. Additionally, $S_\infty(l)$ is found to scale as $S_\infty \propto l^{(D_c^\infty - D)}$ with $D_c^\infty \simeq 1.74 \pm 0.10$ and $D = 2$ as before, see the inset in Fig. 18b). The turning point for the crossover function happens approximately at $r' = 0.4$, i.e., when the length is about 2.5 times larger than the width. We would like to remark that the convergence to a flat plateau

is expected, once again, due to the same symmetry arguments presented before. The only difference in the present case, being the fact that the statistical symmetry for the final saturation arises in the direction perpendicular to the inlet-outlet direction. If we consider two subwindows one next to the other in this direction, for large enough systems (large w), there is no reason to believe that the final saturation measured in one of these subwindows would be different than the same quantity measured in the other (which is also the same as the saturation measured in a subwindow formed by the union of the two). This kind of statistical symmetry holds for the central region of the system, in which the effects from the side boundaries are negligible. As the width of the system is increased, this region grows and becomes dominant for large enough systems.

B2. Variation of the breakthrough saturation with the system's length

We recall that the breakthrough saturation S_B is defined as the saturation at the moment when air percolates for the first time, reaching the exit side and forming a connected sample-spanning cluster of invaded pores ($S_B < S_F$). We have plotted the breakthrough saturation S_B (Fig. 19a)) and the difference $\Delta S = S_F - S_B$ (Fig. 19b)) as functions of the ratio $r = l/w$, where again different colors and symbols are used for different values of w . The values of S_B at fixed w in Fig. 19a) are essentially constant, with some dispersion for systems with very small lengths. Yet again, the existence of the plateau is due to the translational invariance along the inlet-outlet direction described in Sec. 3.2.1. In Fig. 19b), the decrease of ΔS indicates that final and breakthrough saturation are only significantly different for small systems. This is also intuitively expected. The breakthrough saturation is measured at the moment in which air first percolates through the medium, reaching the filter at the outlet. After this instant, the pores in the vicinity of the filter start to be invaded, until the moment in which the filter gets clogged (which in the simulations corresponds to the moment in which the last line of pores is completely filled with air). Therefore, the difference ΔS between the values of S_F and S_B is due to the invasion of those last pores in the vicinity of the filter. The number of pores in this region scales as $n_{filt} \propto w^2$ while the total number of pores in the system is proportional to the area of the porous matrix, i.e.,

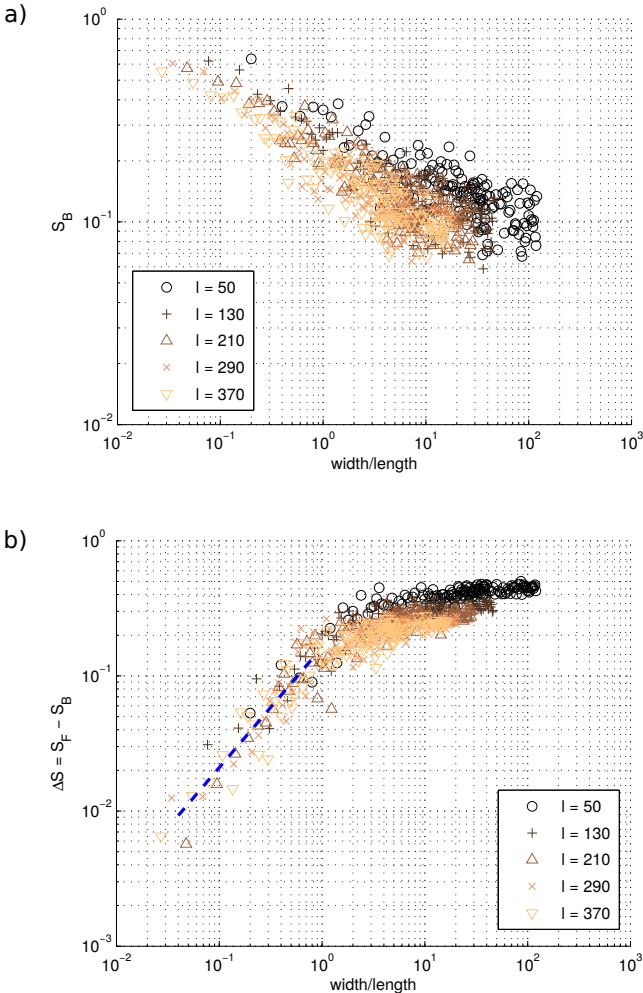


Figure 20. Simulations. a) Breakthrough air saturations. b) Difference between the final and the breakthrough air saturations. The dashed blue line shows the scaling $\Delta S \propto (w/l)^1$.

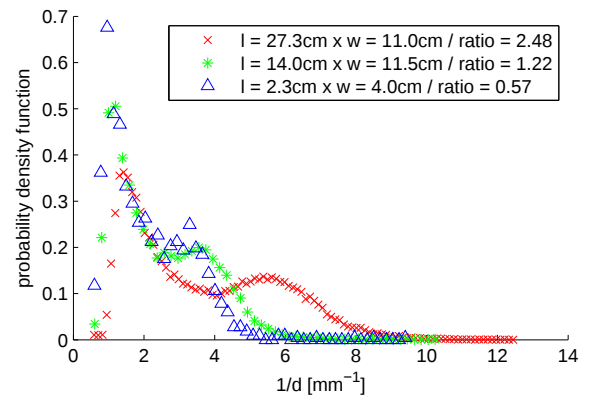


Figure 21. Image-based estimation of the capillary pressure thresholds distribution for the three models studied experimentally. The model's geometries are given in the legend. We observe that the longest model has narrower pores (higher values of $1/d$), which is reflected in the higher value of the entrance pressure seen in Fig. 13.

$n_{tot} \propto wl$. In the limit of long systems, ΔS scales as the ratio n_{filt}/n_{tot} , therefore, $\Delta S \propto (l/w)^{-1}$. This scaling is shown in Fig. 19b) by the dashed blue line. As the system's length gets longer, the fraction of pores in the region close to the filter becomes smaller as compared to the total number of pores, thus giving a minor contribution to the saturation. For such large systems, S_F is still larger than S_B , but not much. Conversely, for small l , the number of pores in the vicinity of the filter becomes relatively large in comparison to the total amount of pores, thus the larger values for ΔS .

B3. Variation of the breakthrough saturation with the system's width

Fig. 20a) shows that the value of S_B is reduced as the system gets wider. There is an intuitive reasoning behind this behavior: the larger the system gets, the more probable it is for an easy path to exist (consisting of pores with low capillary threshold values) connecting the inlet to the outlet. The breakthrough can thus be reached at an earlier stage of invasion, leading to a lower value of S_B . Fig. 20b) shows the behavior of the difference $\Delta S = S_F - S_B$ with the ratio $r' = w/l$. The dashed blue line corresponds to the same scaling discussed in the previous section. Since the abscissa here is w/l , the exponent changes sign and $\Delta S \propto (w/l)^1$. The increase in this quantity as the system gets wider is due to the decrease in S_B with the width, as discussed.

Appendix C: Comparison between the image-based estimation of the capillary pressure thresholds distribution for different models

In Fig. 13 we have noticed that the capillary pressure driving the invasion for the three models studied differed a bit from one model to another. We have argued that this difference came from the fact that the models were rebuilt for each experiment and therefore the pore-size distribution varied from one to another, which could then result in the observed differences. In order to clarify this point, we have performed the image-based estimation of the capillary pressure thresholds distribution for the other models, in a similar manner to what had been done previously for the longest model (see Sec. 2.2).

Fig. 21 shows the resulting distributions of $1/d$, the inverse of the pore-throat size, which gives an estimation of the capillary pressure according to Young-Laplace law as described in Sec. 2.2. The colors in Fig. 21 were chosen as to match the ones in Fig. 13, different colors for different models. The models' geometries are given in the legend of the figure. The distribution shown for the longest model (red crosses data) is the same as the one in Fig. 6. We see that the smallest model (blue triangles data) has lower values of $1/d$ (wider pore-throats), which in its turn is reflected in the lower capillary pressure needed to drive the invasion, as observed in Fig. 13. The model having intermediate size (green stars data) has a distribution lying in between the smallest and longest ones as shown in Fig. 21. Notice that, the fact that the critical pressure p_{crit} seems to be increasing with model size in Fig. 21 is a coincidence: the difference in the values of capillary pressure thresholds (and consequently p_{crit}) depend on the pore-throat size distribution but not necessarily on the sample dimensions.

Acknowledgments. The first and second authors contributed equally to this work. We would like to thank the support from the University of Oslo, University of Strasbourg, the Norwegian Research Council through the FRINAT Grant No. 205486, the REALISE program and the EU Marie Curie ITN FLOW-TRANS network. This project has also received funding from the European Union's seventh framework programme for research, technological development and demonstration, under grant agreement No. 316889, ITN FlowTrans. We acknowledge the support

of the IDEX program through the award "Hope of the University of Strasbourg", and the University of Oslo through a guest researcher programme. Additionally, we thank Alex Hansen, Eirik Flekkøy, Rubens Juanes, Benjy Marks, René Castberg and Mihailo Jankov for valuable discussions and technical support. The data used in this paper can be obtained upon request.

References

- Bear, J. (1972), *Dynamics of fluids in porous media*, Elsevier, New York.
- Berg, S., H. Ott, S. A. Klapp, A. Schwing, R. Neiteler, N. Brussee, A. Makurat, L. Leu, F. Enzmann, J.-O. Schwarz, M. Kersten, S. Irvine, and M. Stamparoni (2013), Real-time 3d imaging of haines jumps in porous media flow, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(10), 3755–3759, doi: 10.1073/pnas.1221373110.
- Binning, P., and M. A. Celia (1999), Practical implementation of the fractional flow approach to multi-phase flow simulation, *Advances in Water Resources*, 22(5), 461 – 478, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0309-1708\(98\)00022-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0309-1708(98)00022-0).
- Birovljev, A., L. Furuberg, J. Feder, T. Jssang, K. J. Mly, and A. Aharony (1991), Gravity invasion percolation in two dimensions: Experiment and simulation, *Phys. Rev. Lett.*, 67, 584–587, doi:10.1103/PhysRevLett.67.584.
- Bohy, M., L. Dridi, G. Schäfer, and O. Razakarisoa (2006), Transport of a mixture of chlorinated solvent vapors in the vadose zone of a sandy aquifer, *Vadose Zone Journal*, 5, 539–553.
- Bottero, S., S. Hassanizadeh, and P. Kleingeld (2011), From local measurements to an upscaled capillary pressure-saturation curve, *Transport in Porous Media*, 88(2), 271–291, doi: 10.1007/s11242-011-9739-4.
- Brooks, R. H., and A. T. Corey (1964), Hydraulic properties of porous media, *Hydrology Papers*, 3.
- Brown, G. O. (2002), Henry darcy and the making of a law, *Water Resour. Res.*, 38.
- Chavent, G. (1986), *Mathematical models and finite elements for reservoir simulation single phase, multiphase, and multicomponent flows through porous media*, *Studies in Mathematics and Its Applications*, vol. 17, North-Holland Sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam New York New York, N.Y., U.S.A.
- Chen, J.-D., and D. Wilkinson (1985), Pore-scale viscous fingering in porous media, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 1892–1895, doi: 10.1103/PhysRevLett.55.1892.
- Cohen, R. M., and J. W. Mercer (1993), *DNAPL Site Evaluation*, C. K. Smoley, p. 200.
- Darcy, H. (1856), *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*, Dalmont, Paris.
- di Chiara Roupert, R., G. Schäfer, P. Ackerer, M. Quintard, and G. Chavent (2010), Construction of three-phase data to model multiphase flow in porous media: Comparing an optimization approach to the finite element approach, *Comptes Rendus Geoscience*, 342(11), 855 – 863.
- Dridi, L., I. Pollet, O. Razakarisoa, and G. Schäfer (2009), Characterisation of a DNAPL source zone in a porous aquifer using the partitioning interwell tracer test and an inverse modelling approach, *Journal of Contaminant Hydrology*, 107, 22–44.
- Dullien, F. (1979), *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*, Elsevier Science, Burlington.
- Durlofsky, L. J. (1993), A triangle based mixed finite element-finite volume technique for modeling two phase flow through porous media, *Journal of Computational Physics*, 105(2), 252 – 266, doi:<http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1993.1072>.
- Erpelding, M., S. Sinha, K. T. Tallakstad, A. Hansen, E. G. Flekkøy, and K. J. Måløy (2013), History independence of steady state in simultaneous two-phase flow through two-dimensional porous media, *Phys. Rev. E*, 88, 053,004, doi: 10.1103/PhysRevE.88.053004.
- Ewing, R., and R. Heinemann (1984), Mixed finite element approximation of phase velocities in compositional reservoir simulation, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 47(12), 161 – 175, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0045-7825\(84\)90052-5](http://dx.doi.org/10.1016/0045-7825(84)90052-5), special Issue on Oil Reservoir Simulation.

- Feder, J. (1988), *Fractals*, Plenum Press, New York.
- Furuberg, L., J. Feder, A. Aharony, and T. Jøssang (1988), Dynamics of invasion percolation, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2117–2120, doi:10.1103/PhysRevLett.61.2117.
- Furuberg, L., K. J. Måløy, and J. Feder (1996), Intermittent behavior in slow drainage, *Phys. Rev. E*, **53**, 966–977, doi:10.1103/PhysRevE.53.966.
- Glycerine Producers' Association (1963), Physical properties of glycerine and its solutions, New York.
- Haines, W. B. (1930), Studies in the physical properties of soil. v. the hysteresis effect in capillary properties, and the modes of moisture distribution associated therewith, *The Journal of Agricultural Science*, **20**, 97–116, doi:10.1017/S002185960008864X.
- Hele-Shaw, H. S. (1898), The flow of water, *Nature*, **58**(1489), 34–36.
- Helmig, R. (1997), *Multiphase flow and transport processes in the subsurface: a contribution to the modeling of hydrosystems*, Springer, Berlin New York.
- Ippisch, O., H.-J. Vogel, and P. Bastian (2006), Validity limits for the van Genuchten-Mualem model and implications for parameter estimation and numerical simulation, *Advances in Water Resources*, **29**(12), 1780 – 1789, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.12.011.
- Jellali, S., P. Muntzer, O. Razakarisoa, and G. Schäfer (2001), Large scale experiment on transport of trichloroethylene in a controlled aquifer, *Transport in Porous Media*, **44**(1), 145–163, doi:10.1023/A:1010652230922.
- Lee, D., and B. Schachter (1980), Two algorithms for constructing a delaunay triangulation, *International Journal of Computer & Information Sciences*, **9**(3), 219–242.
- Lenormand, R. (1989), Flow through porous media: limits of fractal pattern, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **423**(1864), 159–16.
- Lenormand, R., and C. Zarcone (1984), Role of roughness and edges during imbibition in square capillaries, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, **13264**, doi:10.2118/13264-MS.
- Lenormand, R., and C. Zarcone (1985), Invasion percolation in an etched network: Measurement of a fractal dimension, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2226–2229, doi:10.1103/PhysRevLett.54.2226.
- Lenormand, R., and C. Zarcone (1989), Capillary fingering: Percolation and fractal dimension, *Transport in Porous Media*, **4**(6), 599–612, doi:10.1007/BF00223630.
- Lenormand, R., E. Touboul, and C. Zarcone (1988), Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media, *Journal of Fluid Mechanics*, **189**, 165–187, doi:10.1017/S0022112088000953.
- Løvoll, G., Y. Méheust, K. J. Måløy, E. Aker, and J. Schmittbuhl (2005), Competition of gravity, capillary and viscous forces during drainage in a two-dimensional porous medium, a pore scale study, *Energy*, **30**, 861–872.
- Løvoll, G., M. Jankov, K. Måløy, R. Toussaint, J. Schmittbuhl, G. Schäfer, and Y. Méheust (2011), Influence of viscous fingering on dynamic saturation-pressure curves in porous media, *Transport in Porous Media*, **86**(1), 305–324.
- Måløy, K. J., J. Feder, and T. Jøssang (1985), Viscous fingering fractals in porous media, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2688–2691.
- Måløy, K. J., L. Furuberg, J. Feder, and T. Jøssang (1992), Dynamics of slow drainage in porous media, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2161–2164, doi:10.1103/PhysRevLett.68.2161.
- Mandelbrot, B. (1982), *The fractal geometry of nature*, W.H. Freeman, San Francisco.
- Méheust, Y., G. Løvoll, K. J. Måløy, and J. Schmittbuhl (2002), Interface scaling in a two-dimensional porous medium under combined viscous, gravity, and capillary effects, *Phys. Rev. E*, **66**, 051,603, doi:10.1103/PhysRevE.66.051603.
- Mualem, Y. (1976), New model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media., *Water Resources Research*, **12**(3), 513–522.
- Nayagum, D., G. Schäfer, and R. Mosé (2004), Modelling two-phase incompressible flow in porous media using mixed hybrid and discontinuous finite elements, *Computational Geosciences*, **8**(1), 49–73, doi:10.1023/B:COMG.0000024446.98662.36.
- Nsir, K., G. Schäfer, R. di Chiara Roupert, O. Razakarisoa, and R. Toussaint (2012), Laboratory experiments on DNAPL gravity fingering in water-saturated porous media, *International Journal of Multiphase Flow*, **40**(0), 83 – 92.
- Oung, O., and A. Bezuije (2003), Selective pore pressure transducers for use in model tests to study two-phase flow in porous media, *International Journal of Physical Modelling in Geotechnics*, **3**, 31–41(10).
- Press, W. (1992), *Numerical recipes in FORTRAN: the art of scientific computing*, Cambridge University Press, Cambridge England New York, NY, USA.
- Sahimi, M. (2011), *Flow and transport in porous media and fractured rock: from classical methods to modern approaches*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Scheidegger, A. (1974), *The physics of flow through porous media*, University of Toronto Press, Toronto Buffalo N.Y.
- Stauffer, D. (1994), *Introduction to percolation theory*, Taylor & Francis, London Bristol, PA.
- Toussaint, R., G. Løvoll, Y. Méheust, K. J. Måløy, and J. Schmittbuhl (2005), Influence of pore-scale disorder on viscous fingering during drainage, *Europhys. Lett.*, **71**(4), 583–589, doi:10.1209/epl/i2005-10136-9.
- Toussaint, R., K. J. Måløy, Y. Méheust, G. Løvoll, M. Jankov, G. Schäfer, and J. Schmittbuhl (2012), Two-phase flow: Structure, upscaling, and consequences for macroscopic transport properties, *Vadose Zone Journal*, **11**(3), doi:10.2136/vzj2011.0123.
- Tuller, M., and D. Or (2001), Hydraulic conductivity of variably saturated porous media: Film and corner flow in angular pore space, *Water Resources Research*, **37**(5), 1257–1276, doi:10.1029/2000WR900328.
- Tuller, M., D. Or, and L. M. Dudley (1999), Adsorption and capillary condensation in porous media: Liquid retention and interfacial configurations in angular pores, *Water Resources Research*, **35**(7), 1949–1964, doi:10.1029/1999WR900098.
- van Genuchten, M. T. (1980), A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 892–898.
- Vogel, T., and M. Cislerova (1988), On the reliability of unsaturated hydraulic conductivity calculated from the moisture retention curve, *Transport in Porous Media*, **3**(1), 1–15, doi:10.1007/BF00222683.
- Vogel, T., M. van Genuchten, and M. Cislerova (2000), Effect of the shape of the soil hydraulic functions near saturation on variably-saturated flow predictions, *Advances in Water Resources*, **24**(2), 133 – 144, doi: http://dx.doi.org/10.1016/S0309-1708(00)00037-3.
- Voronoi, G. (1908), Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Deuxième mémoire. Recherches sur les paralléloèdres primitifs, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, **134**, 198–287.
- Wilkinson, D., and J. F. Willemsen (1983), Invasion percolation: a new form of percolation theory, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **16**(14), 3365–3376, doi:10.1088/0305-4470/16/14/028.

Corresponding author: M. Moura, Department of Physics, University of Oslo, Sem Sælands vei 24, 0371 Oslo, Norway. (marcel.moura@fys.uio.no)

3.3.3 Figures complémentaires

Ecart type de la différence de pression dans une fenêtre glissante

On considère une courbe P-S associée à une sous-fenêtre telle qu'on peut observer en figure 9 de l'article. En définissant une série de sous-fenêtres qui s'étale de l'entrée de la grille au filtre de sortie, on calcule l'évolution de l'écart type des valeurs de pression mesurées en fonction de la saturation dans ces sous-fenêtres. La figure 3.4 montre cette évolution pour 17 simulations différentes, ce qui est statistiquement représentatif. La tendance générale est que l'écart type est maximal à l'entrée et à la sortie, là où se produisent les phases de forte augmentation de la pression. La partie centrale, qui correspond à la propagation du cluster loin des frontières, montre un écart type faible, non nul du fait des avalanches. On constate que la distance sur laquelle l'écart type est fort est plus étendue au départ du système qu'à la fin. Ceci confirme un élément déjà observable sur la figure 11 de l'article : l'influence de la face de sortie perdure sur une distance moins étendue que celle de la face d'entrée, qui a donc plus d'impact sur la forme globale de la courbe P-S.

Lois P-S dans des sous-fenêtres carrées

L'utilisation de sous-fenêtres carrées couvrant une portion plus ou moins grande de la largeur de la grille permet d'évaluer l'influence du volume représentatif élémentaire (REV). La figure 3.5 montre les différentes lois P-S calculées dans des sous-fenêtres de largeur variable, placées en entrée, au milieu et en sortie du système. La largeur de chaque sous-fenêtre est caractérisée par la portion R de largeur recouverte. Pour chacune des trois localisations, on observe une bonne cohérence du comportement en pression (convergence vers la pression de propagation en entrée, profil plat au milieu, divergence de la pression en sortie), mais la saturation finale est très variable. En particulier, lorsque le carré est petit, les chances qu'il soit contourné par le cluster d'air, ou au contraire qu'il soit totalement occupé, sont plus aléatoires, ce qui entraîne une plus grande variabilité de ce paramètre. On constate au passage que la proportion de courbe affectée par les conditions aux frontières est quasiment toujours identique en sortie, tandis qu'elle est nettement sensible à la taille du carré s'agissant de la région d'entrée.

Fonctions de répartition des pressions

La figure 3.6 montre les fonctions de répartition des seuils de pression de l'ensemble des pores (trait plein) et des seuils de pression des pores occupés par l'air à la fin d'une simulation (trait pointillé). Les figures 3.6a et 3.6b correspondent à des seuils de pression générés suivant une loi uniforme, les figures 3.6c et 3.6d suivent la distribution de taille de pore mesurée expérimentalement (voir Moura et al. (2015), figure 6). On s'intéresse aux rangs de deux seuils de pression particuliers, le seuil de pression atteint quand le cluster arrive au milieu de la grille et le seuil de pression atteint quand le cluster touche le filtre. Pour les deux types de distribution, la différence entre ces deux rangs s'amenuise quand la taille de la grille augmente. Cette constatation est à rapprocher de la figure 15 de l'article, qui illustre la convergence de la pression vers une valeur p_{crit} déterminée par F_{crit}^* . Lorsque la grille est trop petite, le cluster n'a pas pu suffisamment évoluer pour que la différence de pression atteigne la valeur p_{crit} , ce qui devient possible pour de grandes grilles. La valeur F_{crit}^* se lit dans la fonction de répartition des seuils de pression pour l'ensemble des pores comme égale à 0.52, indépendamment du type de distribution. Cette valeur est à rapprocher du seuil de percolation de 0.5 pour un réseau 2D de connectivité 4 (Stauffer and Aharony, 1994). Dans la théorie de la percolation statique, si une fraction des liens est considérée comme liante, et l'autre fraction comme non liante, il

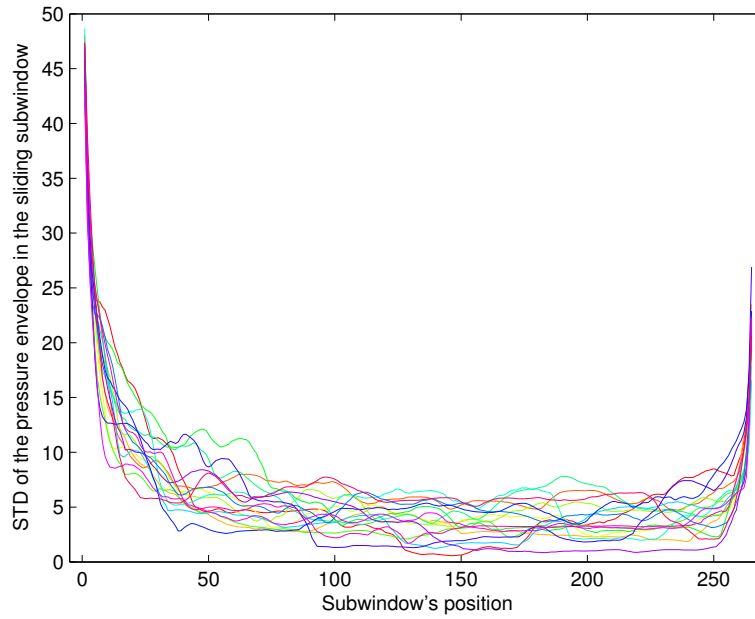


FIGURE 3.4 – Ecart-type (en Pa) de la différence de pression dans une fenêtre glissante d'épaisseur 8 lignes, dans un système de taille $w=220$ colonnes et $l=273$ lignes.

faut que la moitié des liens soient liants pour permettre à la phase injectée de traverser tout le milieu. La connection avec la théorie de la percolation d'invasion se fait en considérant tous les conduits dont le seuil de pression est inférieur à la pression p_{crit} comme des liens liants et les autres, par définition non occupés par le cluster d'air, comme des liens non liants.

Si l'on s'intéresse à la fonction de répartition des seuils de pression des pores contenant de l'air à la fin de l'expérience, on constate que la valeur F_{crit}^* est très proche de 1, quelle que soit la distribution et la taille de la grille. Ceci montre que lorsque le cluster d'air atteint le filtre, et même lorsqu'il n'est qu'au milieu de la grille, la quasi-totalité des seuils de pression franchis par le cluster d'air à la fin de l'expérience a été atteinte. La fraction de pores dont le seuil de pression est supérieur à la pression de propagation p_{crit} nécessaire au bouchage complet du filtre est donc très réduite. Cette courbe (figure 3.6, pointillés), comparée à la fonction de répartition de la totalité des pores (trait plein), donne une information sur la quantité de seuils de pression non franchis par le cluster d'air.

3.3.4 Conclusions et perspectives

Simulations et mesures expérimentales permettent de conclure que les courbures initiale et finale de la loi P-S reproduites par les modèles de Brooks-Corey et Van Genuchten sont dues aux effets de bord près de l'entrée et de la sortie de l'échantillon. La première courbure découle du passage d'une géométrie de front d'injection plane à une géométrie de cluster de percolation. La seconde résulte de l'accumulation d'air sur le filtre semi-perméable.

En l'absence de frontière, la différence de pression qui permet au cluster de se propager est constante. Cette pression critique p_{crit} dépend de la connectivité du milieu, et est à rapprocher des valeurs de seuil de percolation de la théorie statique. En arrivant à la barrière de sortie,

3.3. INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE DES ÉCHANTILLONS SUR LES MESURES DE LA LOI DE PRESSION-SATURATION

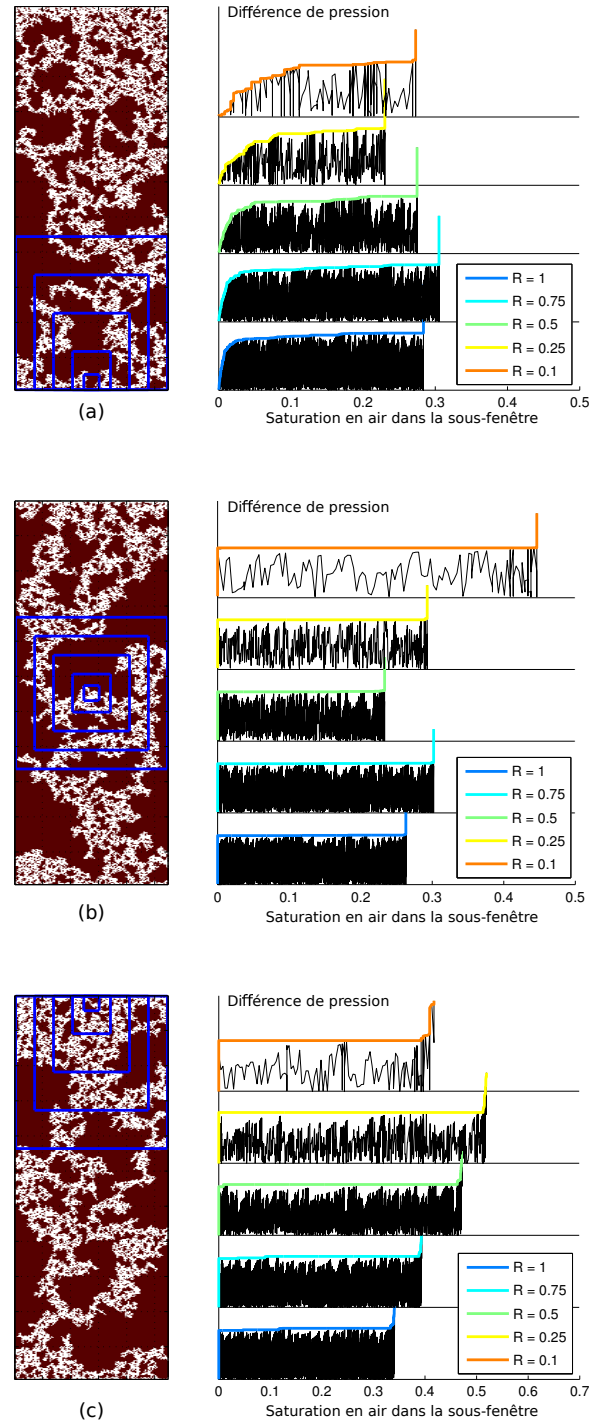


FIGURE 3.5 – Différence de pression en fonction de la saturation dans des sous-fenêtres carrées. Le rapport d'aspect R désigne la portion de largeur occupée par la sous-fenêtre. (a) Sous-fenêtres au front d'injection. (b) Sous-fenêtres au centre. (c) Sous-fenêtres en sortie.

le cluster est contraint de s'attaquer à de plus petits pores, associés à des seuils de pression plus forts, pour pouvoir continuer d'avancer. L'arrivée du cluster d'air sur le filtre coïncide donc avec le point d'inflexion visible sur les modèles de Brooks-Corey et Van Genuchten. La différence de pression continue d'augmenter jusqu'à ce que la barrière de sortie ne soit plus en contact qu'avec de l'air, bloquant tout écoulement.

Lorsque la longueur de l'échantillon devient suffisamment grande, les fractions de réseau en entrée et sortie, responsables des courbures initiale et finale, deviennent négligeables. Ces courbures sont représentatives de l'impact de la dimension des échantillons, mais pas de ce qui se passe dans de véritables milieux poreux, où il n'y a ni front d'injection plan, ni filtre semi-perméable.

Si on s'intéresse à la valeur de la saturation finale S_F (figure 12 de Moura et al. (2015)), on constate que celle-ci décroît suivant une loi fractale de la longueur de la grille puis converge vers une valeur S_∞ qui dépend de la largeur, lorsque la longueur excède largement la largeur. A mesure que la distance entre les faces d'entrée et de sortie s'allonge, la valeur de la saturation finale décroît puis se stabilise. La saturation à laquelle cette stabilisation apparaît est donnée par un rapport d'aspect de 5 : pour que les effets des frontières d'entrée et de sortie n'affectent plus du tout S_F , il faut que la longueur de la grille soit au moins 5 fois plus grande que la largeur. La valeur S_∞ à laquelle S_F se stabilise est donnée par une loi fractale de la largeur de la grille. On observe un comportement réciproque lorsque la longueur est fixée et que la largeur est augmentée. S_F serait contrôlée par la dimension maximale et S_∞ par la dimension minimale.

Un phénomène non pris en compte par le modèle et absent des mesures en cellule de Hele-Shaw est la présence du corner flow. Dans des milieux réels, cette portion d'eau résiduelle piégée dans les anfractuosités de l'espace poreux peut fournir à la phase mouillante des possibilités de se déplacer, plutôt que de rester sous forme de clusters déconnectés de la sortie. On suppose néanmoins que pour un système suffisamment grand et dans une limite de temps raisonnablement longue, le corner flow se rompt et ne forme pas un passage permettant à l'eau de traverser toute la grille. Le corner flow influençant le transport ne serait situé qu'au voisinage de la face de sortie, et pourrait donc être considéré comme un corollaire des conditions aux frontières, négligeable à grande échelle.

La principale perspective d'amélioration du modèle est l'inclusion des forces de gravité, qui sont connues pour avoir une influence significative sur le transport. Un autre élément à considérer est le passage de 2D à 3D, les milieux 3D impliquant des mécanismes de percolation plus complexes.

3.3. INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE DES ÉCHANTILLONS SUR LES MESURES DE LA LOI DE PRESSION-SATURATION

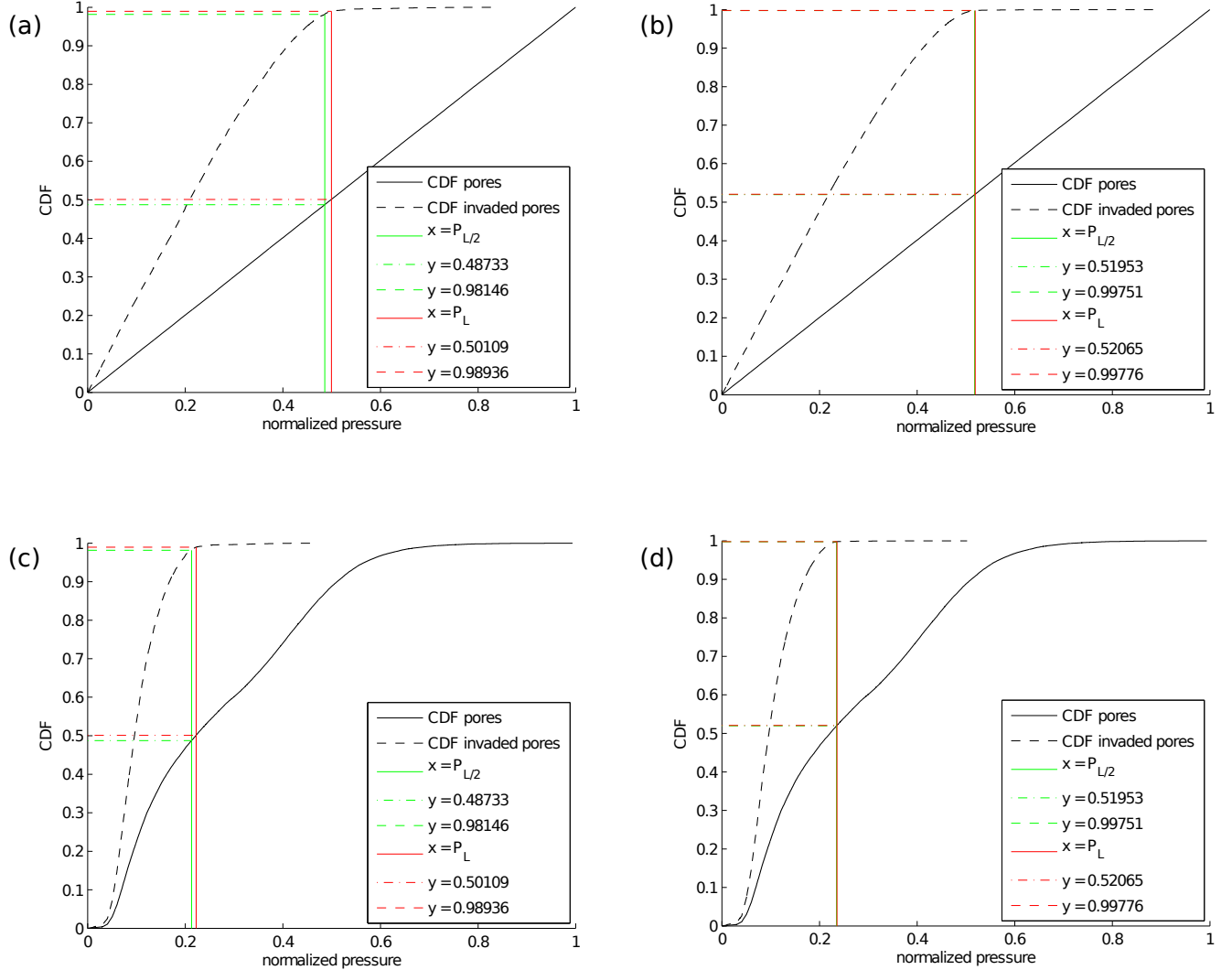


FIGURE 3.6 – Fonctions de répartition des seuils de pression de l'ensemble des pores (trait plein), et des pores envahis par l'air (trait pointillé). Le trait vertical vert signale le rang du seuil de pression atteint lorsque le cluster d'air arrive au milieu de la grille, le trait vertical rouge signale le rang du seuil de pression atteint lorsque le cluster d'air arrive en bout de grille. Pour ces deux valeurs, les traits point-pointillés horizontaux permettent de lire la valeur de la fonction de répartition de l'ensemble des pores, et les traits pointillés la valeur de la fonction de répartition des pores occupés par l'air. Les figures (a) et (b) correspondent à une distribution des pressions suivant une loi uniforme, les figures (c) et (d) correspondent à une distribution des pressions suivant l'histogramme mesuré expérimentalement. (a) et (c) correspondent à une simulation sur une petite grille (220x273), (b) et (d) à une simulation sur une grille de longueur quasi-infinie (220x1330).

Chapitre 4

Modélisation biphasique

Après avoir posé les bases de la modélisation Lattice Boltzmann en conditions monophasiques et présenté les concepts permettant de décrire les écoulements multiphasiques, nous arrivons enfin à la modélisation du phénomène d'électrofiltration en conditions non saturées. Alors que la plupart des modèles supposent que les phases sont continues à l'échelle du pore et que la densité de charge électrique associée aux interfaces air/eau est négligeable, cette étude va se concentrer sur l'impact du fractionnement de la phase non mouillante, et sur l'effet d'un potentiel électrique non nul à l'interface liquide/gaz. On s'intéressera également à l'influence de la vitesse d'écoulement et du gradient de pression sur l'amplitude de la réponse du signal.

Dans un premier temps, les différents modèles Lattice Boltzmann permettant de modéliser les mélanges multiphasiques seront exposés. Les difficultés associées à ces méthodes ainsi que les tests de vérification du code seront détaillés. Les résultats se trouvent regroupés en fin de chapitre dans l'article *Two-phase Lattice Boltzmann modelling of streaming potentials : influence of the air-water interface on the electrokinetic coupling*, publié dans la revue *Geophysical Journal International*.

Sommaire

4.1	Modèles Lattice Boltzmann pour les mélanges non miscibles . . .	126
4.1.1	Modèle Shan-Chen	126
4.1.2	Modèle du gradient de couleur	127
4.1.3	Modèle de l'énergie libre	129
4.2	Difficultés de la méthode Lattice Boltzmann en conditions mul-	
	tiphasiques	129
4.2.1	Phénomène de bubble shrinkage	129
4.2.2	Courants parasites et contraste de densité	130
4.2.3	Contraste de viscosité	132
4.3	Implémentation du modèle	133
4.3.1	Gravité et vitesse d'écoulement	133
4.3.2	Tests de validation	137
4.4	Article <i>Two-phase Lattice Boltzmann modelling of streaming po-</i>	
	<i>tentials : influence of the air-water interface</i>	139
4.5	Conclusions	158

4.1 Modèles Lattice Boltzmann pour les mélanges non miscibles

Il existe trois grandes familles de modèles permettant de modéliser les mélanges non miscibles. La plus utilisée est la méthode du pseudo-potentiel proposée par Shan and Chen (1993), sur la base de l'introduction d'une force microscopique entre les particules. Le modèle du gradient de couleur (Gunstensen et al., 1991), développé à partir du modèle de gaz sur réseau de Rothman and Keller (1988), repose sur l'utilisation de deux familles de particules, l'une dite rouge, l'autre bleue. Une opération de collision redistribuant les particules vers leur famille propre (rouge ou bleue) permet de créer la séparation entre les phases. Le troisième type de modèle dit de l'énergie libre (Swift et al., 1995, 1996) part d'une description thermodynamique du mélange de deux fluides. Ces trois méthodes génèrent des interfaces diffuses, caractérisées par une épaisseur non-nulle. Elles ont le pouvoir de représenter réalistement et à moindre coût la dynamique des liquides non miscibles, de la croissance et de la coalescence des bulles aux phénomènes de transition de phase.

4.1.1 Modèle Shan-Chen

Le modèle Shan-Chen s'implémente directement à partir des équations présentées en section 2.2 dans le modèle D2Q9. On considère deux phases λ et $\bar{\lambda}$. Chaque phase suit l'équation fondamentale (2.1). La différence avec la méthode employée en conditions monophasiques apparaît dans la vitesse utilisée dans la distribution d'équilibre donnée par l'Eq. (2.8). Cette vitesse notée $\mathbf{u}_\lambda^{eq}$ est la somme d'une vitesse composite notée $\mathbf{u}'$ et d'un terme $\mathbf{F}_\lambda = \mathbf{F}_\lambda^{coh} + \mathbf{F}_\lambda^{ads}$ qui permet d'introduire les interactions fluide-fluide et fluide-solide :

$$\mathbf{u}_\lambda^{eq} = \mathbf{u}' + \frac{\tau_\lambda \mathbf{F}_\lambda}{\rho_\lambda} \quad (4.1)$$

avec

$$\mathbf{u}' = \frac{\sum_\lambda \frac{\rho_\lambda \mathbf{u}_\lambda}{\tau_\lambda}}{\sum_\lambda \frac{\rho_\lambda}{\tau_\lambda}} \quad (4.2)$$

où ρ_λ et τ_λ sont la densité et le temps de relaxation (sans dimension) de la phase λ .

$\mathbf{F}_\lambda^{coh}$ est une force interparticulaire qui permet de maintenir la cohésion entre les phases. La force exercée localement par le fluide $\bar{\lambda}$ sur le fluide λ est proportionnelle à la densité locale de λ multipliée par la somme des densités de $\bar{\lambda}$ sur les huit sites voisins :

$$\mathbf{F}_\lambda^{coh}(\mathbf{x}, t) = -\Psi_\lambda(\mathbf{x}, t) G^{coh} \sum_i w_i \Psi_{\bar{\lambda}}(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt) \mathbf{c}_i. \quad (4.3)$$

Le paramètre G^{coh} contrôle l'amplitude de la répulsion entre λ et $\bar{\lambda}$, et donc la tension interfaciale entre ces deux phases. Si G^{coh} est trop bas, les phases deviennent miscibles. Un fort G^{coh} permet de minimiser la diffusion des fluides l'un dans l'autre et donc de garantir une interface nette, mais des problèmes de stabilité apparaissent si ce paramètre devient trop grand. D'après Huang et al. (2007), un bon compromis entre la stabilité et la finesse de l'interface est trouvé pour $1.6 \leq \rho_0 G^{coh} \leq 2.0$. La grandeur Ψ , appelée masse effective, est une fonction de la densité. Dans le cas d'un mélange multiphasique avec deux composantes différentes (comme un mélange eau/air), on choisit tout simplement $\Psi_\lambda = \rho_\lambda$ et $\Psi_{\bar{\lambda}} = \rho_{\bar{\lambda}}$. Pour un mélange multiphasique monocomposante (comme un mélange eau/vapeur d'eau), Ψ prend une forme identique pour chacune des deux phases qui est, dans le modèle Shan-Chen original,

$$\Psi(\rho) = \rho_0 \left[1 - \exp\left(\frac{-\rho}{\rho_0}\right) \right] \quad (4.4)$$

où ρ_0 est une constante arbitraire. L'équation d'état du système est donnée par

$$P(\mathbf{x}) = c_s^2[\Psi_\lambda(\mathbf{x}) + \Psi_{\bar{\lambda}}(\mathbf{x})] + G^{coh}\frac{c_0}{2}\Psi_\lambda(\mathbf{x})\Psi_{\bar{\lambda}}(\mathbf{x}) \quad (4.5)$$

où P est la pression, où c_s est la vitesse du son et où c_0 est une constante qui dépend de la géométrie de la matrice, égale à 6 dans le système D2Q9. Dans le cas monocomposante, il existe une valeur critique de ρ telle que $\frac{\partial P}{\partial \rho} < 0$. On trouve alors dans le diagramme de pression-densité une plage de pression sur laquelle une valeur de pression correspond à plusieurs densités, ce qui indique la coexistence de plusieurs phases.

La force permettant de créer l'adhésion fluide-solide est similaire à la force de cohésion fluide, mais au lieu de faire la somme des densités des sites voisins, la force est calculée en faisant la somme d'une variable booléenne s_i telle que $s_i=1$ si $\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt$ est solide, et $s_i=0$ dans le cas contraire (Martys and Chen, 1996) :

$$\mathbf{F}_\lambda^{ads}(\mathbf{x}, t) = -\Psi_\lambda(\mathbf{x}, t)G_\lambda^{ads} \sum_i w_i s_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt) \mathbf{c}_i. \quad (4.6)$$

La différence $G_\lambda^{ads} - G_{\bar{\lambda}}^{ads}$ permet de régler l'angle de contact des fluides par rapport à la surface solide. G^{ads} est généralement choisi positif pour le fluide mouillant et négatif pour le fluide non-mouillant. Une traduction directe de l'équation de Young par Huang et al. (2007) permet de lier ces paramètres numériques de densité et tensions interfaciales à l'angle de contact θ :

$$\cos \theta = \frac{G_{\bar{\lambda}}^{ads} - G_\lambda^{ads}}{G^{coh} \frac{\rho_\lambda - \rho_{\bar{\lambda}}}{2}}. \quad (4.7)$$

Ces auteurs trouvent que G_λ^{ads} et $G_{\bar{\lambda}}^{ads}$ peuvent être choisis en amplitudes égales, mais que la correspondance entre l'angle de contact mesuré graphiquement et l'Eq. (4.7) est meilleure pour $G_\lambda^{ads} \approx -G_{\bar{\lambda}}^{ads} + 0.1$.

De part la nature diffusive des interfaces modélisées, une portion de chaque phase est présente à chaque endroit du réseau, même si l'une est toujours dominante en dehors de la région interfaciale. La densité totale est donnée par

$$\rho = \sum_\lambda \rho_\lambda \quad (4.8)$$

et la vitesse totale par

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\rho} \left[\sum_\lambda \sum_i \mathbf{c}_i f_i^\lambda + \frac{1}{2} \sum_\lambda \mathbf{F}_\lambda \right]. \quad (4.9)$$

Dans cette méthode, la quantité de mouvement n'est pas conservée localement, mais on peut montrer qu'elle l'est globalement.

4.1.2 Modèle du gradient de couleur

Le modèle du gradient de couleur tel qu'il a été décrit par Gunstensen et al. (1991) s'implémente dans le système D2Q6. Les vecteurs de propagation des particules associés à ce système sont

$$\mathbf{c} = c \begin{bmatrix} 1 & 1/2 & -1/2 & -1 & -1/2 & 1/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & -\sqrt{3}/2 & -\sqrt{3}/2 \end{bmatrix}. \quad (4.10)$$

Le principe de cette méthode est qu'il existe deux populations de particules, l'une figurativement colorée en bleu, l'autre en rouge. Les distributions B_i et R_i qui leurs sont associées donnent les densités et quantités de mouvement définies de la manière habituelle comme

$$\rho_B(\mathbf{x}, t) = \sum_i B_i(\mathbf{x}, t) \quad \rho_B(\mathbf{x}, t) \mathbf{u}_B(\mathbf{x}, t) = \sum_i \mathbf{c}_i B_i(\mathbf{x}, t) \quad (4.11)$$

$$\rho_R(\mathbf{x}, t) = \sum_i R_i(\mathbf{x}, t) \quad \rho_R(\mathbf{x}, t) \mathbf{u}_R(\mathbf{x}, t) = \sum_i \mathbf{c}_i R_i(\mathbf{x}, t) \quad (4.12)$$

où $\rho_{B,R}$ et $\mathbf{u}_{B,R}$ sont les densités et vitesses des populations bleue et rouge. La distribution de particules totale N_i et la densité totale ρ sont données par

$$N_i(\mathbf{x}, t) = B_i(\mathbf{x}, t) + R_i(\mathbf{x}, t) \quad \rho(\mathbf{x}, t) = \rho_B(\mathbf{x}, t) + \rho_R(\mathbf{x}, t). \quad (4.13)$$

La séparation entre les deux phases est introduite grâce à un mécanisme qui permet de renvoyer les particules d'une couleur donnée vers les particules de la même couleur. Pour cela, on effectue d'abord une opération de collision sur la population N_i suivant le principe de l'Eq. (2.1)

$$N_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t + dt) - N_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau} (N_i(\mathbf{x}, t) - N_i^{(eq)}(\mathbf{x}, t)) \quad (4.14)$$

où τ est relié à la viscosité cinématique ν^{ad} par la relation

$$\nu^{ad} = \frac{1}{4} \left(\tau - \frac{1}{2} \right). \quad (4.15)$$

La distribution d'équilibre $N_i^{(eq)}$ est donnée dans le système D2Q6 par (Rothman and Zaleski, 1997)

$$N_i^{(eq)} = \frac{\rho}{6} \left[1 + \frac{c_{i\alpha} u_\alpha}{c_s^2} + (G_m Q_{i\alpha\beta} + G_c c^2 \delta_{\alpha\beta}) u_\alpha u_\beta \right] \quad (4.16)$$

avec $Q_{i\alpha\beta} = c_{i\alpha} c_{i\beta} - \frac{c_s^2}{2} \delta_{\alpha\beta}$, $c_s = 1/\sqrt{2}$ et où G_m et G_c sont des paramètres ajustables. Aursjø et al. (2011) choisissent par exemple $G_m = 4$ et $G_c = 0$ en fixant à 1 les pas en espace et pas en temps. Cette opération permet d'obtenir une population $N'_i(\mathbf{x}, t) = N_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t + dt)$. La séparation entre les phases s'effectue à l'aide d'un second opérateur de collision qui mène à une troisième population N''_i . On définit pour cela le flux de couleur $\mathbf{q}_c$

$$\mathbf{q}_c(R, B) = \sum_i \mathbf{c}_i [R_i(\mathbf{x}, t) - B_i(\mathbf{x}, t)] \quad (4.17)$$

et le gradient de couleur $\mathbf{g}_c$

$$\mathbf{g}_c(\mathbf{x}, t) = \sum_i \mathbf{c}_i \sum_j [R_j(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t) - B_j(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t)]. \quad (4.18)$$

La norme de $\mathbf{g}_c$ est grande au niveau de l'interface et petite dans les régions homogènes. Le second opérateur de collision s'exprime :

$$N''_i(\mathbf{x}, t) - N'_i(\mathbf{x}, t) = A \|\mathbf{g}_c\| \left[\frac{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{g}_c}{\mathbf{g}_c \cdot \mathbf{g}_c} - \frac{1}{2} \right] \quad (4.19)$$

où A est un paramètre qui permet de régler la tension de surface. L'Eq. (4.19) permet de retirer de la masse des sites parallèles aux interfaces, et de la renvoyer sur les sites perpendiculaires aux interfaces.

4.2. DIFFICULTÉS DE LA MÉTHODE LATTICE BOLTZMANN EN CONDITIONS MULTIPHASIQUES

L'étape de recoloration permet de retrouver les populations B_i et R_i . Elle se réalise en résolvant le problème

$$W(R', B') = \max_{R'', B''} (\mathbf{q}(R'', B'') \cdot \mathbf{g}) \quad (4.20)$$

avec pour contrainte que la masse totale et la masse de chaque population soient conservées :

$$R_i''(\mathbf{x}, t) + B_i''(\mathbf{x}, t) = N_i''(\mathbf{x}, t), \quad (4.21)$$

$$\sum_i R_i''(\mathbf{x}, t) = \sum_i R_i(\mathbf{x}, t) = \rho_R(\mathbf{x}, t). \quad (4.22)$$

Les population B_i et R_i subissent enfin l'étape de propagation qui s'effectue de la manière habituelle :

$$\begin{aligned} R_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t) &= R_i''(\mathbf{x}, t), \\ B_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i dt, t) &= B_i''(\mathbf{x}, t). \end{aligned} \quad (4.23)$$

4.1.3 Modèle de l'énergie libre

Il s'agit d'un modèle complexe développé par Swift et al. (1995, 1996). Contrairement aux modèles précédents qui convergent vers un état d'équilibre non défini thermodynamiquement, les auteurs choisissent de partir d'une description thermodynamique de l'énergie libre, du tenseur de pression et du potentiel chimique. Contrairement au modèle Shan-Chen, la quantité de mouvement est conservée non seulement globalement mais aussi localement. Avec un choix d'opérateur de collision approprié, le système évolue vers un minimum d'énergie libre, thermodynamiquement défini. L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne respecte pas le principe de l'invariance galiléenne, selon lequel les lois de la physique sont identiques dans les référentiels en translation les uns par rapport aux autres.

4.2 Difficultés de la méthode Lattice Boltzmann en conditions multiphasiques

4.2.1 Phénomène de bubble shrinkage

Le phénomène de bubble shrinkage touche toutes les classes de méthode modélisant les mélanges multiphasiques par des interfaces diffuses. On sait que la méthode Lattice Boltzmann en fait partie. Ce phénomène se produit lorsque l'une des deux phases est mise sous la forme d'une bulle (ou d'une goutte) dont la taille est petite par rapport à celle du milieu encaissant. On observe alors un effondrement de la densité de la bulle, qui rétrécit et peut venir à disparaître. Ce processus est analysé numériquement et analytiquement par Zheng et al. (2014), qui montrent qu'il existe un rayon critique en deçà duquel se produit le bubble shrinkage. Ils expriment ce rayon critique en fonction de deux paramètres, qui sont le rapport de l'épaisseur de l'interface sur le rayon initial r_0 de la bulle, et le rapport du volume total du domaine sur le volume initial V_0 de la bulle. Pour que le rayon critique soit le plus petit possible, il faut que ces deux rapports soient faibles. Autrement dit, l'interface doit être fine par rapport au rayon r_0 , et le volume de la bulle V_0 ne doit pas être petit devant le volume total du domaine. Le volume du domaine et les dimensions de la bulle sont des paramètres fixés par l'utilisateur. L'épaisseur de l'interface est déterminée par la tension de surface, mais elle varie également suivant la méthode utilisée : d'après Bao and Schaefer (2013), l'épaisseur de l'interface entre deux phases non miscibles serait plus grande dans le modèle Shan-Chen

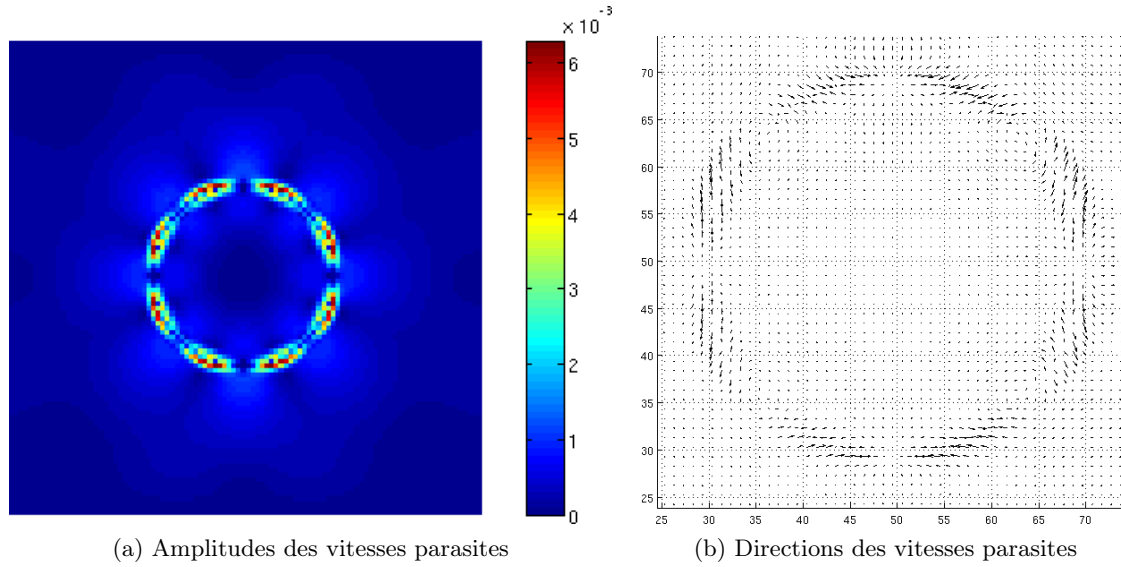


FIGURE 4.1 – Courants parasites autour d’une bulle au repos. Vitesse en unité de réseau.

que dans le modèle du gradient de couleur, et plus encore que dans le modèle de l’énergie libre. Il est donc possible que le phénomène soit plus ou moins marqué suivant la méthode employée, mais aucune étude comparative n’existe encore à ce jour. On peut simplement retenir que ce phénomène impose une contrainte dans le choix du rayon des bulles, qui est doté d’une limite inférieure.

4.2.2 Courants parasites et contraste de densité

Le principal inconvénient de la méthode Lattice Boltzmann en conditions multiphasiques est la présence de courants parasites aux interfaces entre les fluides modélisés (figure 4.1). Ces courants sont impossibles à éliminer complètement, et leur réduction fait l’objet d’une recherche intensive depuis plusieurs années (Connington and Lee, 2012). Ils peuvent menacer la stabilité du code ainsi que la qualité des résultats lorsqu’ils sont de l’ordre de grandeur des vitesses physiques que l’on souhaite reproduire. La distribution d’équilibre pouvant être comparée à un développement autour du nombre de Mach $Ma = u/c_s$, ce développement n’est considéré comme valable que pour $Ma < 0.1$. Avec $c_s = \sqrt{3}$, qui est la valeur de c_s dans les systèmes les plus couramment utilisés (D2Q9 et D3Q27), la vitesse u doit remplir la condition $u < 0.1 \times \sqrt{3} \simeq 0.058 \text{ lu/ts}$, sans quoi l’algorithme présente un risque de divergence. lu/ts est l’unité de la vitesse sans dimension, lu étant la distance entre deux noeuds du réseau, et ts la durée entre deux itérations (voir annexe B). L’amplitude des courants parasites est corrélée à la tension de surface, ainsi qu’au contraste de densité entre les fluides. L’étude de Hou et al. (1997) a montré que le modèle Shan-Chen produit des courants plus faibles que le modèle du gradient de couleur dans sa forme originale, ce qui lui confère une meilleure stabilité. Depuis, de nombreux chercheurs ont développé des solutions pour réduire l’impact de ces courants dans les trois types de méthode.

L’origine des courants parasites dans le modèle Shan-Chen a été analysée par Shan (2006).

Ces courants proviendraient du manque d'isotropie de la matrice utilisée pour la discrétisation du gradient de concentration, où seules 9 directions sont utilisées. Le gradient étant le plus fort au niveau de l'interface, c'est là que l'on retrouve le maximum d'amplitude de ces courants. Pour y remédier, Shan (2006) suggère d'augmenter le nombre de directions employées dans la discrétisation du gradient. Les poids à utiliser sont calculés par Shan (2006) au huitième ordre d'isotropie, et jusqu'au seizième ordre par Sbragaglia et al. (2007). L'implémentation de l'Eq. (4.3) nécessite alors de faire appel à la densité de sites bien plus éloignés que ceux de la première couronne entourant le point considéré. Cette solution permet de diminuer l'amplitude des courants parasites, mais complexifie beaucoup l'implémentation des conditions aux frontières, pour lesquelles il n'existe pas encore de formulation appropriée.

Une autre approche consiste à modifier l'expression de la masse effective dans l'équation d'état du système. L'un des problèmes qui apparaît immédiatement dans le modèle Shan-Chen original est que la température est absente de l'expression (4.4). Il n'est donc pas possible de fixer une température. Pour un mélange monocomposante, Yuan and Schaefer (2006) montrent qu'en changeant l'équation d'état, il est possible d'introduire une température, et de gérer des contrastes de densité pouvant aller jusqu'à 1000. Cette amélioration est d'un intérêt particulier pour le public travaillant sur les transitions de phase allant du point critique au point triple : la température diminuant, le contraste de densité et la tension de surface augmentent, faisant augmenter de même les courants parasites. En dessous d'une certaine température, le contraste de densité devient trop grand et génère des courants menaçant la stabilité du code. L'équation de Peng-Robinson semble être la meilleure pour augmenter le contraste de densité tout en maintenant bas les courants parasites. A une amplitude de vitesse parasite donnée, correspondra un contraste de densité plus fort avec cette équation qu'avec l'équation (4.4), qui ne permet d'atteindre qu'un contraste de densité de 60.

Pour un mélange bicomposante, Bao and Schaefer (2013) montrent que changer l'équation d'état au moins pour l'une des deux phases (la phase liquide) permet tout autant de gérer de forts contrastes de densité. Avec un contraste de densité de 1000, les courants parasites sont inférieurs à 0.032 lu/ts et sont restreints à une superficie peu étendue. Les courants parasites sont même plus faibles que dans le cas monocomposante si le contraste de densité est supérieur à 100.

Pour le modèle du gradient de couleur, l'approche de Halliday et al. (1998); Thompson et al. (1999), permet de réduire les courants parasites de près d'un facteur 2 par rapport au modèle original de Gunstensen et al. (1991). Cette approche consiste à ajouter un facteur de concentration au cours de la seconde collision. Elle est toutefois entachée d'un problème d'anisotropie de la tension de surface. L'approche de Lishchuk et al. (2003) franchit une étape supplémentaire en remplaçant cette seconde collision par l'application directe d'un terme de forçage à l'Eq. (4.14), entre la première collision et l'étape de recoloration. Ce terme de forçage est calculé en imposant à la différence de pression d'obéir à la loi de Young-Laplace et à l'expression standard de la contrainte normale entre les fluides. Ceci permet d'obtenir une tension de surface cohérente avec les lois de la physique, sans problème d'anisotropie, tout en obtenant une diminution des vitesses parasites d'un ordre de grandeur par rapport au modèle original, mais ce modèle n'est valable que pour des fluides ayant la même densité.

Le modèle de l'énergie libre semble être celui qui génère les courants parasites les plus faibles. Tout comme le modèle du gradient de couleur, son application est limitée à un contraste de densité unitaire. De nombreuses améliorations ont été proposées, mais toutes sont associées

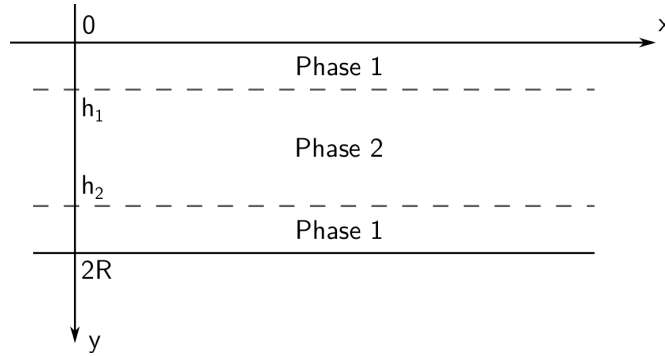


FIGURE 4.2 – Phases s’écoulant en parallèle. La phase 1 est le fluide mouillant, la phase 2 le fluide non mouillant.

à une augmentation significative de la complexité du modèle. À titre d’exemple, l’approche de Inamuro et al. (2004) permet d’atteindre des contrastes de densité de 1000, mais nécessite de résoudre séparément l’équation de Poisson en pression, ce qui diminue la simplicité de la méthode Lattice Boltzmann, et donc son intérêt par rapport à d’autres techniques. Cette approche ne résout pas vraiment non plus le problème des courants parasites. Pour un mélange à l’état d’équilibre, la combinaison de Lee and Fischer (2006) semble éliminer les courants parasites à l’ordre de la précision machine, mais elle n’est valable que pour des contrastes de densité modérés.

4.2.3 Contraste de viscosité

D’après l’Eq. (2.11), la viscosité dans le modèle Shan-Chen se règle par l’intermédiaire du paramètre τ . En choisissant des temps de relaxation appropriés, Chin et al. (2002) montrent qu’il est possible d’atteindre un contraste de viscosité de 10. Il est à noter que les temps de relaxation des différentes composantes influent sur la tension de surface, qui est également contrôlée par G^{coh} . La tension de surface augmente avec G^{coh} et diminue avec les temps de relaxation, ce qui empêche de régler les contrastes de viscosité, de densité et la tension de surface de manière indépendante.

Contrairement au modèle Shan-Chen, le modèle du gradient de couleur permet de régler séparément ces trois paramètres (Ahrenholz et al., 2008). Grâce à l’inclusion de particules de fluide au repos et en faisant varier doucement le temps de relaxation τ au passage d’une phase à l’autre, Grunau et al. (1993) proposent une variante de la méthode de Gunstensen et al. (1991) qui permet de gérer un contraste de viscosité de 10 et des contrastes de densité allant jusqu’à 200. Son inconvénient est qu’elle rend plus difficile l’obtention d’écoulements rapides du fait de l’inclusion des particules immobiles. De plus, la forme de la fonction parabolique utilisée pour la transition de la valeur τ au passage d’une phase à l’autre peut affecter la dynamique de l’interface.

Dans une étude comparative des trois modèles, Huang et al. (2011) étudient l’impact du contraste de viscosité en faisant circuler deux phases en parallèle, comme représenté en figure 4.2. Ils définissent le rapport de viscosité $M = \eta_{nw}/\eta_w$ où η_{nw} est la viscosité de la phase non mouillante et η_w la viscosité de la phase mouillante, et s’intéressent au profil de vitesse lorsque la force motrice est appliquée sur l’un des deux fluides seulement. Le modèle Shan-Chen ne donne pas de bons résultats pour $M=5$, et ne fonctionne pas pour $M = \frac{1}{50}$. Pour ces deux

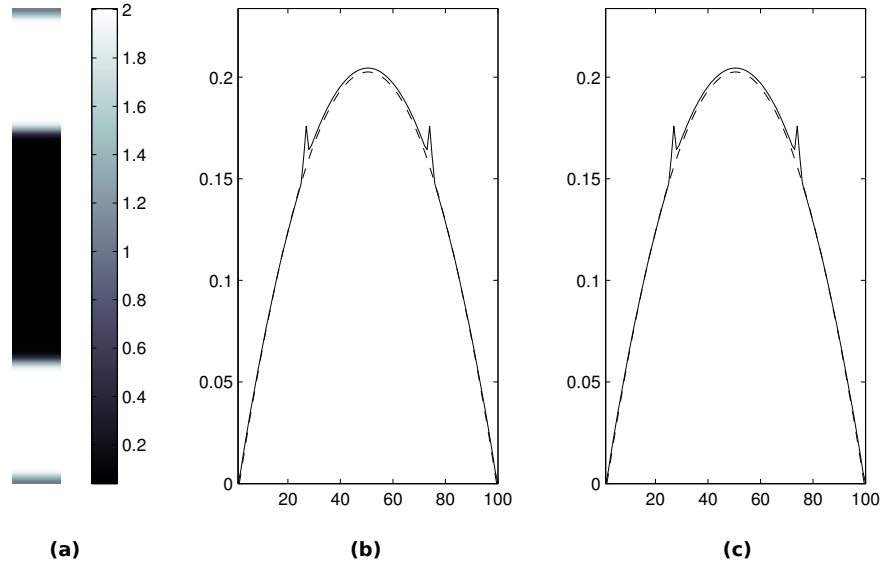


FIGURE 4.3 – Profil de vitesse en lu/ts (trait plein) comparé à la loi de Poiseuille (trait pointillé) pour $S_w=0.52$, $2R=1.16 \times 10^{-6}$ m, $n_x^{NS}=2$, $n_y^{NS}=100$, $\nu^{ad}=0.1666$ et $\delta P=0.67$ bar. L'air occupe le couloir central tandis que l'eau s'écoule de part et d'autre. a) Densité de l'eau. b) Profil de vitesse simulé avec le terme de forçage directement incorporé dans l'Eq. (2.1). c) Profil de vitesse simulé avec la gravité incorporée dans la vitesse utilisée dans la distribution d'équilibre.

valeurs de M , les modèles du gradient de couleur et de l'énergie libre ont des performances comparablement supérieures à celles du modèle Shan-Chen. Les auteurs semblent préférer le modèle de l'énergie libre, qui présente des courants parasites plus faibles. Contrairement à Grunau et al. (1993), ils constatent que le modèle du gradient de couleur donne de mauvais résultats dès que le contraste de densité n'est plus unitaire. Avec une expérience similaire, Yang and Boek (2013) montrent que le modèle Shan-Chen est limité à un rapport de viscosité maximum de 5. Pour les deux autres modèles, les résultats restent acceptables quand ce rapport monte à 20 si les interfaces sont dynamiques, et 120 si elles sont statiques. Comme Huang et al. (2011), ils concluent que ces deux modèles ne sont pas capables de gérer des contrastes de densité supérieurs à un, tandis que le modèle Shan-Chen peut atteindre des contrastes bien supérieurs (voir section 4.2.2).

4.3 Implémentation du modèle

4.3.1 Gravité et vitesse d'écoulement

Bien que plusieurs améliorations aient été proposées, la modélisation correcte des contrastes de densité et viscosité ainsi que la réduction des courants parasites continuent de constituer un défi pour la communauté Lattice Boltzmann. Il n'existe pas de méthode miracle permettant de résoudre totalement ces trois problèmes du même coup. Le modèle de l'énergie libre semble être le plus performant pour la question des courants parasites, mais il se caractérise par un niveau de complexité non nul. De plus il ne respecte pas le principe de l'invariance galiléenne, ce qui peut mener à des incohérences physiques. A l'opposé, le modèle Shan-Chen est le plus facile

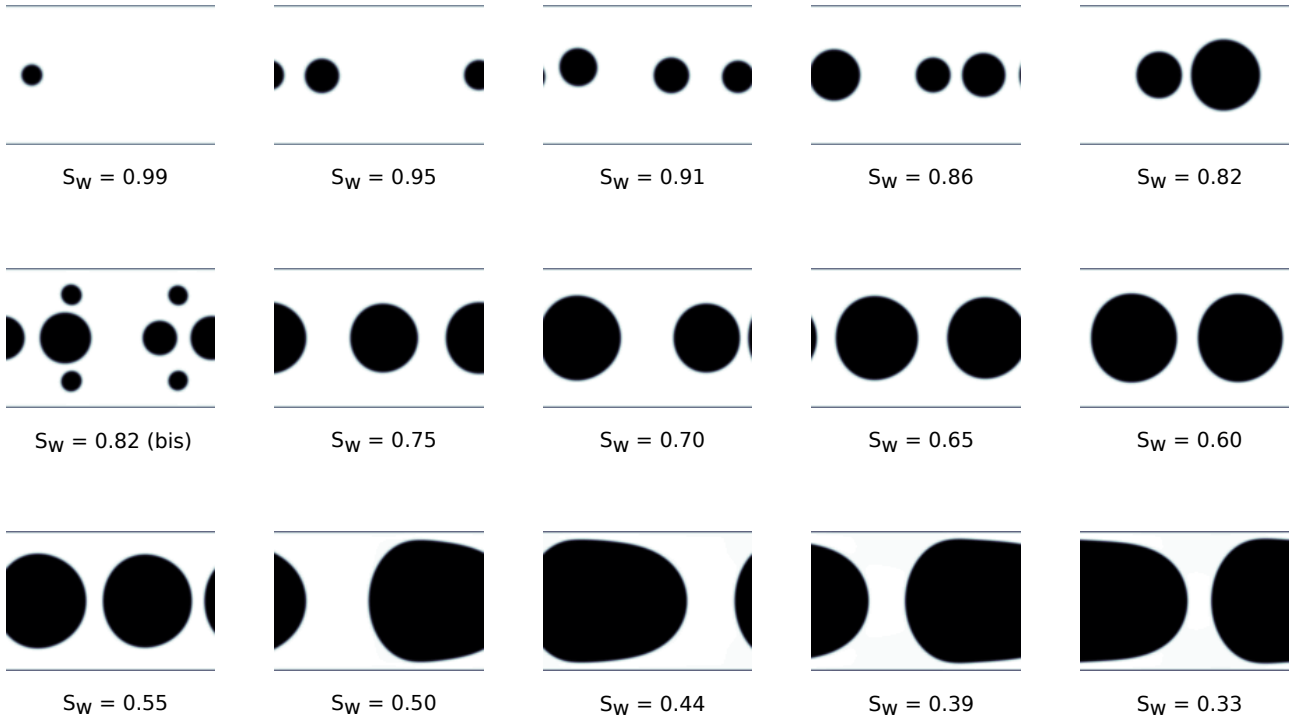


FIGURE 4.4 – Bulles d’air circulant dans l’eau pour diverses valeurs de S_w .

à implémenter. Cette simplicité lui confère une popularité certaine, à laquelle sont associés de nombreux exemples de mise en pratique, et une documentation bien fournie (e.g., Sukop and Thorne Jr (2006); Parmigiani (2011)). C’est donc le modèle que l’on choisit d’utiliser.

Des trois grandeurs que sont la vitesse de l’électrolyte, sa viscosité et sa densité, on choisit de donner la priorité à la vitesse, et plus particulièrement à la vitesse de l’eau. La conductivité de l’air étant nulle, la phase représentant l’air ne contribuera pas au champ total calculé à partir de l’Eq. (1.10), et la valeur de sa vitesse n’aura pas d’importance. On peut donc attribuer une valeur quelconque à la viscosité de la phase représentant l’air. On choisit de lui attribuer la valeur de la viscosité de l’eau, de façon à imposer un contraste de 1. De même, la densité ne joue pas de rôle particulier dans le calcul du coefficient C_S . Elle influence la dynamique de la propagation des bulles d’air, mais ce paramètre peut aussi être modulé par la force qui génère l’écoulement, et dont l’effet sera analysé indépendamment. On choisit de travailler avec un contraste de densité de 1, pour lequel les courants parasites seront plus faibles. Par ailleurs, on souhaite que l’interface entre les fluides soit la plus fine possible, d’une part pour minimiser le bubble shrinkage, d’autre part pour que cette interface n’occupe pas une épaisseur physiquement irréaliste, qui nuirait à la qualité du calcul. On utilise donc une valeur G^{coh} proche de la borne maximum, qui garantit une interface nette, mais qui augmente l’amplitude des vitesses parasites. Pour y remédier, on décide de diminuer l’importance relative de ces courants en imposant un fort δP , qui va générer une vitesse globale importante.

Comme dans le cas monophasique, la force de gravité peut être incorporée en ajoutant un terme de forçage (Eq. 2.4) au le terme de droite de l’Eq. (2.1). Dans le modèle Shan-Chen, il est possible d’incorporer ce terme de gravité directement dans la vitesse utilisée dans la

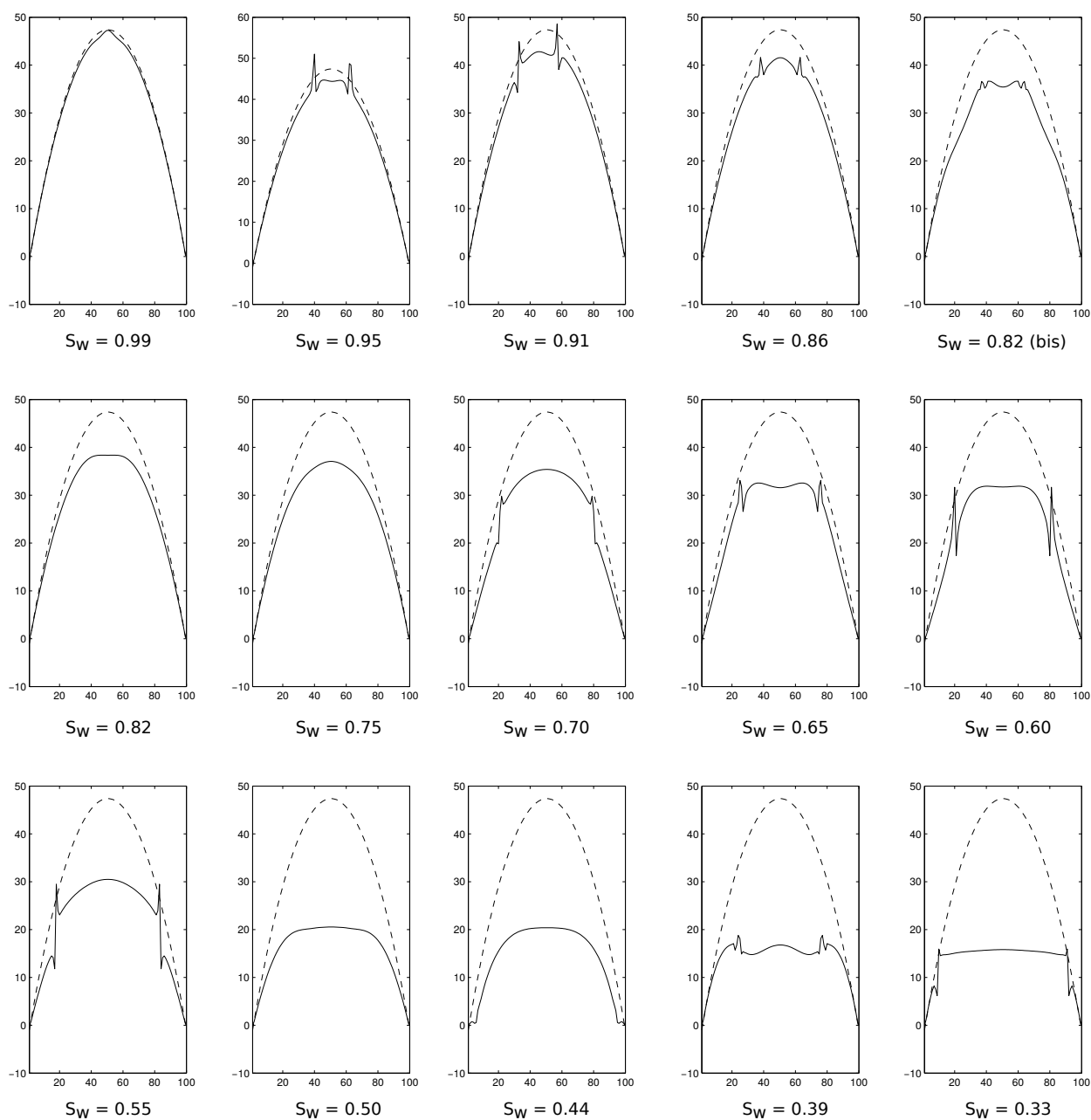


FIGURE 4.5 – Vitesses des configurations présentées sur la figure 4.4 en m/s : coupes à 1/5ème en partant de la gauche. Profil théorique (Poiseuille) en pointillés.

distribution d'équilibre. La variable $\mathbf{F}_\lambda$ dans l'Eq. (4.1) devient alors $\mathbf{F}_\lambda = \mathbf{F}_\lambda^{coh} + \mathbf{F}_\lambda^{ads} + \mathbf{F}_\lambda^b$, où $\mathbf{F}_\lambda^b$ est la force créant l'écoulement. Sans dimension, sa valeur est connectée au gradient de pression par la relation

$$\mathbf{F}_\lambda^b = \nabla P \frac{dt}{\mu_0 c} \quad (4.24)$$

où μ_0 est la masse volumique de référence, choisie ici comme celle de l'eau. Il ne faut pas oublier d'injecter également cette force dans l'Eq. (4.9) pour le calcul final de la vitesse.

Ces deux manières d'implémenter la gravité sont comparées en figure 4.3, où on s'intéresse à la vitesse des deux phases s'écoulant en parallèle selon le schéma de la figure 4.2. Un couloir d'air circule au centre du chenal tandis que l'eau s'écoule de part et d'autre. Les profils simulés avec les deux méthodes sont très similaires. Les pics au niveau des interfaces entre les fluides sont les fameux courants parasites. Ces profils sont comparés à la loi de Poiseuille représentée en pointillés. L'erreur sur le maximum de vitesse est de 0.9498% pour le profil généré avec le terme de forçage ajouté à l'Eq. (2.1) (figure 4.3b), et de 0.9587% pour le profil généré avec la gravité injectée dans la vitesse de la distribution d'équilibre (figure 4.3c). Comme il a été montré que cette dernière méthode n'est strictement valide que pour $\tau=1$ (Yang and Boek (2013), d'après Kupershtokh (2004)), c'est la première qui est choisie pour cette étude.

Diverses tailles de bulles sont générées de façon à reproduire des saturations variées. Les configurations associées sont représentées en figure 4.4. L'air est introduit dans le système en imposant une densité d'air constante sur une ligne perpendiculaire à l'écoulement au centre du capillaire, sur plusieurs pas en temps. La saturation est réglée en faisant varier la durée et la période des injections. Les vitesses obtenues pour chaque configuration sont représentées en figure 4.5. On constate que plus les bulles d'air occupent une place importante, plus le profil de vitesse s'écrase. Cette attitude correspond bien à l'étude de Sherwood (2007); Sherwood et al. (2013), qui montre que la présence de bulles modifie la relation entre le gradient de pression et le débit total. La présence de bulles a pour effet d'augmenter la résistance hydraulique du milieu.

De manière globale, comme on pouvait s'y attendre, l'amplitude de ces vitesses est beaucoup plus grande que des vitesses que l'on rencontrerait dans un milieu géologique. Pour des pores dont la taille est comprise entre 10 et 100 μm , un ordre de grandeur de vitesse d'écoulement serait de 10^{-4} m/s, ou moins pour des eaux souterraines. Il faut insister sur le fait que ces vitesses très fortes n'ont pas pour objectif d'être représentatives d'une vitesse réelle, mais de diminuer l'importance relative des courants parasites. Ces vitesses permettent également de limiter le phénomène de bubble shrinkage. Une bulle de petite taille a d'autant plus de chances de persister dans le milieu que l'écoulement est rapide, ce qui permet de tester des saturations en eau proches de la saturation totale. Pour ce qui est du calcul de C_S , on sait qu'en conditions monophasiques et pour un chenal simple sans tortuosité, la valeur de δP n'a pas d'influence. L'impact de la différence de pression et de la vitesse d'écoulement en conditions multiphasiques fera partie des éléments testés dans l'étude.

En outre, précisons que ces fortes vitesses résultent aussi du choix de la dimension du système. Pour que le rapport $2R/d$ puisse rester de l'ordre de 120, on continue de travailler avec un diamètre $2R=1.16 \times 10^{-6}$ m. Les vitesses de la figure 4.5 sont générées avec un saut de pression de 6.29 bar, sur une distance de trois fois le rayon du chenal, soit 3.48×10^{-6} m. En gardant le même rapport $2R/d$, ces mêmes simulations pourraient représenter un électrolyte de concentration plus faible dans un chenal plus grand, auquel correspondrait un gradient de pression moins fort, et donc une vitesse plus faible.

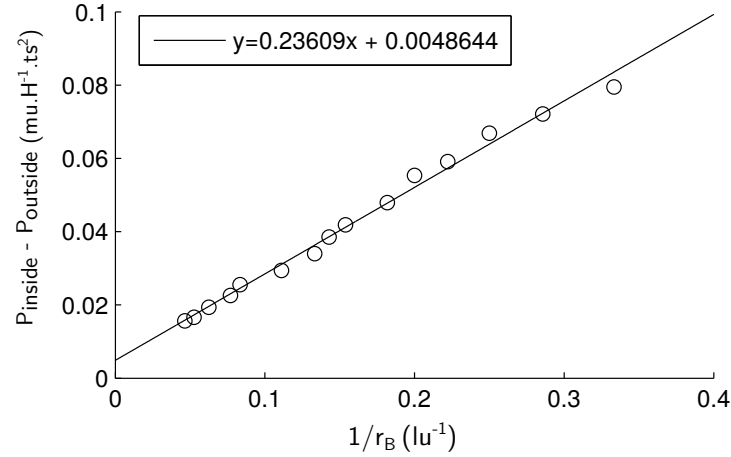


FIGURE 4.6 – Validation de la loi de Young-Laplace : différence de pression entre l’intérieur et l’extérieur d’une bulle de rayon r_B pour différentes valeurs r_B . Simulations avec $n_x^{NS}=50$, $n_y^{NS}=50$ et $G^{coh}\rho_0=2$.

4.3.2 Tests de validation

Loi de Young-Laplace

La partie hydrique est d’abord testée indépendamment en s’assurant que la loi de Young-Laplace (Eq. 3.4) est vérifiée. Pour cela, on installe dans le milieu une bulle au repos telle qu’on peut voir en figure 4.1. La densité est initialisée avec $\rho_\lambda=\rho_0$ et $\rho_{\bar{\lambda}}=0$ dans la bulle et $\rho_\lambda=0$ et $\rho_{\bar{\lambda}}=\rho_0$ à l’extérieur. Une condition périodique est appliquée à toutes les faces du domaine. Au démarrage de la simulation, on observe une onde partir de la bulle : c’est une onde sonore produite par l’interface entre les fluides. Cette onde évolue en oscillations qui mettent beaucoup de temps à s’atténuer et ne disparaissent pas complètement. Une fois le milieu stabilisé, on mesure la pression à l’intérieur et à l’extérieur de la bulle. D’après l’Eq. (4.5), pour un mélange biphasique et bicomposante, la pression à la position $\mathbf{x}$ s’exprime en fonction de la densité comme

$$P(\mathbf{x}) = 3[\rho_\lambda(\mathbf{x}) + \rho_{\bar{\lambda}}(\mathbf{x})] + 3G^{coh}\rho_\lambda(\mathbf{x})\rho_{\bar{\lambda}}(\mathbf{x}). \quad (4.25)$$

La différence de pression entre l’intérieur et l’extérieur de la bulle doit être reliée à la tension de surface γ par la relation

$$[P(\mathbf{x}_{\text{inside}}) - P(\mathbf{x}_{\text{outside}})] = \gamma/r_B \quad (4.26)$$

où r_B est le rayon de la bulle à l’état d’équilibre. La figure 4.6 montre l’évolution de cette différence de pression en fonction de $1/r_B$. Les valeurs de r_B testées vont du rayon à partir duquel la bulle persiste au rayon à partir duquel la bulle commence à interférer avec elle-même à travers les bordures du domaine. La tendance linéaire confirme que la loi de Young-Laplace est bien reproduite.

Calcul de C_S

Contrairement à la modélisation monophasique, il n’est pas possible de calculer le coefficient C_S en résolvant en même temps vitesse et potentiel. En conditions multiphasiques, le potentiel se construit à partir des sources localisées dans la roche, et aux interfaces eau/air. Dans le

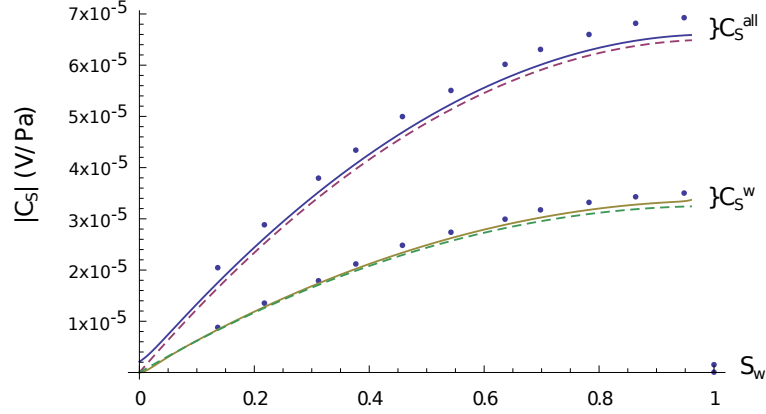


FIGURE 4.7 – Validation du calcul de C_S : comparaison entre simulations (figure 4.2a) et solution analytique. C_S^w est le coefficient calculé en fixant à zéro le champ électrique dans la phase air (non conductrice), C_S^{all} est un coefficient calculé avec de l’air aussi conducteur que de l’eau.

cas de bulles mobiles, ces interfaces sont en perpétuel mouvement. Le calcul du potentiel nécessitant plusieurs milliers de pas en temps pour se stabiliser, cette convergence ne peut avoir lieu si les interfaces se déplacent à chaque itération. Il est donc nécessaire de modéliser la vitesse au cours d’une étape préliminaire, jusqu’à ce qu’un équilibre soit atteint : même si les bulles sont en mouvement, la vitesse converge vers une valeur moyenne (régime oscillant). L’équilibre étant atteint, on récupère la localisation des interfaces à un instant t . On procède ensuite à la modélisation du potentiel et au calcul du champ électrique en imposant aux sites localisés aux interfaces de garder un potentiel constant. Le potentiel macroscopique est déduit de la moyenne spatiale du champ électrique, qui exclut les sites représentant l’interface eau/air. Ces sites génèrent l’excès de charges positives dans le calcul du potentiel, et ne sont retirés que pour le calcul du champ électrique. Comme on le sait, la vitesse de ces sites n’a pas de sens physique (voir figure 4.3, pics au niveau des interfaces), et ne contribuerait qu’à faire augmenter l’erreur.

Plusieurs simulations sont réalisées dans la géométrie représentée en figure 4.2. Les différentes saturations sont fixées en faisant varier la largeur du couloir d’air. La géométrie des phases s’écoulant en couloirs parallèles est suffisamment simple pour pouvoir calculer une solution analytique à laquelle comparer ces simulations. On parvient à cette solution en suivant la même démarche que pour l’Eq. (1.16), mais cette fois l’intégrale $\mathcal{I}$ contient en plus la contribution de l’interface eau/air. Si on note ζ_M le potentiel associé à la matrice rocheuse et ζ_I le potentiel associé à la polarisation des interfaces eau/air placées en h_1 et h_2 , l’air étant situé entre h_1 et h_2 et l’eau circulant de part et d’autre, $\mathcal{I}$ peut être séparé en deux contributions, une contribution $\mathcal{I}_r$ résultant de l’interface fluide/roche

$$\mathcal{I}_r = \frac{\zeta_M}{2R} \int_0^{2R} \chi(2R - \chi) \left[e^{-\frac{\chi}{d}} + e^{-\frac{(2R-\chi)}{d}} \right] d\chi \quad (4.27)$$

et une contribution $\mathcal{I}_f$ résultant des interfaces eau/air

$$\begin{aligned}\mathcal{I}_f &= \frac{\zeta_I}{2R} \int_0^{h_1} \chi(2R - \chi) \left[e^{-\frac{(h_1 - \chi)}{d}} + e^{-\frac{(h_2 - \chi)}{d}} \right] d\chi \\ &+ \frac{\zeta_I}{2R} \int_{h_1}^{h_2} \chi(2R - \chi) \left[e^{-\frac{(\chi - h_1)}{d}} + e^{-\frac{(h_2 - \chi)}{d}} \right] d\chi \\ &+ \frac{\zeta_I}{2R} \int_{h_2}^{2R} \chi(2R - \chi) \left[e^{-\frac{(\chi - h_1)}{d}} + e^{-\frac{(\chi - h_2)}{d}} \right] d\chi.\end{aligned}\tag{4.28}$$

La comparaison est présentée en figure 4.7 où les simulations C_S^{all} correspondent au coefficient obtenu en calculant le champ sur tous les sites du domaine (hors interfaces), tandis que les simulations C_S^w correspondent au coefficient obtenu en calculant le champ uniquement sur les sites contenant de l'eau. L'air n'étant pas conducteur, seul C_S^w a un sens physique. Les traits pointillés représentent une solution simplifiée obtenue en négligeant la contribution $\mathcal{I}_r$ et en supposant que le terme $\mathcal{I}_f$ est le résultat quasi-exclusif de ce qui se passe au voisinage des interfaces eau/air.

On constate que les simulations sont légèrement au dessus de la solution analytique. Cet écart diminue avec S_w . A la saturation testée maximale de 0.95, l'écart entre simulation et solution analytique est de 4.42% pour C_S^{all} et 4.79% pour C_S^w . Cette imprécision est plus importante que dans le cas monophasique où l'erreur était comprise entre 2% et 3% seulement. Néanmoins, cette erreur reste très largement en dessous de l'amplitude des déviations que l'on souhaite observer entre l'état saturé et l'état non saturé, compris ici entre un et deux ordres de grandeur. L'attitude du coefficient reste par ailleurs tout à fait respectée. On considère donc que la précision de l'algorithme est suffisante pour mener cette étude.

4.4 Article *Two-phase Lattice Boltzmann modelling of streaming potentials : influence of the air-water interface on the electrokinetic coupling*¹

L'objectif de cet article est de modéliser le coefficient C_S en conditions non saturées. Le phénomène d'électrofiltration est étudié dans trois configurations dynamiques, la configuration des phases s'écoulant en parallèle, une configuration de bulles piégées dans les anfractuosités de la roche, et une configuration de bulles mobiles. En particulier, la valeur de C_S est analysée au regard de la vitesse de l'écoulement et de l'évolution de la densité de charge électrique corrélée à la quantité d'interface. On utilise la solution analytique définie avec les Eqs. (4.27) et (4.28) pour déterminer l'importance relative de la contribution électrique des interfaces eau/air, par rapport celle de l'interface eau/roche. On évalue enfin l'impact du gradient de pression sur la dynamique des phases, et ses conséquences sur le comportement de C_S .

1. <https://doi.org/10.1093/gji/ggw417>

Two-phase Lattice Boltzmann modelling of streaming potentials: influence of the air–water interface on the electrokinetic coupling

Eve-Agnès Fiorentino, Renaud Toussaint and Laurence Jouniaux

Institut de Physique du Globe de Strasbourg, UMR 7516, Université de Strasbourg/EOST, CNRS, 5 rue René Descartes, F-67084 Strasbourg cedex, France.
E-mail: efiorentino@unistra.fr

Accepted 2016 November 3. Received 2016 October 11; in original form 2016 April 22

SUMMARY

The streaming potential phenomenon is an electrokinetic effect that occurs in porous media. It is characterized by an electrokinetic (EK) coefficient. The aim of this paper is to simulate the EK coefficient in unsaturated conditions using the Lattice Boltzmann method in a 2-D capillary channel. The multiphase flow is simulated with the model of Shan & Chen. The Poisson–Boltzmann equation is solved by implementing the model of Chai & Shi. The streaming potential response shows a non-monotonous behaviour due to the combination of the increase of charge density and decrease of flow velocity with decreasing water saturation. Using a ζ potential of -20 mV at the air–water interface, an enhancement of a factor 5–30 of the EK coefficient, compared to the saturated state, can be observed due to the positive charge excess at this interface which is magnified by the fluid velocity away from the rock surface. This enhancement is correlated to the fractioning of the bubbles, and to the dynamic state of these bubbles, moving or entrapped in the crevices of the channel.

Key words: Numerical solutions; Electrical properties; Hydrogeophysics.

1 INTRODUCTION

The streaming potential (SP) phenomenon is an electrokinetic effect which arises when an electrolyte flows in a porous medium. When the surface of the solid material composing the matrix of the porous medium is electrically charged, the presence of an electrical double layer at the interface between the fluid and the solid phase creates a streaming current, counterbalanced by a conduction current, leading to a measurable electrical voltage. This electrokinetic coupling is at the origin of the self-potential and seismo-electromagnetic conversions used in earth sciences as geophysical tools for the subsurface imaging. These methods offer a non-invasive structure characterization of the near-surface in terms of fluids (water, oil, gas), and are developed for characterizing water resources, monitoring contaminated aquifers, and monitoring natural hazards which can be controlled by the role of water and ice.

The self-potential method is a passive geophysical method which consists in measuring the natural electric field on the earth surface, whereas the seismo-electromagnetic conversions are detected by measuring the electromagnetic field induced by a seismic wave propagation. These techniques have a variety of geophysical applications related to multiphase flows such as the study of the vadose zone (Thony *et al.* 1997; Warden *et al.* 2013; Jougnot *et al.* 2015), the estimate of the water retention parameters (Darnet & Marquis 2004), the estimate of the dispersivity (Straface & De Biase 2013), the monitoring of ground water flow (Perrier *et al.* 1998; Jouniaux *et al.* 1999; Doussan *et al.* 2002), the detection of deep fluid flow after stimulation of geothermal reservoir (Darnet *et al.* 2006), or the daily SP variations produced by capillary

flow in the non-saturated zone (Perrier & Morat 2000). Groundwater flow paths and hydraulic properties of an aquifer can be inferred by SP measurements during pumping tests, especially the hydraulic conductivity, the aquifer thickness and the electrokinetic coupling (Darnet *et al.* 2003; Rizzo *et al.* 2004; Maineult *et al.* 2008; Straface *et al.* 2010; Chidichimo *et al.* 2015). On active volcanic areas, the upward hydrothermal flow can be characterized through SP observations usually showing positive anomalous electric signals (Hase *et al.* 2005; Mauri *et al.* 2010; Brothelande *et al.* 2014). These techniques are also of high interest for the hydrocarbon recovery (Saunders *et al.* 2006; Forté & Bentley 2013), the detection of contaminated aquifers (Naudet *et al.* 2004; Maineult *et al.* 2006; Minsley *et al.* 2007; Giampaolo *et al.* 2014), the monitoring of CO₂ storage (Zyserman *et al.* 2015), the prospection of ice–water interfaces (Kallay *et al.* 2003; Kulesa *et al.* 2006), and the mapping of water flow below glaciers (Kulesa *et al.* 2003). The knowledge of the unsaturated electrokinetic coupling is therefore essential, so that it can be included in the models for a better understanding of the observations.

The electrical double layer, which is at the origin of these phenomena, stems from the charge of the mineral when an electrolyte is in contact with the rock (Davis *et al.* 1978). This potential is negative for quartz at pH > 3. The local electroneutrality in the immediate vicinity of the rock is satisfied thanks to an excess of positive ions adsorbed and immobile. The amount of positive charges in the electrolyte decays as getting away from the surface of the capillary, until both negative and positive species are found in equal proportion. The portion of capillary containing the positive charge excess is called the diffuse layer.

The SP phenomenon is characterized thanks to an electrokinetic (EK) coefficient, that is equal to the ratio of the potential difference δV created by the displacement of the positive charge excess, on the pressure difference δP that allows to generate the flow

$$C_{EK} = \frac{\delta V}{\delta P}. \quad (1)$$

The behaviour of the EK coefficient in unsaturated conditions is a debated question which is the topic of numerous studies. Wurmstich & Morgan (1994) proposed an enhancement factor of the EK coefficient with decreasing water saturation, by assuming that air forms bubbles in the medium. They assumed for this, that the bubbles decrease much less the water flow (streaming current) than they affect the conduction current through the decrease of electrical conductivity. The presence of bubbles was investigated theoretically and experimentally by Sherwood (2007), Xie *et al.* (2010), Sherwood *et al.* (2013), who measured an enhancement of the output power caused by an increase of resistivity and streaming current. Perrier & Morat (2000) suggested that the EK coefficient could scale with the relative permeability and with the inverse of relative conductivity, leading to a decreasing trend with decreasing water saturation. This scaling was further developed by Linde *et al.* (2007) and Revil *et al.* (2007) who introduced a scaling of the charge density with the inverse of the saturation. Using a volume-average approach, they obtained a monotonous decreasing trend with decreasing water saturation. Laboratory measurements at various saturations (Guichet *et al.* 2003; Revil & Cerepi 2004; Revil *et al.* 2007; Vinogradov & Jackson 2011) lead to a constant or decreasing trend with decreasing water saturation. Continuous records of the EK coefficient as a function of water saturation made by Allègre *et al.* (2010) exhibited a non-monotonous behaviour, with a great enhancement compared to the saturated state, coherent with other data (Allègre *et al.* 2011). Allègre *et al.* (2012) modelled Richards' equation for the hydrodynamics and Poisson's equation for the electrical potential with a 1-D finite element method, and concluded, based on their previous experiments, that the unsaturated electrokinetic coefficient should be non-monotonous. An extension of the model of capillary tubes of Ishido & Mizutani (1981) to the case where each capillary can have a different radius was developed by Jackson (2008, 2010). This model predicts a monotonous decreasing EK coefficient with decreasing water saturation in the water-wet case and a non-monotonous and enhanced behaviour of the EK coefficient in the oil-wet case if the diffuse layer is not negligible compared to the capillary radius. Considering the same scaling of the charge density as the one used by Linde *et al.* (2007) and Revil *et al.* (2007), but using a flux-averaging approach, Jougnot *et al.* (2012) obtained an enhancement of three to four orders of magnitude of the steaming potential response of a rainfall event, thanks to a better consideration of the charge density and velocity distributions in the pore space. Their model predicts a non-monotonous behaviour of the EK coefficient with an enhancement from two to five times the value at water saturation under certain conditions.

Most of these models have in common (i) to assume that the phases are continuous at the scale of a representative elementary volume, and (ii) to neglect the charge density associated to the air–water interface. Recently, some studies suggested that the polarization of this air–water interface could play a key role in the SP response (Allègre *et al.* 2014, 2015). The aim of this paper is to investigate the behaviour of the EK coefficient using Lattice Boltzmann (LB) simulations, when the non-wetting phase is discontinuous at the scale of the capillary, and when the contribution

of the air–water interface is not considered as negligible compared to the charge density associated to the fluid–rock interface.

The LB method is a computational fluid dynamics technique that allows to simulate advection and diffusion phenomena. It is an increasingly popular technique allowing to accurately mimic the multiphase dynamics at the pore scale, without need to track the interface between the fluids in a dynamic calculation (Yang *et al.* 2001b; Van der Graaf *et al.* 2006; Pride *et al.* 2008; Aursjø *et al.* 2011). As in monophasic conditions, the LB simulations of multiphase flows can be coupled to the LB resolution of electric, thermal or chemical problems (Zhang & Kwok 2005; Gong *et al.* 2010; Parmigiani *et al.* 2011; Misztal *et al.* 2015). In this study, EK coefficients are simulated for various saturations using two independent LB algorithms solving the fluid velocity, and the potential resulting from the conduction currents, taking into account the fluid–rock and fluid–fluid interfaces. We will focus on a two-phase flow problem where one of the phases, like air, is an electrical insulator. The EK coefficient will be assessed when air remains trapped in the crevices of the irregularly shaped pore, and when air flows by forming bubbles dragged with the flow.

2 METHOD

The algorithm implemented to simulate the SP phenomenon was presented by Fiorentino *et al.* (2016) in monophasic conditions. The basic idea is to simulate the flow of the electrolyte using a LB algorithm, the charge density deriving from the potential given by the Poisson–Boltzmann equation using another LB algorithm, and to multiply these quantities through the computation of the electric field at each site of the lattice. The improvement brought in this paper is the adjunction of an immiscible phase. The literature reports three main families of methods allowing to model multiphase/multi-component flows using LB principles: the colour gradient model (Gunstensen *et al.* 1991), the Shan–Chen model (Shan & Chen 1993) and the free energy model (Swift *et al.* 1995, 1996). The Shan–Chen model appears to be the most employed one due to its simplicity and computational efficiency. It is thus very well documented. As in one-phase conditions, the electrical potential is solved by implementing the model of Chai & Shi (2008). The following sections introduce the equations constituting these models and how they are used to compute the electrical field giving the EK coefficient in unsaturated conditions.

2.1 Modelling of the two-phase flow

The fundamental principle of the LB method is the use of numerical fluid particles that propagate and collide in a fixed number of directions. In a 2-D system, the number of directions needed to reproduce the behaviour of a fluid amounts to 9. The matrix of the particles velocities along these directions reads

$$c_V = c_V \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

where $c_V = dx_V/dt_V$ is the ratio between the space and the time steps. The time step is provided by the relationship $dt_V = \frac{\nu^{ad}}{\nu} dx_V^2$, where ν is the kinematic viscosity of the fluid and ν^{ad} is the adimensional kinematic viscosity, fixed by the user. The space step is the distance between two lattice sites, given by $dx_V = 2R/(ny_V - 1)$ if R is the radius of the channel and ny_V the number sites discretizing the capillary diameter. The number of sites in the direction parallel to the flow is nx_V . Starting from now and until the end of this section,

all the quantities are adimensional (see Table A1 in the Appendix for a summary of the variables). Times will be expressed in time steps (ts), lengths in lattice units (lu) and masses in mass units (mu). The physical mass is obtained by multiplying the mass in mu by $\mu_0 dx_V^3$ where μ_0 is a reference volumetric mass density, chosen here as the water mass density.

Let f_i^λ be the probability of presence of a particle of the fluid component λ in the direction i . The local adimensional density of λ is defined as

$$\rho_\lambda = \sum_i f_i^\lambda \quad (3)$$

and the local momentum of λ as

$$\rho_\lambda \mathbf{u}_\lambda = \sum_i \mathbf{c}_{Vi} f_i^\lambda. \quad (4)$$

Each distribution f_i^λ evolves following the propagation-relaxation equation

$$f_i^\lambda(\mathbf{x} + \mathbf{c}_{Vi} dt, t + dt) - f_i^\lambda(\mathbf{x}, t) = \Omega(\mathbf{x}, t) \quad (5)$$

where $\Omega(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau_\lambda}(f_i^\lambda(\mathbf{x}, t) - f_i^{\lambda, \text{eq}}(\mathbf{x}, t))$. This equation expresses that at each time step the distribution at $\mathbf{x}$ is advected to a position $\mathbf{x} + \mathbf{c}_{Vi} dt_V$, and interacts with the other particles to converge towards equilibrium. The left-hand side is generally called the streaming step, and the right-hand side the collision step. τ_λ is a relaxation time related to the kinematic viscosity through the relationship $\tau_\lambda = 3\nu^{ad} + 0.5$ (Wolf-Gladrow 2005). τ_λ controls the amount of collisions between the particles, and thus the rheology of the fluid. It must be >0.5 to have a positive viscosity, and avoid stability problems.

The equilibrium distribution function $f_i^{\lambda, \text{eq}}$ is expressed as a function of an equilibrium velocity $\mathbf{u}_\lambda^{\text{eq}}$

$$f_i^{\lambda, \text{eq}} = w_i \rho_\lambda \left[1 + 3 \frac{\mathbf{c}_{Vi} \cdot \mathbf{u}_\lambda^{\text{eq}}}{c_V^2} + \frac{9}{2} \frac{(\mathbf{c}_{Vi} \cdot \mathbf{u}_\lambda^{\text{eq}})^2}{c_V^4} - \frac{3}{2} \frac{u_\lambda^{\text{eq}2}}{c_V^2} \right] \quad (6)$$

with $w_i = 4/9$ for $i = 0$, $w_i = 1/9$ for $i = \{1, 2, 3, 4\}$ and $w_i = 1/36$ for $i = \{5, 6, 7, 8\}$. The equilibrium velocity $\mathbf{u}_\lambda^{\text{eq}}$ is the sum of a composite macroscopic velocity of the mixture denoted $\mathbf{u}'$ and an interaction force term $\mathbf{F}_\lambda = \mathbf{F}_\lambda^{\text{coh}} + \mathbf{F}_\lambda^{\text{ads}}$ which is the sum of the fluid-fluid and fluid-solid interaction forces:

$$\mathbf{u}_\lambda^{\text{eq}} = \mathbf{u}' + \frac{\tau_\lambda \mathbf{F}_\lambda}{\rho_\lambda} \quad (7)$$

with

$$\mathbf{u}' = \frac{\sum_\lambda \frac{\rho_\lambda \mathbf{u}_\lambda}{\tau_\lambda}}{\sum_\lambda \frac{\rho_\lambda}{\tau_\lambda}}. \quad (8)$$

$\mathbf{F}_\lambda^{\text{coh}}$ is an interparticle force allowing to introduce the cohesion of the phases. The force exercised locally by the fluid component $\bar{\lambda}$ on the fluid component λ is proportional to the local density of λ multiplied by the sum of the densities of $\bar{\lambda}$ over the 8 neighbouring sites:

$$\mathbf{F}_\lambda^{\text{coh}}(\mathbf{x}, t) = -\rho_\lambda(\mathbf{x}, t) G^{\text{coh}} \sum_i w_i \rho_{\bar{\lambda}}(\mathbf{x} + \mathbf{c}_{Vi} dt_V, t) \mathbf{c}_{Vi}. \quad (9)$$

The parameter G^{coh} controls the magnitude of the repulsion between λ and $\bar{\lambda}$, and thus the interfacial tension between the phases. If G^{coh} is too low, the phase separation does not occur. A high G^{coh} decreases the solubility of the fluids within each other and allows to minimize the thickness of the fluid interface. However, stability problems occur when it is too high.

The force allowing to create the fluid-solid adhesion is similar to the force creating the interparticle interaction, but instead of summing the density of the neighbouring sites, the force is computed by summing a flag variable s_i such as $s_i = 1$ if $\mathbf{x} + \mathbf{c}_{Vi} dt_V$ is solid, and $s_i = 0$ otherwise (Martys & Chen 1996):

$$\mathbf{F}_\lambda^{\text{ads}}(\mathbf{x}, t) = -\rho_\lambda(\mathbf{x}, t) G_\lambda^{\text{ads}} \sum_i w_i s_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_{Vi} dt_V, t) \mathbf{c}_{Vi}. \quad (10)$$

The difference $G_\lambda^{\text{ads}} - G_{\bar{\lambda}}^{\text{ads}}$ allows to tune the wetting properties of the fluids. G_λ^{ads} is generally chosen positive for the wetting fluid and negative for the non-wetting fluid. Huang *et al.* (2007) proposed a straightforward translation of Young's equation using the interfacial tensions and a density factor $[\rho_\lambda - \rho_{\bar{\lambda}}]/2$:

$$\cos \theta = \frac{G_\lambda^{\text{ads}} - G_{\bar{\lambda}}^{\text{ads}}}{G^{\text{coh}} \frac{\rho_\lambda - \rho_{\bar{\lambda}}}{2}}. \quad (11)$$

They found that G_λ^{ads} and $G_{\bar{\lambda}}^{\text{ads}}$ can be chosen in equal magnitude, but that the correspondence between the contact angle computed from eq. (11) and the contact angle measured graphically is slightly more accurate with $G_\lambda^{\text{ads}} \approx -G_{\bar{\lambda}}^{\text{ads}} + 0.1$.

Due to the diffusive nature of the interfaces modelled with the interparticle force, a fraction of each phase is present at each lattice site, even if one is always dominant far from the interfacial area. The local total density of the mixture is given by

$$\rho = \sum_\lambda \rho_\lambda \quad (12)$$

and the total velocity by

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\rho} \left[\sum_\lambda \sum_i \mathbf{c}_{Vi} f_i^\lambda + \frac{1}{2} \sum_\lambda \mathbf{F}_\lambda \right]. \quad (13)$$

The physical velocity of the fluid is obtained by multiplying $\mathbf{u}$ with the lattice velocity c_V .

In the following simulations, the two fluids are given the same viscosity $\eta = 1.002$ mPa s (water viscosity) and same mass density $\mu = 10^3$ kg m⁻³ (water mass density). Indeed, the high density and viscosity contrasts that occur when modelling liquid-gas mixtures constitute a challenge in the LB community that is out of the scope of this paper. Both phases will be given the same viscosity, and thus, the same relaxation times τ_λ (see for instance, Yang *et al.* 2001b; Zhang & Kwok 2005; Qian *et al.* 2006; Gong *et al.* 2010). Merely, the component representing water will be the wetting component and the phase representing air the non-wetting component.

2.2 Driving force

The driving force in the Shan-Chen model is classically incorporated in the equilibrium velocity with the other forces responsible for the separation of the phases. It has been argued, however, that this way to create the flow is strictly valid for $\tau = 1$ (e.g., Yang & Boek 2013). The flow is here generated by incorporating a term Ω' at the right-hand side of eq. (5) (see Wolf-Gladrow (2005) and also Buick & Greated (2000)):

$$\Omega'_i(\mathbf{x}, t) = \frac{dt_V c_{Vi}}{12c_V^2 \mu_0} [\mathbf{K}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{K}(\mathbf{x} + \mathbf{c}_{Vi} dt_V, t + dt_V)] \quad (14)$$

where $\mathbf{K} = \nabla P$ is the pressure gradient in physical units. $\|\nabla P\| = \delta P/L$ where L is the channel's length in m, and δP the pressure drop along the channel in Pa. δP determines the strength of the flow.

In this study the flow velocity is used to counteract an artefact that plagues the multiphase LB simulations. This artefact, called the

spurious currents, is the occurrence of non-physical velocities at the interface between the immiscible fluids. This phenomenon has been extensively studied in the literature (see Conington & Lee (2012) for a review). Many efforts have been made to understand it, but it is still very hard or impossible to remove completely. A possible means to decrease the impact of these spurious currents is to generate a flow that is sufficiently rapid to make the relative importance of these anomalous velocities not too big (e.g. Bao & Schaefer 2013). In this study, the δP will be set to very large values so that the main current's magnitude will minimize the contribution of the spurious currents.

2.3 Computation of the electrical potential

The electrical potential, denoted ψ , is computed by implementing the model of Chai & Shi (2008), in a lattice of ny_p sites along the distance between the rock surfaces, and nx_p sites in the direction parallel to these surfaces. The resolution of the Poisson–Boltzmann equation is similar to the resolution of a diffusion equation, for which the number of directions available to the particles amounts to 5. The matrix of the particle velocities along these directions is

$$c_P = c_P \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (15)$$

where $c_P = dx_P/dt_P$ is the lattice velocity, dt_P is the time step and $dx_P = 2R/(ny_p - 1)$ the space step.

By denoting h_i the particle distributions allowing to compute the electrical potential, ψ is given by

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_i h_i(\mathbf{x}, t). \quad (16)$$

The particle distributions h_i follow the same propagation-relaxation equation as eq. (5)

$$h_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_P dt, t + dt) - h_i(\mathbf{x}, t) = \Omega_i(\mathbf{x}, t) + \Omega'_i(\mathbf{x}, t). \quad (17)$$

The collision operator Ω_i defined as

$$\Omega_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau_P} (h_i(\mathbf{x}, t) - h_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)), \quad (18)$$

is a function of the equilibrium distributions h_i^{eq}

$$h_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t) = \begin{cases} \frac{w_0-1}{1-w_0} \sum_{i=1}^5 h_i(\mathbf{x}, t) & \text{if } i = 0 \\ \frac{w_i}{1-w_0} \sum_{i=1}^5 h_i(\mathbf{x}, t) & \text{if } i = \{1, 2, 3, 4\} \end{cases} \quad (19)$$

where the w_i are $w_i = 0$ for $i = 0$ and $w_i = 1/4$ for $i = \{1, 2, 3, 4\}$.

The term Ω'_i introduces the electrical source

$$\Omega'_i(\mathbf{x}, t) = dt_P w_i \Theta(\mathbf{x}, t) D. \quad (20)$$

D is an artificial diffusion coefficient given by

$$D = \alpha c_P^2 \left(\frac{1}{2} - \tau \right) dt_P \quad (21)$$

with $\alpha = \frac{1}{2}$ in this 2-D system. Θ is the right-hand side of the Poisson–Boltzmann equation:

$$\Theta(\mathbf{x}, t) = \frac{\rho_e(\mathbf{x}, t)}{\epsilon_r \epsilon_0}. \quad (22)$$

We calculate the value of ρ_e thanks to the local concentrations of the species denoted $C_i(\mathbf{x}, t)$:

$$\rho_e(\mathbf{x}, t) = \sum_i^n \rho_i(\mathbf{x}, t) = \sum_i^n e z_i C_i(\mathbf{x}, t), \quad (23)$$

where $e = 1.6021 \cdot 10^{-19}$ C is the fundamental charge, z_i is the valence of the species i and C_i its concentration in ions m^{-3} . The species concentrations are functions of the local value of the electrical potential:

$$C_i(\mathbf{x}, t) = C_i^\infty \exp \left(-\frac{z_i e \psi(\mathbf{x}, t)}{k_B T} \right), \quad (24)$$

where $k_B = 1.3806 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹ is the Boltzmann constant, T is the temperature in K and C_i^∞ is the species concentration when $\psi = 0$, like out of the rock sample or far from the rock surfaces.

To sum up, the medium is initialized by setting $\rho_e(\mathbf{x}, t) = \sum_i^n e z_i C_i^\infty$ everywhere. The electrical potential ψ is calculated as a function of ρ_e thanks to eqs (16)–(22). The concentrations are calculated as a function of ψ using eq. (24). Then ρ_e is updated with the new values of C_i according to eq. (23). At each time step the potential evolves because some sites have a fixed potential (rock and fluid-fluid interfaces) which ‘diffuse’ to the neighbouring sites. To assign a fixed potential ζ to a particular point $\mathbf{x}$, the particle distributions of point $\mathbf{x}$ are forced to keep the value

$$h_i(\mathbf{x}, t) = \zeta w_i. \quad (25)$$

The procedure is repeated until the electrical potential is stabilized (see next section).

It can be shown easily by combining eqs (20) and (21) that the time step dt_P simplifies with c_P , so that no tuning of dt_P is needed. The space step dx_P is fixed so as to describe the diffuse layer precisely. A good precision is reached when $d/dx_P \sim 60$ (see Fiorentino *et al.* 2016). The dimensionless relaxation time is fixed at $\tau_P = 1$ like in the simulation tests carried out by Chai & Shi (2008). The calculation is directly made in physical units, with double precision variables.

2.4 Computation of the EK coefficient

In the monophasic situation, both algorithms (flow velocity and potential) were computed at the same time. The convergence of the algorithm was evaluated by calculating the relative change of C_{EK} between each 10 steps. The origin of the electrical potential was located in the rock sites, which had a fixed position. In this study, the EK coefficient is computed in the presence of two phases in three situations: (i) the phases flow in parallel, (ii) the non-wetting phase is entrapped in the crevices of the pore, and (iii) the non-wetting phase flows as one or several bubbles. The source of the potential is located not only in the rock, but also at the fluid-fluid interfaces which do not have a fixed position. The Poisson–Boltzmann equation cannot converge if the source of the potential moves at each time step. Both parts of the algorithm (velocity and potential) cannot be solved simultaneously.

In this study, the velocity field is calculated in a preliminary stage. At the initial state, the medium is immobile. Then the velocity increases until an equilibrium is reached. The convergence of the velocity is assessed using the relative change of the fluid velocity averaged over the whole medium. Once the average velocity is stabilized, a ‘snapshot’ of the interfaces locations is made. The fluid-fluid interfaces are tracked by searching the sites where $\rho_{\text{air}} + \rho_{\text{wat}}$ is less than a threshold that varies between 1.5 and 1.8 depending on the geometry of the phases distribution.

Once the velocity field at equilibrium is calculated and once the corresponding interfaces positions are mapped, the potential is computed following the equations described in Section 2.3. The potential keeps the constant values $\psi = \zeta_M$ and $\psi = \zeta_I$ at the sites

representing the rock matrix and the air–water interface respectively. The convergence of the potential is assessed thanks to the EK coefficient value, which is obtained by calculating the electrical field. The local electrical field is defined as

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = -\frac{\rho_e(\mathbf{x}, t)u(\mathbf{x}, t)c_V}{\sigma_f} \quad (26)$$

where σ_f is the fluid conductivity. A common expression for σ_f is

$$\sigma_f = \sum_i^n (ez_i)^2 b_i C_i^\infty \quad (27)$$

where $b_i = \frac{1}{6\pi\eta R_i}$ is the mobility of the species i , and R_i its effective ionic radius. It could be noted that the use of eq. (27) to compute eq. (26) amounts to consider that there is no variation of σ_f within the medium. The influence of the local variations of σ_f on the EK coefficient has been assessed in the previous study (Fiorentino *et al.* 2016), and is small for $|\zeta|$ values less than ~ 25 mV.

The physical size of the medium must fulfil the condition $2R/d > 120$ so that the diffuse layer's thickness can be considered as negligible compared to the channel's diameter. The number of nodes describing the potential in the direction perpendicular to the flow is then $ny_P = \frac{2R}{d} \frac{d}{dx_P} = 7200$ with $d/dx_P = 60$, which is a lot more than the number of nodes required to simulate the fluid velocity. The velocity used in eq. (26) is thus transposed on the grid used for the velocity computation to the grid used for the potential computation by bilinear interpolation. During this procedure, the position of the zero velocity must be assessed. Indeed, the bounce back condition applied on the solid sites makes the effective position of the wall, where the flow is zero, shift half way between the solid site and the first neighbouring fluid site. The position of the zero velocity is linearly interpolated with the two first neighbouring nodes of the hydric grid.

The macroscopic potential δV is obtained by averaging E over the whole medium. The simulated EK coefficient is obtained using the definition of eq. (1), with the δP that was used to simulate the flow in the preliminary stage. This computation is considered as stabilized when the relative change between two EK coefficients is less than a value ϵ which is small (see next sections). The water saturation S_w is calculated by dividing the number of sites containing water at the end of the simulation by the total number of sites constituting the pore space. The sites representing the air–water interface are excluded from the computations of S_w and EK coefficient because of the non-physical value of the velocity at this place (see Section 2.2).

3 VALIDATION OF THE PROCEDURE

3.1 Validation of the Young-Laplace Law

The validation of the Young-Laplace law is checked so as to verify that the Shan-Chen model is correctly implemented. The domain is initialized with a bubble at rest. A periodic boundary condition is applied to all sides of the lattice, which means that everything that flows out through one side is reinjected at the opposite side. The pressure at the position $\mathbf{x}$ can be determined using (Huang *et al.* 2007)

$$P^{\text{ad}}(\mathbf{x}) = [\rho_\lambda(\mathbf{x}) + \rho_\lambda(\mathbf{x})]/3 + G^{\text{coh}} \rho_\lambda(\mathbf{x}) \rho_\lambda(\mathbf{x})/3 \quad (28)$$

where P^{ad} is the adimensional pressure in $\text{mu H}^{-1} \text{ts}^{-2}$ and ρ is the density in $\text{mu lu}^{-2} \text{H}^{-1}$ with H the out of plane thickness of the

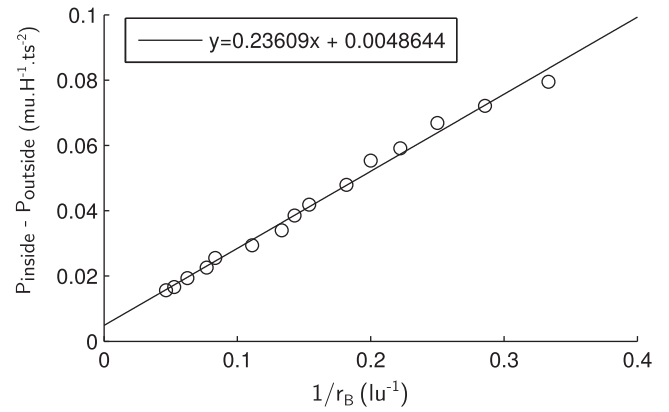


Figure 1. Pressure difference between inside and outside the bubble as a function of $1/r_B$. The adimensional surface tension amounts to $\gamma = 0.236 \text{ mu lu H}^{-1} \text{ts}^{-2}$.

system represented by the 2-D flow. The pressure difference between inside and outside the bubble at rest is related to the surface tension γ between the fluids through the Young-Laplace law:

$$[P^{\text{ad}}(\mathbf{x}_{\text{inside}}) - P^{\text{ad}}(\mathbf{x}_{\text{outside}})] = \gamma/r_B \quad (29)$$

with r_B the radius of the bubble at equilibrium.

The initial size of the bubble radius must be chosen carefully due to the phenomenon of bubble shrinkage. The bubble shrinkage is a spontaneous non-physical density collapse of the droplet due to the diffusive nature of the fluid interfaces. This artefact was examined numerically and analytically by Zheng *et al.* (2014), who showed that there is a critical radius below which the bubble shrinks until a complete vanishing. This critical radius depends on two parameters that are the ratio of the interface thickness on the radius of the initial bubble, and the ratio of the volume of the computational domain on the volume of the initial droplet. Both of them must be small. To avoid the density shift (bubble shrinkage), the relative importance of the interface thickness compared to the bubble radius must be small, and the relative importance of the bubble volume must not be too low compared to the total volume of the domain. On the other hand, if the droplet is very large, its interface can interfere with itself through the periodic condition at the boundaries, and break the bubble geometry.

Fig. 1 shows the pressure difference between inside and outside the bubble at rest as a function of $1/r_B$. The domain is a square lattice of side $1.16 \times 10^{-6} \text{ m}$ discretized with $nx_V = ny_V = 50$. The medium is initialized such as $\rho_\lambda = \rho_0$ and $\rho_\lambda = 0$ inside the bubble and $\rho_\lambda = 0$ and $\rho_\lambda = \rho_0$ outside. The thickness of the interface is fixed by the parameter G^{coh} which controls the surface tension. Huang *et al.* (2007) report that a good compromise between stability and interface thickness is found for $1.6 \leq \rho_0 G^{\text{coh}} \leq 2.0$. The interparticle force is set such as $G^{\text{coh}} \rho_0 = 2$ with $\rho_0 = 2$. The tested bubble sizes range from the critical radius described above until the radius at which the bubble starts to interact through the boundaries. According to Sukop & Thorne Jr (2006), the low resolution of the domain increases the interface thickness and complicates the question of where to measure the densities of each fluid in the vicinity of the interface. This problem yields a non-zero plot intercept of the order of 0.005, which remains acceptable compared to value of 0.001 they obtain for a 200×200 domain. The linear trend confirms the ability of the code to reproduce the Young-Laplace law.

In these simulations, the two fluids have the same density and the same viscosity fixed by $\tau = 1$. The surface tension is measured to be $\gamma = 0.236 \text{ mN m}^{-1}$, which corresponds to a physical value of 0.360 N m^{-1} using $H = dx$. This value is greater than the real air–water surface tension of 0.072 N m^{-1} and is barely tunable, because it is not possible, with the Shan–Chen method, to adjust the surface tension independently from the density and viscosity ratios (Ahrenholz *et al.* 2008). The consequences of a surface tension that is different from the air–water one is discussed later in Section 4.3.

3.2 Flows in parallel

The procedure is validated by calculating an analytical solution when both phases flow in parallel. Air occupies a corridor at the centre of the capillary and water flows on either side between the air and the rock walls.

3.2.1 Analytical solution

The geometry of parallel flows is sufficiently simple to compute an analytical expression of the EK coefficient as a function of S_w . The charge density of the electrolyte is given by eq. (23). The species concentrations obey a Boltzmann distribution given by eq. (24). With the assumption that the fluids have the same dynamic viscosities, the velocity of the electrolyte should follow a Poiseuille profile

$$v(\chi) = \frac{1}{2\eta} \frac{\delta P}{L} (\chi(2R - \chi)) \quad (30)$$

with χ the distance from the rock surface. The potential gradient along the capillary is expressed as

$$\frac{\delta V}{L} = -\langle E \rangle = -\frac{\langle \rho_d \rangle}{\sigma_f} \quad (31)$$

where σ_f is the electrolyte conductivity defined by eq. (27). This gives, with the definition of C_{EK} and using eqs (23) and (30):

$$C_{EK} = \frac{\delta V}{\delta P} = \frac{e^2 C^\infty}{\eta k_B T \sigma_f} \mathcal{I} \quad (32)$$

where

$$\mathcal{I} = \frac{1}{2R} \int_0^{2R} \chi(2R - \chi) \psi(\chi) d\chi. \quad (33)$$

The Debye–Hückel approximation (Pride 1994) allows to express the potential as

$$\psi(\chi) = \zeta e^{-\frac{\chi}{d}} \quad (34)$$

where d is a characteristic lengthscale termed the Debye length which measures the thickness of the diffuse layer:

$$\frac{1}{d^2} = \sum_i^n \frac{(e z_i)^2 C_i^\infty}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \quad (35)$$

with $\varepsilon_0 = 8.8531 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ the vacuum permittivity and ε_r the relative permittivity of water, equal to 80.1 at 20°C for a salinity $< 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Using eq. (34), $\mathcal{I}$ can be split into two contributions, the contribution from the potential of the capillary walls denoted $\mathcal{I}_{\text{rock}}$

$$\mathcal{I}_{\text{rock}} = \frac{\zeta_M}{2R} \int_0^{2R} \chi(2R - \chi) [e^{-\frac{\chi}{d}} + e^{-\frac{(2R-\chi)}{d}}] d\chi \quad (36)$$

and the contribution from the potential of the fluid–fluid interfaces denoted $\mathcal{I}_{\text{flow}}$

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{\text{flow}} = & \frac{\zeta_I}{2R} \int_0^{h_1} \chi(2R - \chi) [e^{-\frac{(h_1-\chi)}{d}} + e^{-\frac{(h_2-\chi)}{d}}] d\chi \\ & + \frac{\zeta_I}{2R} \int_{h_1}^{h_2} \chi(2R - \chi) [e^{-\frac{(\chi-h_1)}{d}} + e^{-\frac{(h_2-\chi)}{d}}] d\chi \\ & + \frac{\zeta_I}{2R} \int_{h_2}^{2R} \chi(2R - \chi) [e^{-\frac{(\chi-h_1)}{d}} + e^{-\frac{(\chi-h_2)}{d}}] d\chi, \end{aligned} \quad (37)$$

where h_1 and h_2 are the positions of the fluid–fluid interfaces. With the assumption that these interfaces are symmetrical with respect to the central axis parallel to the flow, they can be rewritten as a function of the water saturation S_w like

$$h_1 = RS_w \quad \text{and} \quad h_2 = 2R(1 - S_w/2) \quad (38)$$

where S_w varies between 0 (no water) and 1 (no air). By remarking that the potential is non-zero only in the very close vicinity of the interface and that the velocity in this area can be approximated to the velocity of the interface, eq. (37) simplifies to

$$\mathcal{I}_{\text{flow}} = \alpha \zeta_I \frac{dh_1(2R - h_1)}{2R} = \alpha \zeta_I \frac{dR^2}{2R} S_w(2 - S_w) \quad (39)$$

with $\alpha = 4$. By remarking that the velocity of the fluid–fluid interface is much more important than the velocity near the rock, the contribution $\mathcal{I}_{\text{rock}}$ can be neglected and C_{EK} can be approximated to

$$C_{EK} = \alpha \frac{e^2 C^\infty \zeta_I}{2\eta k_B T \sigma_f} dRS_w(2 - S_w). \quad (40)$$

3.2.2 Simulations

The medium is initialized by setting the air phase at the centre of the capillary and the water phase on either side of the corridor formed by the air. Starting from now and until the end of this paper, the density is initialized such as $\rho_{\text{air}} = \rho_0$ and $\rho_{\text{wat}} = 0$ in the phase representing air, $\rho_{\text{air}} = 0$ and $\rho_{\text{wat}} = \rho_0$ in the phase representing water, and $\rho_{\text{air}} = \rho_{\text{wat}} = \rho_0/2$ at the sites representing the rock, meaning that the total density is initialized to $\rho_{\text{air}} + \rho_{\text{wat}} = \rho_0$ in the whole medium. G^{coh} is fixed such as $G^{\text{coh}} \rho_0 = 2$ with $\rho_0 = 2$. A periodic condition is applied at the boundaries perpendicular to the flow, and a bounce back condition is applied at the boundaries parallel to flow, meaning that all the particles that reach these boundaries are sent back in the opposite direction.

The velocity is computed until the relative change between 100 computations is less than 10^{-9} . The convergence is reached after $\sim 100\,000$ ts. The concentration of the electrolyte is fixed at $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, and the channel's diameter is $1.16 \times 10^{-6} \text{ m}$ so that the criterion $2R/d > 120$ is verified. Both phases have the viscosity $\nu^{ad} = 0.1666$ giving the same relaxation time $\tau = 1$. The size of the velocity grid is $n_{y_V} = 100$, $n_{x_V} = 10$. The lattice speed is $c_V = 514 \text{ m s}^{-1}$. The dx_P of the potential grid must fulfil the condition $d/dx_P \sim 60$, giving $n_{y_P} = 7200$ and $n_{x_P} = 655$. The computation of the potential stops when the relative change between 10 computations of C_{EK} is less than 10^{-8} . The convergence of the potential is achieved after $\sim 130\,000$ iterations, which takes 2 hr, parallelized on a 16 cores computer. The imposed pressure difference δP is $6.7 \times 10^4 \text{ Pa}$. The potentials of the air–water and fluid–rock interfaces ζ_I and ζ_M are both set to -20 mV .

In Fig. 2(a), the simulated velocity is compared to the theoretical Poiseuille profile. The peaks located at the interfaces positions h_1

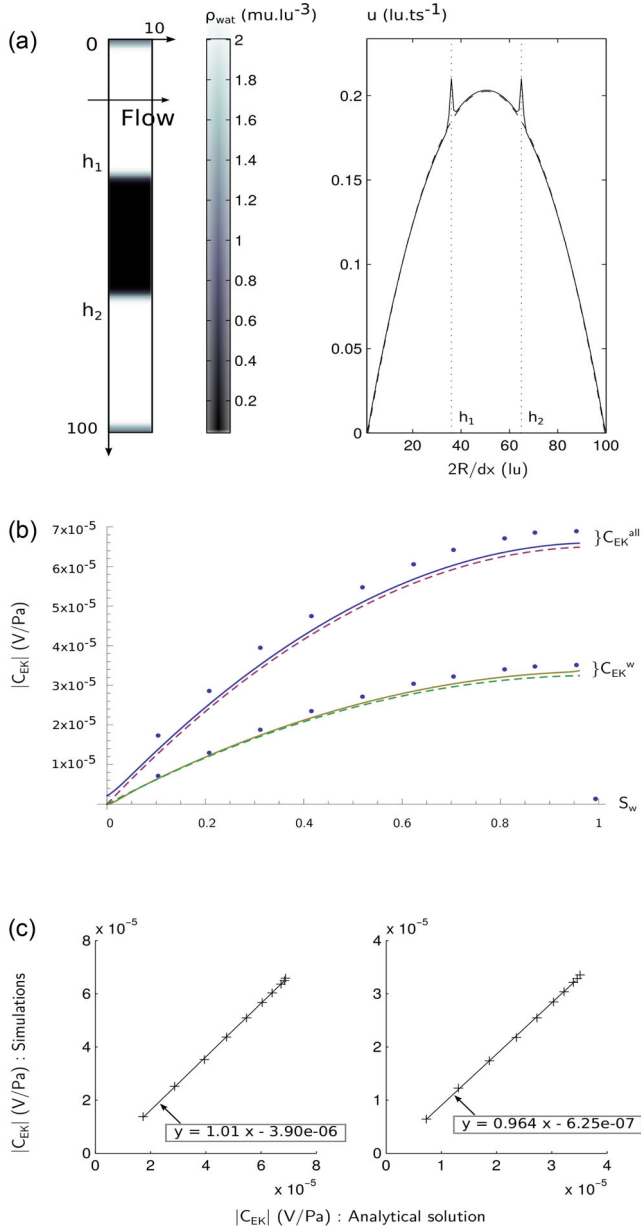


Figure 2. (a) Left: density of the water phase in a lattice 10×100 . Right: simulated velocity profile (solid line) and theoretical Poiseuille profile (dashed line). The spurious velocities can be observed at the interfaces placed at h_1 and h_2 . The velocity is in lattice units. The physical velocity is obtained using $c_V = 513 \text{ m s}^{-1}$. (b) EK coefficient as a function of S_w : comparison between eq. (32) (solid lines), eq. (40) (dashed lines) and the simulations (dots). For the comparison with C_{EK}^w , eq. (32) is adapted by removing the second integral in eq. (37) and eq. (40) is obtained using $\alpha = 2$. (c) Simulated EK coefficient against analytical calculation: $C_{\text{EK}}^{\text{all}}$ on the left, C_{EK}^w on the right.

and h_2 are the so-called spurious currents, whose magnitude can be obtained by subtracting the Poiseuille velocity to the simulations. This magnitude varies between 0.009 lu ts^{-1} and 0.027 lu ts^{-1} from the lowest to the highest tested S_w . This is below the value of 0.059 lu ts^{-1} obtained by Hou *et al.* (1997) for a rounded bubble.

Two EK coefficients are calculated: an EK coefficient denoted $C_{\text{EK}}^{\text{all}}$ which involves all the sites of the domain, and another one,

denoted C_{EK}^w , which excludes the sites belonging to the air phase, at the centre of the capillary. Only the second one has a physical meaning, since the first one would be the result for conductive air. The sites containing air are caught by tracking the sites where $\rho_{\text{air}} > 1$. As mentioned in Section 2.4, the lattice sites located at the interface are excluded from the computation of the EK coefficient so as to remove, at least partly, the artefact caused by the spurious velocities.

3.2.3 Comparison

Fig. 2(b) shows the comparison between eq. (32) and the simulated EK coefficient. Fig. 2(c) shows a crossplot of the simulations versus the analytical solution. The algorithm provides reliable results, as shown by the unitary slope. The small difference observable in Fig. 2(b) is attributed to the presence of the spurious velocities. These spurious currents slightly increase the EK coefficient, but do not modify its behaviour. The increasing trend of C_{EK} with increasing S_w is triggered by the positive charge excess associated to the fluid-fluid interfaces. This positive charge excess is magnified by the flow velocity. The higher S_w , the closer to the channel's centre the positive charge excess, the higher the velocity, and the higher the enhancement. The EK coefficient is here a continuous, increasing function of S_w , until the medium is completely filled with water. When $S_w = 1$, the fluid-fluid interfaces do not exist anymore, and the EK coefficient collapses to the value determined by the Helmholtz–Smoluchowski (HS) equation which gives the EK coefficient at full water saturation:

$$C_{\text{EK}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta_M}{\eta \sigma_f}. \quad (41)$$

As it could be expected, the values of C_{EK}^w represent the half of the values of $C_{\text{EK}}^{\text{all}}$. This relies on the fact that the contribution of the charge density near the fluid-fluid interface completely overwhelms the contribution of the capillary walls, due to the increase of the velocity approaching the centre of the channel. Removing the inner part of the corridor is like removing one half of the profile close to the interface, where the potential is not negligible; the rest does not contribute to the electrokinetic coupling. Starting from now, the EK coefficient will refer to C_{EK}^w which corresponds to an air-water system, the air phase being an electrical insulator that does not support any conduction current. The good agreement between eqs (32) and (40) plotted in dashed line in Fig. 2 validates again that the contribution of the fluid-fluid interface overwhelms the contribution of the fluid-rock area, since it is one of the hypothesis used in the derivation of eq. (40).

It should be noted that the example of parallel flows could not really occur at very high S_w due to the Rayleigh Plateau instability. It is essentially a useful configuration for comparison with an analytical solution and validation of the code. In reality, a thin corridor of air would be split into a multiple bubbles configuration, which will be analysed later in this paper.

3.3 Choice of the ζ potential

For an NaCl electrolyte at pH = 7, the literature reports potential values of the air–water interface comprised between -20 and -40 mV (Yang *et al.* 2001a; Takahashi 2005; Creux *et al.* 2007; Leroy *et al.* 2012). The ζ_M potential of the fluid-rock interface is generally described as a decreasing function of the electrolyte concentration (e.g. Kirby & Hasselbrink 2004). Some studies suggest it

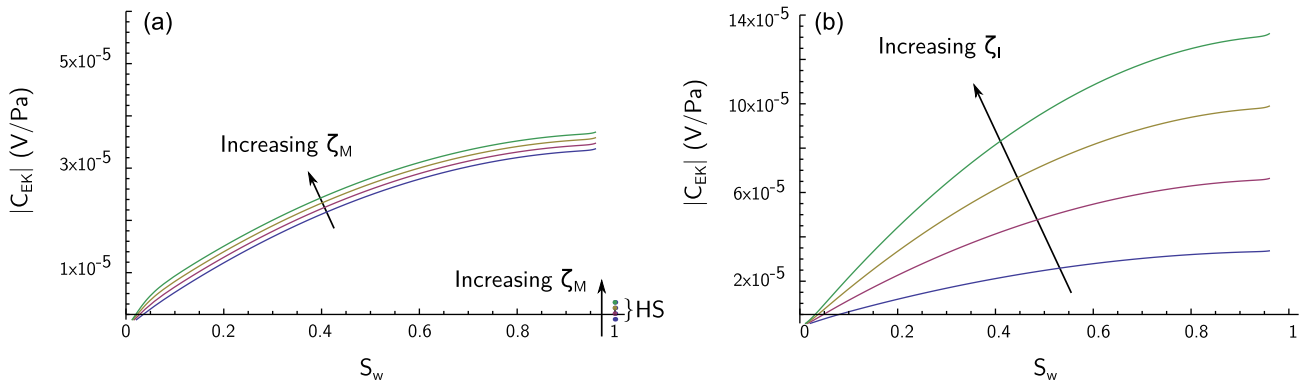


Figure 3. C_{EK} as a function of S_w . The dots represent the HS equation (EK coefficient at the saturated state). (a) Computation with $\zeta_I = -20$ mV and $\zeta_M = \{-20, -40, -60, -80\}$ mV. (b) Computation with $\zeta_I = \{-20, -40, -60, -80\}$ mV and $\zeta_M = -20$ mV.

can be constant of about -20 mV on sands and sandstones (Jouniaux & Ishido 2012) or suggest that this salinity-dependence might be blurred considering complex porous networks as encountered in realistic rocks (Lorne *et al.* 1999b; Fiorentino *et al.* 2016).

Fig. 3(a) shows eq. (32) computed for $\zeta_I = -20$ mV and $\zeta_M = \{-20, -40, -60, -80\}$ mV. The dots represent the HS equation. We can observe an increase of the EK coefficient with increasing ζ_M , but this increase remains low compared to the general increase observed from full to partial water saturation. A contrario, when ζ_M is fixed, the variations of ζ_I impact the EK coefficient in a quasi-proportional manner (Fig. 3b). This illustrates again that the SP response is dominated by the contribution of the gas-water interface, whose associated charge density is magnified by the local velocity of the fluid. The value of ζ_I appears to be a key parameter controlling the magnitude of the EK coefficient. The potential of the fluid-rock interface can thus be set arbitrarily, considering the weakness of its impact. For the rest of this study, both ζ_I and ζ_M will keep the value of -20 mV.

4 RESULTS

The behaviour of the EK coefficient is now examined when the non-wetting phase is discontinuous at the scale of the capillary. We recall that the simulations of this work are 2-D simulations. For a monophasic electrolyte, the correspondence between these simulations and a 3-D analytical solution assuming an axisymmetric geometry was shown to be valid (Fiorentino *et al.* 2016). This question is a bit more complex in biphasic conditions, where the distribution of the non-wetting phase has more degrees of freedom in 3-D than in 2-D. This probably induces a certain variability of the EK coefficient, but we do not think that this modifies the overall process presented in the following study.

4.1 Entrapped bubbles

In this section, we focus on the behaviour of the EK coefficient when bubbles are entrapped in anfractuosités. Different configurations are simulated so as to compute the EK coefficient at several saturations. The resulting systems are presented in Fig. 4. The wetting properties are fixed with $G_{\text{wat}}^{\text{ads}} = 0.3$ and $G_{\text{air}}^{\text{ads}} = -0.2$ ($\cos \theta = -0.5$). The velocity grid is $ny_V = 100$, $nx_V = 150$. The channel's diameter is a bit wider than in Section 3.2.2 so that the narrowest distance between the channel's walls is still

$>120d$. The asperities have a 10 lu width, so that 80 lu represent 1.16×10^{-6} m. This gives a channel diameter $2R = 1.45 \times 10^{-6}$ m. With the criterion $d/dx_P \sim 60$, the potential grid is $ny_P = 9024$, $nx_P = 13582$. The viscosity of the fluids is $\nu^{ad} = 0.1666$, giving the lattice velocity $c_V = 411$ m s $^{-1}$.

The pressure drop along the capillary is 6.29×10^5 Pa, giving the pressure gradient $\|\nabla P\| = 2.9 \times 10^{11}$ Pa m $^{-1}$ with $L = 3R$. This value is not representative of pressure gradients that can be found in realistic geologic media, and is made strong for numerical purposes only. A strong velocity makes the spurious currents less observable, and decreases the shrinkage of the small bubbles. It should be noted however that keeping the same ratio $2R/d$, these simulations could represent an electrolyte with a smaller concentration flowing in a wider channel, giving a lower pressure gradient, and thus a smaller velocity. According to eq. (35), a decrease of the concentration such as $C_2 = (1/\lambda)C_1$ with $\lambda > 0$ would yield an increase of the Debye length $d(C_2) = \sqrt{\lambda}d(C_1)$, equivalent to an increase of the channel's radius $R(C_2) = \sqrt{\lambda}R(C_1)$, giving a velocity increase $v(C_2) = \lambda v(C_1)$ according to eq. (30).

The velocity fields show oscillations that do not completely fade away, so the convergence is assessed over a long period, typically when the relative change between 10 000 computations of the average velocity is less than 10^{-4} , which can take up to 65 800 ts. The convergence of the potential is reached when the relative change between 10 C_{EK} computations is less than 10^{-6} . This is achieved after ~ 72 000 ts, which takes between 24 and 28 hr on a 16 cores parallel computer. At the end of the simulation, all the sites belonging to the air phase are zeroed so as to take into account the water phase only, and the electrical field is averaged over the whole space, giving the simulated EK coefficient.

The charge density is averaged over the number of sites belonging to the water phase, and is compared in Fig. 5(a) to the interface area, i.e. the number of lattice sites constituting the gas-water frontier. Both of them are decreasing functions of S_w . The velocity averaged over the whole medium (excluding the sites constituting the interface that are non-physical) is an increasing function of S_w (Fig. 5b). This is consistent with the analysis of Sherwood (2007); Sherwood *et al.* (2013) who showed that for a given pressure gradient, the injection of bubbles modifies the relationship between the total flow rate and the pressure drop. This behaviour corresponds to the decrease of relative permeability with increasing air saturation invoked by the models of Perrier & Morat (2000), Linde *et al.* (2007), Revil *et al.* (2007), Jackson (2008, 2010), Jougnot *et al.* (2012). The EK coefficient (Fig. 5c) exhibits a non-monotonous trend, that results

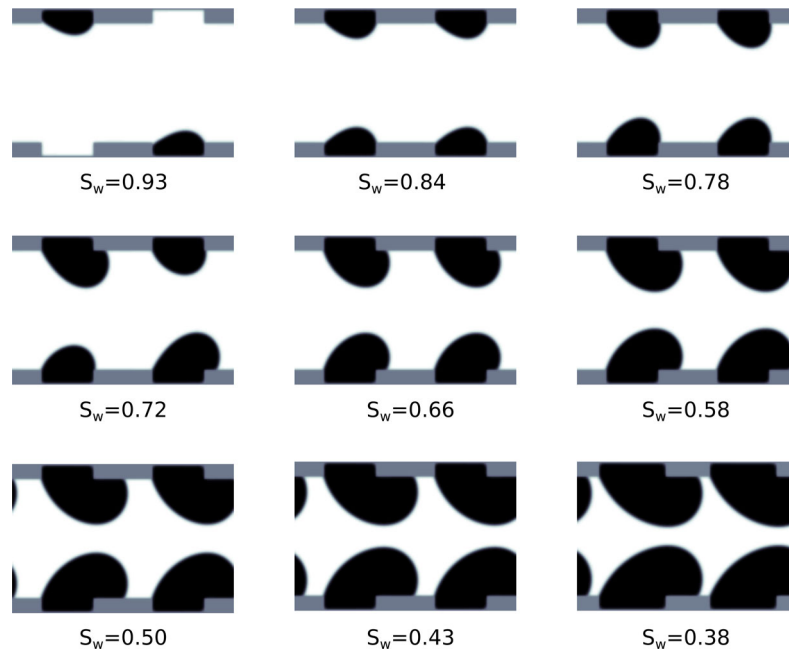


Figure 4. Bubbles trapped in asperities for several saturations. Rock in grey, air in black, water in white.

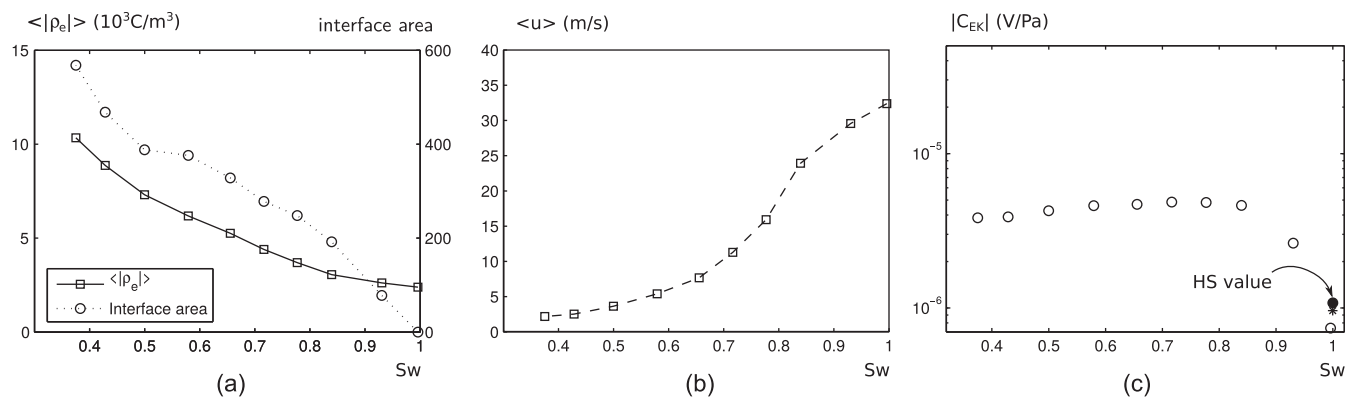


Figure 5. Trapped bubbles configuration (see Fig. 4). (a) Charge density averaged over the number of water sites, and interface area versus S_w . (b) Velocity of the electrolyte averaged over the whole pore space versus S_w . (c) EK coefficient versus S_w . The solid circle is the Helmholtz–Smoluchowski reference, the star is the configuration $S_w = 0.84$ with the bubbles replaced with rock.

from the combination of the decrease of velocity with the increase of total volumic charge density at decreasing S_w .

For any saturation, the EK coefficient is stronger than the value at full saturation given by the HS equation. An increase by a factor four to five can be observed compared to the saturated state. This enhancement is explained by the presence of an excess charge at the gas–water interface, which increases the average charge density. Another reason for that is the fact that when the walls of the capillary harbour bubbles, the velocity of the electrolyte approaching the capillary surface is non zero, due to the continuity of the tangential component of the velocity at the fluid–fluid interface. The velocity in the bubble being non-zero, the velocity at the frontier between air and water is greater than the velocity if the bubble area were made of solid rock. This phenomenon is illustrated by Fig. 6 which shows the velocity field of the configuration $S_w = 0.84$, and the velocity field computed by replacing the air phase with rock. In the presence of bubbles, the average velocity is 24 m s^{-1} , against 21 m s^{-1} in the monophasic situation. The resulting EK coefficient is $-9.61 \times 10^{-7} \text{ V Pa}^{-1}$ in the single-phase case (denoted by a star

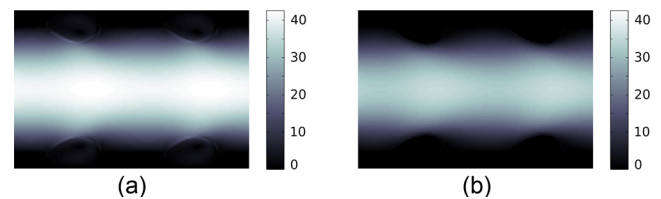


Figure 6. (a) Velocity field in the configuration $S_w = 0.84$ (trapped bubbles, Fig. 4). (b) Velocity field obtained by replacing the bubbles with rock.

in Fig. 5c), and increases to $-4.62 \times 10^{-6} \text{ V Pa}^{-1}$ in the two-phase situation, for the same average charge density of 3 kC m^{-3} .

As side remark, we can notice that the EK coefficient computed at full water saturation is $-7.71 \times 10^{-7} \text{ V Pa}^{-1}$, which is lower than the HS forecast of $-1.08 \times 10^{-6} \text{ V Pa}^{-1}$. This shows again (Fiorentino *et al.* (2016), appendix) that the presence of anfractuosités, which breach the smooth capillary assumption on which the HS equation is based, results in a decrease of the magnitude of the EK coefficient.

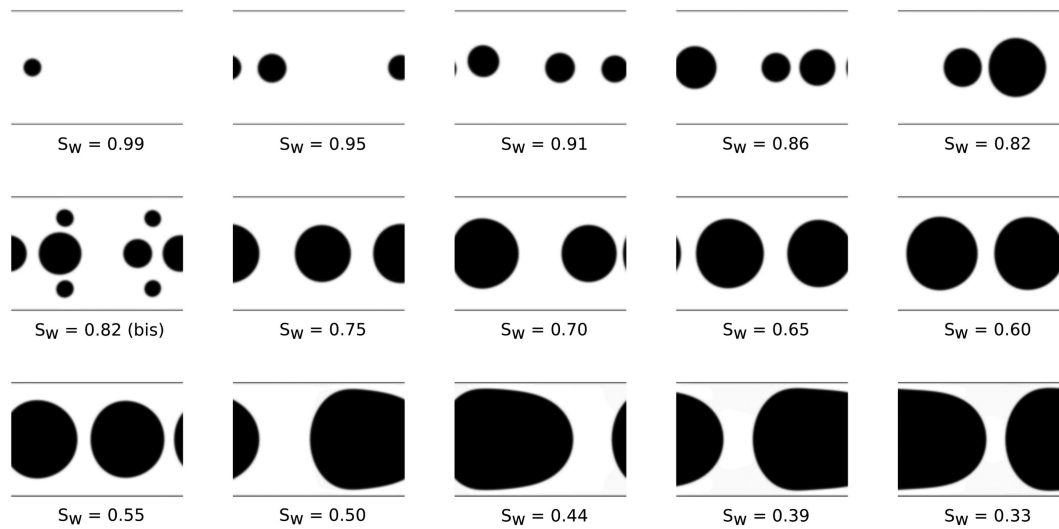


Figure 7. Bubbles flowing at different saturations. Rock in grey, air in black, water in white.

4.2 Flowing bubbles

An air injection is simulated by imposing $\rho_{\text{air}} = \rho_0$ and $\rho_{\text{wat}} = 0$ on a portion of sites, in the centre of the channel for several steps at the beginning of the simulation (e.g. Parmigiani *et al.* 2011). The quantity of air injected in the system is tuned by varying the duration, the position and the period of injection. The injection is made between $t = 5000$ ts and $t = 6200$ ts for the highest S_w , and $t = 25\,000$ ts for the lowest S_w . The resulting systems are presented in Fig. 7. The associated contour line plots of the velocity field are shown in Fig. A1 (see the Appendix). The fact that the bubbles are not created with the same injection time, before the establishment of the steady state explains why the bubbles have different sizes. The configuration ‘bis’ at $S_w = 0.82$, and later denoted S_{82}^* , has an interface area 75 per cent greater than the two-bubbles configuration at the same saturation. It allows to assess the impact of the fractioning of the non-wetting phase.

The wetting properties are set using $G_{\text{wat}}^{\text{ads}} = 0.5$ and $G_{\text{air}}^{\text{ads}} = -0.4$ ($\cos \theta = -0.9$), so that there is a strong repulsion between the phase representing air and the capillary walls. The channel’s diameter is 1.16×10^{-6} m. The dimensions of the velocity grid are $ny_V = 100$, $nx_V = 150$. The convergence of the flow is reached when the relative change of the mean velocity is less than 10^{-5} over 100 ts, which can take up to 50 600 ts. The dimensions of the potential grid are $ny_P = 7200$, $nx_P = 10\,836$. Both fluids have the viscosity $\nu^{\text{ad}} = 0.4$. The lattice velocity c_V is 214 m s^{-1} . The convergence of the potential is achieved when the relative change between 10 C_{EK} computations is less than 10^{-6} . The simulations stop after $\sim 72\,000$ ts, which represents between 15 and 19 hr of calculation on a 16 cores parallel computer. The same pressure gradient as the trapped bubbles configuration is applied, which yields a pressure drop of 5.03×10^5 Pa along the capillary using $L = 3R$.

The assumption that the charge density scales with the inverse of S_w implies that there is no positive charge excess associated to the gas-water interface. For comparison, the corresponding situation is simulated by setting $\zeta_I = 0$ V in the computation of the potential and using the same flow configurations. The resulting average charge density is plotted together with the average charge density of the simulations with $\zeta_I = -20$ mV in Fig. 8(a). A significant divergence

can be observed with decreasing S_w , with a factor close to 2 at the lowest tested saturation. The interface area shows a good correlation with the average charge density computed with a non-zero ζ_I : it increases with decreasing S_w and drops when the bubbles merge.

Similarly to what was observed in the entrapped bubbles case, the average velocity of the flow decreases with decreasing S_w (Fig. 8b). The EK coefficient shows a non-monotonous behaviour, with an enhancement up to a factor 30 compared to the saturated state (Fig. 8c, circles). The EK coefficients computed with $\zeta_I = 0$ V (crosses) are shown for comparison: in that case, the EK coefficient is constant or slightly decreasing with decreasing S_w .

The configuration S_{82}^* yields a charge density increase of 41 per cent and a velocity decrease of 7 per cent compared to the two-bubbles configuration at the same saturation. The corresponding EK coefficient is represented by a star in Fig. 8(c) and amounts to $-3.72 \times 10^{-5} \text{ V Pa}^{-1}$ against $-2.38 \times 10^{-5} \text{ V Pa}^{-1}$ for the two-bubbles case, which is a significant difference. For a given saturation, increasing the fractioning of the gas phase results in an increase of the EK coefficient, which illustrates again the correlation between charge density and interface area.

4.3 Influence of the pressure gradient

The expression used to validate the simulations in a situation where the phases flow in parallel (eq. 32), is independent of the pressure gradient. However, it could be expected that when the non-wetting phase forms discontinuous bubbles, the pressure gradient is able to influence the EK coefficient.

The configuration $S_w = 0.91$ in Fig. 7 is computed with a pressure gradient $\|\nabla P\| = 1.2 \times 10^{12} \text{ Pa m}^{-1}$, which is 4 times larger than the pressure gradient $\|\nabla P\| = 2.9 \times 10^{11} \text{ Pa m}^{-1}$ that was used in Section 4.2. The simulated EK coefficients are $-2.58 \times 10^{-5} \text{ V Pa}^{-1}$ in the first case and $-2.60 \times 10^{-5} \text{ V Pa}^{-1}$ in the latter. The slight discrepancy (less than 1 per cent) can be attributed to the difference in the bubbles spreading, and appears negligible.

In the trapped bubbles configuration $S_w = 0.66$ presented in Section 4.1, the EK coefficient amounts to $-4.69 \times 10^{-6} \text{ V Pa}^{-1}$ using the pressure gradient $\|\nabla P\| = 2.9 \times 10^{11} \text{ Pa m}^{-1}$. By imposing a higher gradient such as $6.0 \times 10^{11} \text{ Pa m}^{-1}$, it is possible to observe

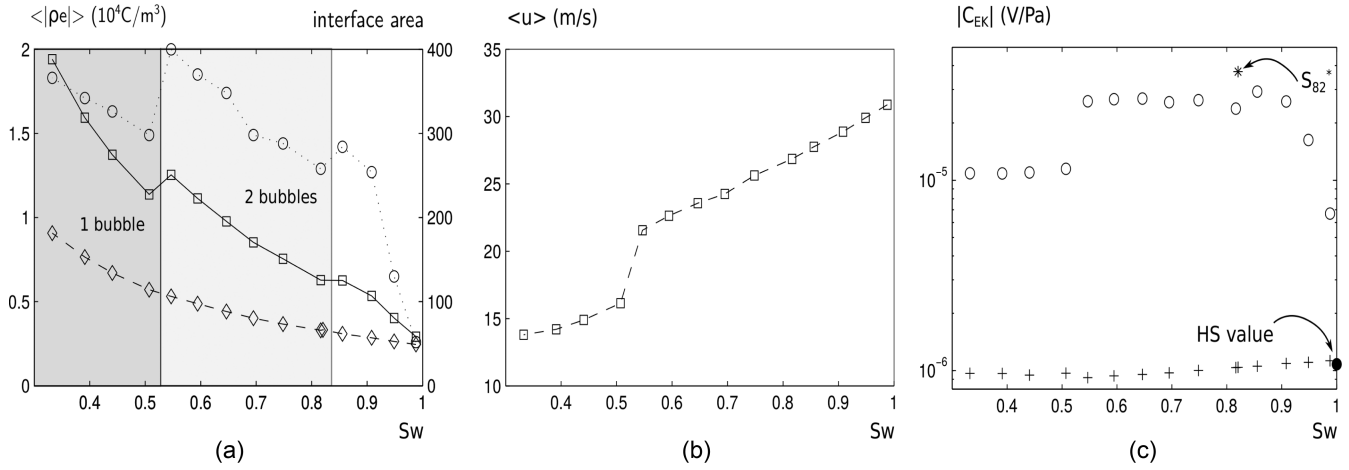


Figure 8. Flowing bubbles configuration (see Fig. 7). (a) Charge density in the water computed for $\zeta_I = 0$ V (diamonds) and $\zeta_I = -20$ mV (squares) versus S_w , with $\zeta_M = -20$ mV in both cases. Interface area (circles) versus S_w . The simulations in the dark grey box involve a single bubble, the simulations in the light grey box involve two bubbles, the simulations in the white box involve bubbles that are sufficiently small to avoid merging. (b) Average flow velocity versus S_w . (c) EK coefficient versus S_w for $\zeta_I = -20$ mV (open circles) and $\zeta_I = 0$ V (crosses). The configuration S_{82}^* (star) allows to assess the impact of the fractioning of the non-wetting phase. The solid circle denotes the Helmholtz–Smoluchowski value.

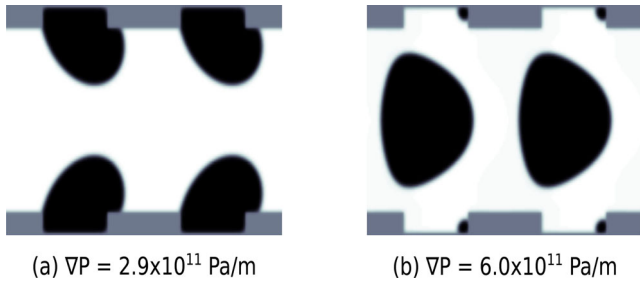


Figure 9. (a) View of the medium with entrapped bubbles at saturation $S_w = 0.66$ and $\|\nabla P\| = 2.9 \times 10^{11}$ Pa m⁻¹. (b) View of the medium starting with the same initial conditions with $\|\nabla P\| = 6.0 \times 10^{11}$ Pa m⁻¹.

the release of the entrapped bubbles. The opposite bubbles join the main flow, merge and switch to a flowing configuration (see Fig. 9). Once the equilibrium state is reached, the EK coefficient jumps to -2.63×10^{-5} V Pa⁻¹, which is an increase of a factor 6.

The difference between the EK coefficient value obtained after the merging of the bubbles and the EK coefficient obtained with $\|\nabla P\| = 2.9 \times 10^{11}$ Pa m⁻¹ in Section 4.2 at a similar saturation (Fig. 7, $S_w = 0.65$) is of the order of 2 per cent.

These results mean that increasing the pressure gradient allows to observe a discontinuity between the two regimes (entrapped and flowing bubbles), but for a given situation, the value of the pressure gradient does not modify the SP response. Using a high pressure gradient allows to switch from a trapped configuration to a flowing configuration, and thus to generate an enhancement of the EK coefficient, but for a given stable configuration, the pressure gradient does not influence the SP response. In other words, when the flow velocity decreases because the pressure gradient is modified, the change of macroscopic potential difference is proportional to the change of pressure gradient. According to eq. (1), this change is cancelled due to the division by δP , and the EK coefficient remains unchanged. Some small fluctuations can come from the repartition of the bubbles, or their deformation if the velocity is very high. If the flow velocity decreases at constant pressure gradient, then the decrease of δV will not be compensated by δP , and the EK coefficient will decrease. In that case, the decrease of the flow velocity

is due to the increasing presence of the non-wetting phase which decreases the relative permeability of the medium. The dynamic state of the non-wetting phase has a significant impact on the EK coefficient notably because it is related to the relative permeability. The two regimes corresponding to the flowing and entrapped bubbles represent two different levels of relative permeability, and this is one of the reasons why the switching from one regime to the other has such spectacular effects.

By balancing the pressure gradient exercised along the entrapped bubble to the capillary pressure, we can express the critical pressure gradient $\|\nabla P\|^{\text{crit}}$ needed to overcome the surface force which maintains the bubble on the rock capillary as

$$\|\nabla P\|^{\text{crit}} = \frac{\gamma}{r_B^2}. \quad (42)$$

With $r_B = 35$ lu, $dx_V = 1.46 \times 10^{-8}$ m and the γ value estimated in Section 3.1, the calculation gives $\|\nabla P\|^{\text{crit}} = 1.37 \times 10^{12}$ Pa m⁻¹. This remains consistent with the $\|\nabla P\|^{\text{crit}}$ observed in the simulations, comprised in the range $3\text{--}6 \times 10^{11}$ Pa m⁻¹, since eq. (42) does not take into account the geometry of the asperity and the contact angle properties. For the present case, the repulsion between the air phase and the solid phase contributes to the decrease of $\|\nabla P\|^{\text{crit}}$. In this model, the value of $\|\nabla P\|^{\text{crit}}$ is the only way the surface tension between the two fluids influences the general mechanism.

Another question related to the pressure gradient is whether the flow is still in the laminar regime despite the strong imposed pressure drop. This feature is quantified thanks to the Reynold's number defined as

$$Re = \frac{Ul}{\nu} \quad (43)$$

where U is a characteristic velocity chosen here as the maximum velocity, and where l is a characteristic length of the medium, typically the pore diameter. This question matters since according to the study of Watanabe & Katagishi (2006), the EK coefficient begins to deviate from the HS equation at Reynold's number > 3 . The Reynold's numbers of the present simulations are much higher. However, the mechanism proposed by Watanabe & Katagishi (2006) to explain this deviation, based on the work of Lorne *et al.* (1999a), is the occurrence of counter-flows in the crevices of the irregularly shaped

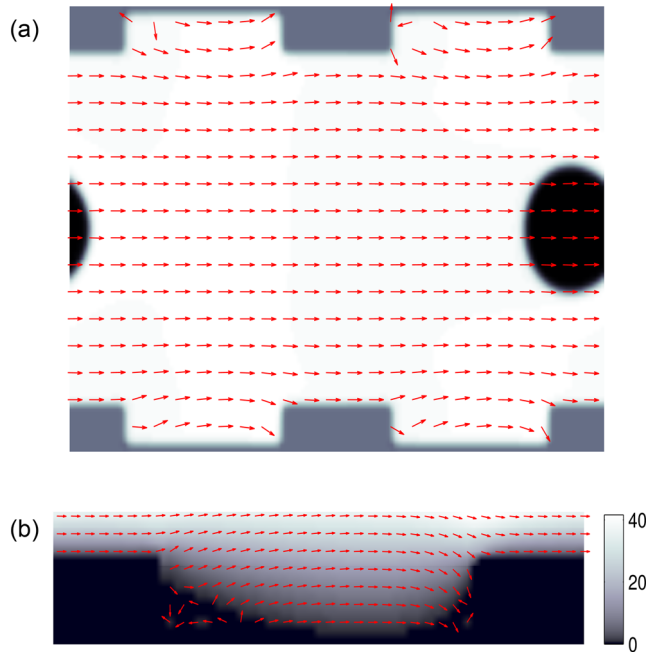


Figure 10. Simulation in a channel with asperities. The parameters are $2R = 1.16 \times 10^{-6}$ m, $\|\nabla P\| = 1.2 \times 10^{12}$ Pa m $^{-1}$. The maximum velocity is $U = 131$ m s $^{-1}$, giving $Re = 152$. (a) Velocity directions (red arrows). Rock in grey, air in black, water in white. (b) Velocity directions superimposed on the velocity norm (m s $^{-1}$), zoom on an asperity.

channel, leading to a decrease of the EK coefficient when the flow is fast. Most of the present simulations take place in a smooth capillary which is not prone to generate such counter-flows. When the channel is irregularly shaped we can observe some fluctuations of the velocity directions in the anfractuosités (see Fig. 10a). However, these fluctuations correspond to very small velocity amplitudes (less than 1 m s $^{-1}$, see Fig. 10b) which can be safely neglected compared to the velocity of the main flow (maximum velocity $U = 131$ m s $^{-1}$). If they were not, they would mask a further increase of the EK coefficient.

5 DISCUSSION

In this paper, the influence of a non-zero potential at the gas–water interface has been investigated. The results show that this contribution is a key component of the EK response in unsaturated conditions. The fluid–gas interfaces generate an enhancement of the EK coefficient not only because they increase the charge density, but also because they are placed away from the rock surface, where the related positive charge excess is multiplied by a large velocity. The distribution of the air phase greatly affects the magnitude of the streaming potential enhancement. It can be observed in Fig. 11 that the configuration of parallel flows is a kind of maximum envelope of the EK coefficient in unsaturated conditions, because in this case, the interface is located in the area that maximizes the velocity multiplying its associated charge density. When the air takes the form of bubbles, the flow velocity is slowed, which results, combined with the increase of charge density with increasing air saturation, in a non-monotonous behaviour of the EK coefficient. At high S_w , C_{EK} increases compared to the saturated state because of the apparition of the polarized air–water interfaces. When S_w decreases, the related positive charge excess increases, and so does the EK coefficient. At high S_w , the velocity decrease remains low

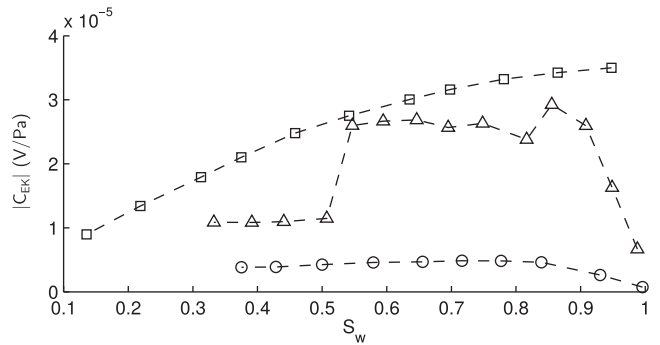


Figure 11. Comparison of the EK coefficients simulated with $\zeta_M = \zeta_I = -20$ mV for the three types of air distribution: flow in parallel (squares), bubbles flowing (triangles), entrapped bubbles (circles).

and does not prevent C_{EK} from increasing. Below a critical S_w , the velocity decrease overcomes the charge density increase, leading to a constant (Fig. 5c) or decreasing (Fig. 8c) EK coefficient. The velocity decrease reflects the decrease of relative permeability at low S_w . When the air is entrapped in the crevices of the porous network, the enhancement is lower, because the interface is placed in areas where the fluid velocity is lower.

A weakness of this model could be the use of a unitary viscosity contrast between the air and the water phase. We think nonetheless that it does not change the main conclusions of this work. In the case of the bubbles flowing, the deformation of the bubbles at $S_w < 0.5$ (see Fig. 7) is quite similar to what can be observed for real air bubbles propagating at high speed. The velocity profile inside the bubble is roughly homogeneous (see Fig. 12), meaning that the viscosity of the phase representing air is not a sensitive parameter. Considering the trapped bubble case, we know from Fig. 6 that the convection movement described by the air phase in the bubble accelerates the water flow compared to the solid case. This convection cell turns slower than if it were real air, because real air is less viscous than the viscosity used in these simulations. Consequently, a real air bubble would even more increase the velocity of the electrolyte, which would further increase the EK coefficient value, and thus reinforce these results.

The mechanisms creating the negative potential of the air–water interface being not thoroughly understood, an assumption that is implicitly made in this paper is that the negative charges causing the ζ_I potential are placed in the air. In monophasic conditions, the negative potential of the rock matrix creates a positive charge excess that creates an electrical current when these positive ions are dragged with the flow; this current is counterbalanced by the conduction current, but is not counteracted by the negative charges causing ζ_M , because these charges stand still at the rock surface. In multiphase conditions, we made the hypothesis that the negative charges are placed in the air phase and do not contribute to the calculation of C_{EK} , since the potential difference δV is measured in the water. However, if these negative charges were in the water, they should be taken into account in the calculation of the local electric charge density. This would not impact the configuration of trapped bubbles, because in that case the air–water interface does not move, and the negative charges adsorbed at this interface would not create any current. In contrast, the flowing bubbles configuration would be very impacted, because in that case the interface is flowing, and the negative charges moving with the interface would create a countercurrent balancing the current associated to the positive charge excess. The contribution of the air–water interface to δV would only come from the velocity difference between the negative

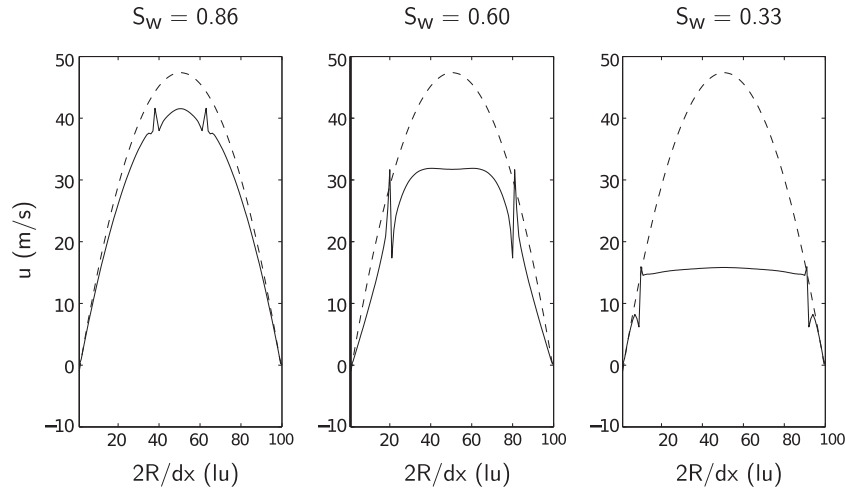


Figure 12. Velocity profiles in m s^{-1} of the configurations $S_w = 0.86, 0.60$ and 0.33 (see Fig. 7). Cross-sections at $1/5$ from the left of the capillary. Theoretical Poiseuille profile in dashed line.

charges creating ζ_I and the positive charges screening ζ_I , which is small. In that case, the enhancement caused by the bubbles should be close to zero, and the system should be described with $\zeta_I \simeq 0$. In other words, if the negative charges causing ζ_I were in the water, the enhancement of C_{EK} compared to the saturated state would be non-zero, as long as the air–water interface would remain fixed. The dynamic aspect of the EK response would then induce a maximum enhancement with fixed bubbles, and no enhancement obtained with flowing bubbles. This is not the case in this article, where we made the assumption that the negative charges remain in the air, leading to an EK coefficient which is more increased for flowing bubbles than for fixed bubbles.

Let us now compare this work to the other models predicting an enhancement of the EK coefficient. These simulations have allowed to investigate the contribution of the fluid–gas interface when the gas phase is distributed in a single capillary. This is a very different approach from the bundle of capillary tubes model which considers several capillaries occupied by a single phase. By developing such model to the case where each capillary can have a different radius, Jackson (2008, 2010) shows that the excess charge density transported by the flow depends on the capillary size distribution, the wettability and the relative importance of the electrical double layer compared to the capillary radius. In the water-wet case, the EK coefficient is shown to be a decreasing function of the air saturation, because the irreducible water in the smaller capillaries contributes to the electrical conductivity without contributing to the streaming current. In the oil-wet case, when the diffuse layer is not negligible compared to the capillary radius, the electrical conductivity is more impacted by the increasing occupancy of oil than the streaming current. In that case, the EK coefficient can be enhanced up to a factor 2 depending on the capillary size distribution, before decreasing to zero at the irreducible saturation. Under certain conditions, by expressing the EK coefficient as

$$C_{EK} = \frac{Q_e k}{\sigma_r \eta} \quad (44)$$

where Q_e is the electric charge density and k the rock permeability, and by using the Archie's law $\sigma_r = S_w^n$ to express the rock electrical conductivity, Jackson (2010) obtains an enhancement of the EK coefficient in the water-wet case, but specifies that this approach is consistent only if the saturation exponent is $n = 1$, and that it does not apply to all geologic porous media.

Jougnot *et al.* (2012) also obtain an enhancement of the EK coefficient with a non-monotonous behaviour. Using eq. (44) extended at partial saturation to calculate the EK coefficient, they express the charge density as a flux-averaged quantity, which is defined using the charge density at water saturation, the velocity of the electrolyte and a capillary size distribution. The capillary size distribution is inferred from soil properties using either capillary pressure–saturation relationships or relative permeability functions. Depending on the soil characteristics (porosity, permeability, irreducible saturation), they can obtain a decreasing C_{EK} with decreasing S_w or a non-monotonous trend with an enhancement compared to the saturated state up to a factor 5, consistent with experimental and field measurements. The enhancement of the EK coefficient is there again related to the rock texture.

These works allow to capture petrophysical features which are not possible to study with the present simulations, such as the effect of irreducible saturation and capillary size distribution. They do not consider a non-zero ζ_I potential at the air–water interface.

Another element, which deserves to be studied if the fluid–gas interface contribution is considered as significant, is the behaviour of the interfacial area. In the topology of real porous media, the interconnected pores of the rock networks offer more possibilities to the air phase to spread, merge, and be trapped. It has been reported (Allègre *et al.* 2015) according to both experimental and numerical studies (Culligan *et al.* 2004; Porter *et al.* 2009) that the air–water interfacial area during drainage experiments is a non-monotonous function of S_w . Such behaviour could reinforce the decrease of C_{EK} at low S_w , which is weak in these single capillary model simulations, where the interfacial area increases with decreasing S_w or remains roughly constant.

The pressure gradient does not appear to affect the SP response per se, but high flow velocities generated by high pressure drops are able to release entrapped bubbles, and thus modify the EK coefficient enhancement. The value of pressure drop allowing the release of bubbles is determined by the pore size, bubbles sizes and surface tension between the fluids (see Section 4.3). In a realistic rock and for a given pressure drop, the fraction of pores below a critical radius should be in the trapped bubble configurations, while the fraction of pores above the critical radius should be in the flowing bubble configuration, meaning that the impact of the global flow rate on the SP response may be another element determined by the pore size distribution. This opens a new perspective to explain the

change of magnitude in EK coefficient observed in the experiments of Allègre *et al.* (2010), where the lower the dipole, the stronger the SP response. Considering the analysis of the pressures recorded in these experiments, a change of the interface mobilities going down in the column corresponding to a transition of bubble configuration could yield an increase of the SP response. Future work on experimental measurements of the saturation and bubble state during such experiments is needed to confirm this interpretation.

6 CONCLUSIONS

The simulations of this work show that the electrical charge density associated to the gas-water interfaces is a key element of the EK response. These interfaces yield an increase of the EK coefficient compared to the saturated state. With the assumption that the negative charges causing the ζ_I potential are in the air, this increase is more important for flowing bubbles than entrapped bubbles.

The EK coefficient enhancement generated by fluid-gas interfaces should improve the performance of the SP-based geophysical techniques in unsaturated conditions. This enhancement should affect the estimate of water flux and unsaturated soil hydraulic parameters inferred from SP measurements, whose magnitude is determined by the electrokinetic coupling (Sailhac *et al.* 2004). Some SP observations related to pumping tests and showing an unexplained enhancement of 25 per cent just above the water table may find an explanation in the enhancement of the EK coefficient in unsaturated conditions, rather than assuming a decaying exponential behaviour as a function of the decreasing water saturation (Malama 2014). The transmissivity and storativity inferred from SP observations may thus be better constrained even for a confined heterogeneous aquifer. When using the SP to deduce the hydrothermal zones on volcanoes, the air–water interface should be taken into account since air convection can also be present if the porous medium is sufficiently permeable (Antoine *et al.* 2009). Finally, these results should be accounted for the monitoring of the water alternate gas injections in reservoirs, where the interfaces between injected water and injected gas could explain the peak of the SP signal associated to the water front (Anuar *et al.* 2014).

ACKNOWLEDGEMENTS

This study benefited from the support of the University of Strasbourg, the CNRS, NEEDS-MIPOR and the Direction Informatique (High Performance Computing Department) of the University of Strasbourg.

REFERENCES

- Ahrenholz, B., Tölke, J., Lehmann, P., Peters, A., Kaestner, A., Krafczyk, M. & Durner, W., 2008. Prediction of capillary hysteresis in a porous material using Lattice-Boltzmann methods and comparison to experimental data and a morphological pore network model, *Adv. Water Resour.*, **31**(9), 1151–1173.
- Allègre, V., Jouniaux, L., Lehmann, F. & Sailhac, P., 2010. Streaming Potential dependence on water-content in fontainebleau sand, *Geophys. J. Int.*, **182**, 1248–1266.
- Allègre, V., Jouniaux, L., Lehmann, F. & Sailhac, P., 2011. Reply to the comment by A. Revil and N. Linde on: ‘Streaming potential dependence on water-content in fontainebleau sand’, *Geophys. J. Int.*, **186**, 115–117.
- Allègre, V., Lehmann, F., Ackerer, P., Jouniaux, L. & Sailhac, P., 2012. A 1-D modelling of streaming potential dependence on water content during drainage experiment in sand, *Geophys. J. Int.*, **189**, 285–295.
- Allègre, V., Mainault, A., Lehmann, F., Lopes, F. & Zamora, M., 2014. Self-potential response to drainage-imbibition cycles, *Geophys. J. Int.*, **197**, 1410–1424.
- Allègre, V., Jouniaux, L., Lehmann, F., Sailhac, P. & Toussaint, R., 2015. Influence of water pressure dynamics and fluid flow on the streaming-potential response for unsaturated conditions, *Geophys. Prospect.*, **63**, 694–712.
- Antoine, R., Baratoux, D., Rabinowicz, M., Fontaine, F., Bachelery, P., Staudacher, T., Saracco, G. & Finizola, A., 2009. Thermal infrared image analysis of a quiescent cone on piton de la fournaise volcano: evidence of convective air flow within an unconsolidated soil, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **183**, 228–244.
- Anuar, S., Jaafar, M., Sulaiman, W. & Ismail, A., 2014. Correlation study between streaming potential signal and water front progression during water alternate gas (WAG) injection, *J. Appl. Sci.*, **14**, 1959–1965.
- Aursjøl, O., Løvoll, G., Knudsen, H.A., Flekkøy, E.G. & Måløy, K.J., 2011. A direct comparison between a slow pore scale drainage experiment and a 2D Lattice Boltzmann simulation, *Transp. Porous Media*, **86**(1), 125–134.
- Bao, J. & Schaefer, L., 2013. Lattice Boltzmann equation model for multi-component multi-phase flow with high density ratios, *Appl. Math. Modelling*, **37**(4), 1860–1871.
- Brothelande, E. *et al.*, 2014. Fluid circulation pattern inside la soufrière volcano (guadeloupe) inferred from combined electrical resistivity tomography, self-potential, soil temperature and diffuse degassing measurements, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **288**, 105–122.
- Buick, J. & Greated, C., 2000. Gravity in a Lattice Boltzmann model, *Phys. Rev. E*, **61**(5), 5307, doi:10.1103/PhysRevE.61.5307.
- Chai, Z. & Shi, B., 2008. A novel Lattice Boltzmann model for the Poisson equation, *Appl. Math. Modelling*, **32**, 2050–2058.
- Chidichimo, F., De Biase, M., Rizzo, E., Masi, S. & Straface, S., 2015. Hydrodynamic parameters estimation from self-potential data in a controlled full scale site, *J. Hydrol.*, **522**, 572–581.
- Connington, K. & Lee, T., 2012. A review of spurious currents in the Lattice Boltzmann method for multiphase flows, *J. Mech. Sci. Technol.*, **26**(12), 3857–3863.
- Creux, P., Lachaise, J., Graciaa, A. & Beattie, J.K., 2007. Specific cation effects at the hydroxide-charged air/water interface, *J. Phys. Chem. C*, **111**(9), 3753–3755.
- Culligan, K.A., Wildenschild, D., Christensen, B.S., Gray, W.G., Rivers, M.L. & Tompson, A.F., 2004. Interfacial area measurements for unsaturated flow through a porous medium, *Water Resour. Res.*, **40**(12), doi:10.1029/2004WR003278.
- Darnet, M., Marquis, G. & Sailhac, P., 2003. Estimating aquifer hydraulic properties from the inversion of surface streaming potential (SP) anomalies, *Geophys. Res. Lett.*, **30**(13), doi:10.1029/2003GL017631.
- Darnet, M., Marquis, G. & Sailhac, P., 2004. Modelling streaming potential (SP) signals induced by water movement in the vadose zone, *J. Hydrol.*, **285**, 114–124.
- Darnet, M., Marquis, G. & Sailhac, P., 2006. Hydraulic stimulation of geothermal reservoirs: fluid flow, electric potential and microseismicity relationships, *Geophys. J. Int.*, **166**, 438–444.
- Davis, J.A., James, R.O. & Leckie, J., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480–499.
- Doussan, C., Jouniaux, L. & Thony, J.-L., 2002. Variations of self-potential and unsaturated flow with time in sandy loam and clay loam soils, *J. Hydrol.*, **267**, 173–185.
- Florentino, E.-A., Toussaint, R. & Jouniaux, L., 2016. Lattice Boltzmann modelling of streaming potentials: variations with salinity in monophasic conditions, *Geophys. J. Int.*, **205**(1), 648–664.
- Forté, S. & Bentley, L.R., 2013. Effect of hydrocarbon contamination on streaming potential, *Near Surf. Geophys.*, **11**(1), 75–83.
- Giampaolo, V., Rizzo, E., Titov, K., Konosavsky, P., Laletina, D., Mainault, A. & Lapenna, V., 2014. Self-potential monitoring of a crude oil-contaminated site (Trecate, Italy), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**(15), 8932–8947.

- Gong, S., Cheng, P. & Quan, X., 2010. Lattice Boltzmann simulation of droplet formation in microchannels under an electric field, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **53**(25), 5863–5870.
- Guichet, X., Jouniaux, L. & Pozzi, J.-P., 2003. Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions, *J. geophys. Res.*, **108**(B3), 2141, doi:10.1029/2001JB001517.
- Gunstensen, A.K., Rothman, D.H., Zaleski, S. & Zanetti, G., 1991. Lattice Boltzmann model of immiscible fluids, *Phys. Rev. A*, **43**(8), 4320, doi:10.1103/PhysRevA.43.4320.
- Hase, H., Hashimoto, T., Sakanaka, S., Kanda, W. & Tanaka, Y., 2005. Hydrothermal system beneath Aso volcano as inferred from self-potential mapping and resistivity structure, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **143**, 259–277.
- Hou, S., Shan, X., Zou, Q., Doolen, G.D. & Soll, W.E., 1997. Evaluation of two Lattice Boltzmann models for multiphase flows, *J. Comput. Phys.*, **138**(2), 695–713.
- Huang, H., Thorne Jr, D.T., Schaap, M.G. & Sukop, M.C., 2007. Proposed approximation for contact angles in Shan-and-Chen-type multicomponent multiphase Lattice Boltzmann models, *Phys. Rev. E*, **76**(6), 066701, doi:10.1103/PhysRevE.76.066701.
- Ishido, T. & Mizutani, H., 1981. Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock water systems and its applications to geophysics, *J. geophys. Res.*, **86**, 1763–1775.
- Jackson, M.D., 2008. Characterization of multiphase electrokinetic coupling using a bundle of capillary tubes model, *J. geophys. Res.*, **113**, B04201, doi:10.1029/2007JB005490.
- Jackson, M.D., 2010. Multiphase electrokinetic coupling: Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model, *J. geophys. Res.*, **115**, B07206, doi:10.1029/2009JB007092.
- Jougnot, D., Linde, N., Revil, A. & Doussan, C., 2012. Derivation of soil-specific streaming potential electrical parameters from hydrodynamic characteristics of partially saturated soils, *Vadose Zone J.*, **11**(1), 272–276.
- Jougnot, D., Linde, N., Haarder, E.B. & Looms, M.C., 2015. Monitoring of saline tracer movement with vertically distributed self-potential measurements at the HOBE agricultural test site, Voulund, Denmark, *J. Hydrol.*, **521**, 314–327.
- Jouniaux, L. & Ishido, T., 2012. Electrokinetics in Earth sciences: a tutorial, *Int. J. Geophysics*, **2012**, doi:10.1155/2012/286107.
- Jouniaux, L., Pozzi, J.-P., Berthier, J. & Massé, P., 1999. Detection of fluid flow variations at the Nankai trough by electric and magnetic measurements in boreholes or at the seafloor, *J. geophys. Res.*, **104**, 29 293–29 309.
- Kallay, N., Cop, A., Chibowski, E. & Holysz, L., 2003. Reversible charging of the ice–water interface. II. Estimation of equilibrium parameters, *J. Colloid Interface Sci.*, **259**, 89–96.
- Kirby, B.J. & Hasselbrink, E.F., 2004. Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations, *Electrophoresis*, **25**(2), 187–202.
- Kulesa, B., Hubbard, B. & Brown, G.H., 2003. Cross-coupled flow modeling of coincident streaming and electrochemical potentials and application to subglacial self-potential data, *J. geophys. Res.*, **108**(B8), doi:10.1029/2001JB001167.
- Kulesa, B., Murray, T. & Rippin, D., 2006. Active seismoelectric exploration of glaciers, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L07503, doi:10.1029/2006GL025758.
- Leroy, P., Jougnot, D., Revil, A., Lassin, A. & Azaroual, M., 2012. A double layer model of the gas bubble/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **388**(1), 243–256.
- Linde, N., Jougnot, D., Revil, A., Matthai, S.K., Renard, D. & Doussan, C., 2007. Streaming current generation in two-phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L03306, doi:10.1029/2006GL028878.
- Lorne, B., Perrier, F. & Avouac, J.-P., 1999a. Streaming potential measurements. 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples, *J. geophys. Res.*, **104**(B8), 17 857–17 877.
- Lorne, B., Perrier, F. & Avouac, J.-P., 1999b. Streaming potential measurements. 2. Relationship between electrical and hydraulic flow patterns from rocks samples during deformations, *J. geophys. Res.*, **104**(B8), 17 879–17 896.
- Maineult, A., Jouniaux, L. & Bernabé, Y., 2006. Influence of the mineralogical composition on the self-potential response to advection of KCl concentration fronts through sand, *Geophys. Res. Lett.*, **33**(24).
- Maineult, A., Strobach, E. & Renner, J., 2008. Self-potential signals induced by periodic pumping, *J. geophys. Res.*, **113**, B01203, doi:10.1029/2007JB005193.
- Malama, B., 2014. Theory of transient streaming potentials in coupled unconfined aquifer-unsaturated zone flow to a well, *Water Resour. Res.*, **50**(4), 2921–2945.
- Martys, N.S. & Chen, H., 1996. Simulation of multicomponent fluids in complex three-dimensional geometries by the Lattice Boltzmann method, *Phys. Rev. E*, **53**(1), 743, doi:10.1103/PhysRevE.53.743.
- Mauri, G., Williams-Jones, G. & Saracco, G., 2010. Depth determinations of shallow hydrothermal system by self-potential and multi-scale wavelet tomography, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **191**, 233–244.
- Minsley, B.J., Sogade, J. & Morgan, F.D., 2007. Three-dimensional self-potential inversion for subsurface DNAPL contaminant detection at the Savannah River Site, South Carolina, *Water Resour. Res.*, **43**, doi:10.1029/2005WR003996.
- Misztal, M.K., Hernandez-Garcia, A., Matin, R., Sørensen, H.O. & Mathiesen, J., 2015. Detailed analysis of the Lattice Boltzmann method on unstructured grids, *J. Comput. Phys.*, **297**, 316–339.
- Naudet, V., Revil, A., Rizzo, E., Bottero, J.-Y. & Bégassat, P., 2004. Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectrical investigations, *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.*, **8**(1), 8–22.
- Parmigiani, A., Huber, C., Bachmann, O. & Chopard, B., 2011. Pore-scale mass and reactant transport in multiphase porous media flows, *J. Fluid Mech.*, **686**, 40–76.
- Perrier, F. & Morat, P., 2000. Characterization of electrical daily variations induced by capillary flow in the non-saturated zone, *Pure appl. Geophys.*, **157**, 785–810.
- Perrier, F., Trique, M., Lorne, B., Avouac, J.-P., Hautot, S. & Tarits, P., 1998. Electric potential variations associated with lake variations, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 1955–1958.
- Porter, M.L., Schaap, M.G. & Wildenschild, D., 2009. Lattice-Boltzmann simulations of the capillary pressure–saturation–interfacial area relationship for porous media, *Adv. Water Resour.*, **32**(11), 1632–1640.
- Pride, S., 1994. Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **50**, 15 678–15 695.
- Pride, S.R., Flekkøy, E.G. & Aursjø, O., 2008. Seismic stimulation for enhanced oil recovery, *Geophysics*, **73**(5), O23–O35.
- Qian, D., McLaughlin, J., Sankaranarayanan, K., Sundaresan, S. & Kontomaris, K., 2006. Simulation of bubble breakup dynamics in homogeneous turbulence, *Chem. Eng. Commun.*, **193**(8), 1038–1063.
- Revil, A. & Cerepi, A., 2004. Streaming potentials in two-phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, **31**(11), doi:10.1029/2004GL020140.
- Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthai, S. & Finsterle, S., 2007. Electrokinetic coupling in unsaturated porous media, *J. Colloid Interface Sci.*, **313**, 315–327.
- Rizzo, E., Suski, B., Revil, A., Straface, S. & Troisi, S., 2004. Self-potential signals associated with pumping tests experiments, *J. geophys. Res.*, **109**(B10), doi:10.1029/2004JB003049.
- Sailhac, P., Darnet, M. & Marquis, G., 2004. Electrical streaming potential measured at the ground surface, *Vadose Zone J.*, **3**(4), 1200–1206.
- Saunders, J., Jackson, M. & Pain, C., 2006. A new numerical model of electrokinetic potential response during hydrocarbon recovery, *Geophys. Res. Lett.*, **33**(15), doi:10.1029/2006GL026835.
- Shan, X. & Chen, H., 1993. Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components, *Phys. Rev. E*, **47**(3), 1815, doi:10.1103/PhysRevE.47.1815.
- Sherwood, J., 2007. Streaming potential generated by two-phase flow in a capillary, *Phys. Fluids*, **19**(5), 053101, doi:10.1063/1.2717847.

- Sherwood, J., Xie, Y., van den Berg, A. & Eijkel, J., 2013. Theoretical aspects of electrical power generation from two-phase flow streaming potentials, *Microfluidics Nanofluidics*, **15**(3), 347–359.
- Straface, S. & De Biase, M., 2013. Estimation of longitudinal dispersivity in a porous medium using self-potential signals, *J. Hydrol.*, **505**, 163–171.
- Straface, S., Rizzo, E. & Chidichimo, F., 2010. Estimation of hydraulic conductivity and water table map in a large-scale laboratory model by means of the self-potential method, *J. geophys. Res.*, **115**(B6), doi:10.1029/2009JB007053.
- Sukop, M.C. & Thorne Jr, D.T., 2006. *Lattice Boltzmann Modeling Lattice Boltzmann Modeling: An Introduction for Geoscientists and Engineers*, Springer.
- Swift, M.R., Osborn, W. & Yeomans, J., 1995. Lattice Boltzmann simulation of nonideal fluids, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(5), 830, doi:10.1103/PhysRevLett.75.830.
- Swift, M.R., Orlandini, E., Osborn, W. & Yeomans, J., 1996. Lattice Boltzmann simulations of liquid-gas and binary fluid systems, *Phys. Rev. E*, **54**(5), 5041, doi:10.1103/PhysRevE.54.5041.
- Takahashi, M., 2005. ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface, *J. Phys. Chem. B*, **109**(46), 21 858–21 864.
- Thony, J.-L., Morat, P., Vachaud, G. & Le Mouél, J.-L., 1997. Field characterization of the relationship between electrical potential gradients and soil water flux, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **325**(5), 317–321.
- Van der Graaf, S., Nisisako, T., Schroen, C., Van Der Sman, R. & Boom, R., 2006. Lattice Boltzmann simulations of droplet formation in a t-shaped microchannel, *Langmuir*, **22**(9), 4144–4152.
- Vinogradov, J. & Jackson, M., 2011. Multiphase streaming potential in sandstones saturated with gas/brine and oil/brine during drainage and imbibition, *Geophys. Res. Lett.*, **38**, L01301, doi:10.1029/2010GL045726.
- Warden, S., Garambois, S., Jouniaux, L., Brito, D., Sailhac, P. & Bordes, C., 2013. Seismoelectric wave propagation numerical modeling in partially saturated materials, *Geophys. J. Int.*, **194**, 1498–1513.
- Watanabe, T. & Katagishi, Y., 2006. Deviation of linear relation between streaming potential and pore fluid pressure difference in granular material at relatively high Reynolds numbers, *Earth, Planets Space*, **58**(8), 1045–1051.
- Wolf-Gladrow, D.A., 2005. *Lattice Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models - An Introduction*, Springer.
- Wurmstich, B. & Morgan, F., 1994. Modeling of streaming potential responses caused by oil well pumping, *Geophysics*, **59**, 46–56.
- Xie, Y., Sherwood, J., Shui, L., van den Berg, A. & Eijkel, J., 2010. Massive enhancement of streaming potential power by application of two-phase flow, in *Proceedings Power MEMS*, Leuven, pp. 127–130.
- Yang, J. & Boek, E.S., 2013. A comparison study of multi-component Lattice Boltzmann models for flow in porous media applications, *Comput. Math. Appl.*, **65**(6), 882–890.
- Yang, C., Dabros, T., Li, D., Czarnecki, J. & Masliyah, J.H., 2001a. Measurement of the zeta potential of gas bubbles in aqueous solutions by microelectrophoresis method, *J. Colloid Interface Sci.*, **243**(1), 128–135.
- Yang, Z., Dinh, T.-N., Nourgaliev, R. & Sehgal, B., 2001b. Numerical investigation of bubble growth and detachment by the Lattice-Boltzmann method, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **44**(1), 195–206.
- Zhang, J. & Kwok, D.Y., 2005. A 2D Lattice Boltzmann study on electrohydrodynamic drop deformation with the leaky dielectric theory, *J. Comput. Phys.*, **206**(1), 150–161.
- Zheng, L., Lee, T., Guo, Z. & Rumschitzki, D., 2014. Shrinkage of bubbles and drops in the Lattice Boltzmann equation method for nonideal gases, *Phys. Rev. E*, **89**(3), 033302, doi:10.1103/PhysRevE.89.033302.
- Zyserman, F., Jouniaux, L., Warden, S. & Garambois, S., 2015. Borehole seismoelectric logging using a shear-wave source: possible application to CO₂ disposal?, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **33**, 82–102.

APPENDIX

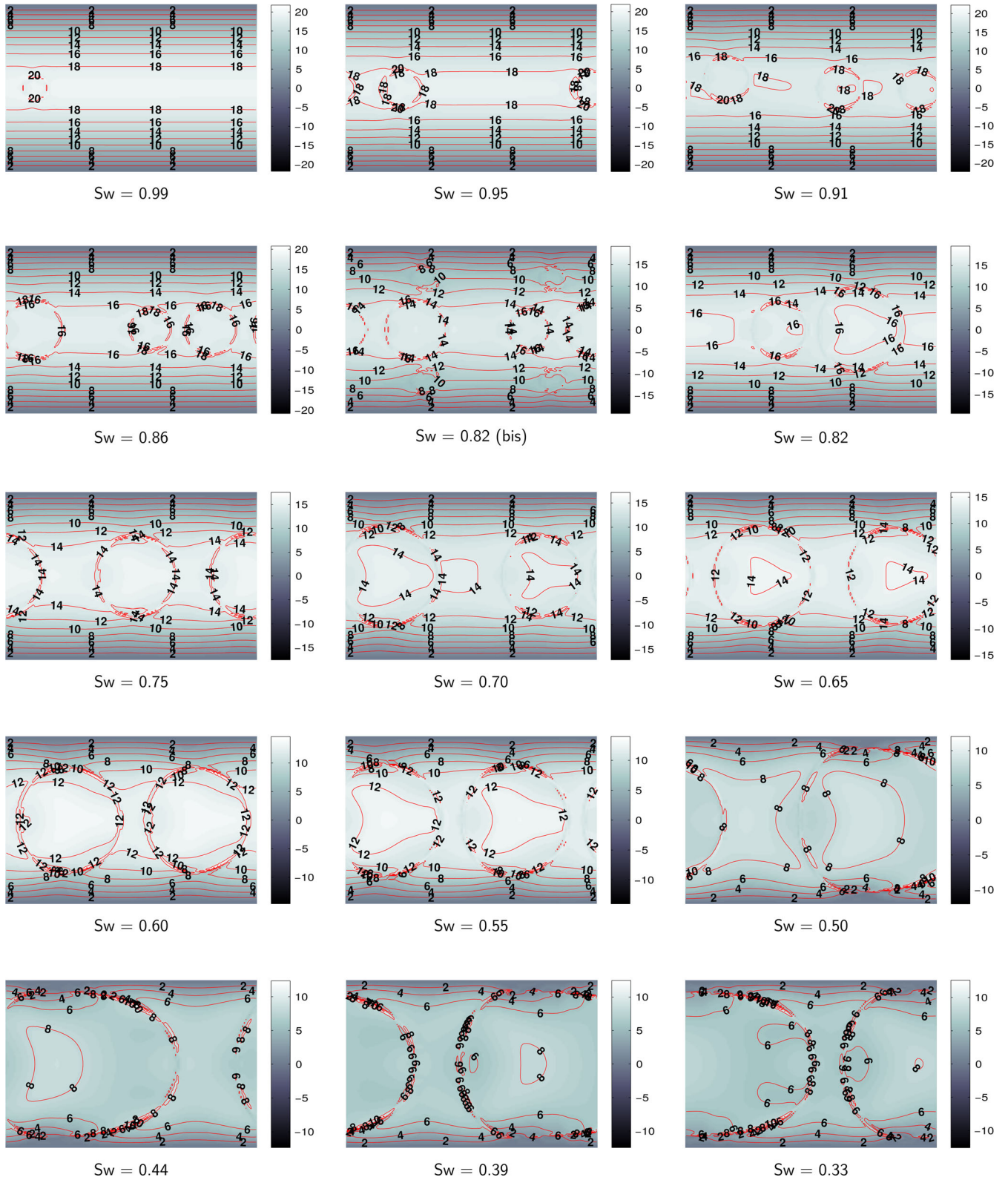
Figure A1. Contour line plots (m s^{-1}) of the velocity fields corresponding to the bubbles shown in Fig. 7.

Table A1. Notation.

Symbol	Description	Unit
<i>Physical variables</i>		
C_{EK}	Electrokinetic coefficient	$V Pa^{-1}$
C_i	Local concentration of species i	ions m^{-3}
C_i^∞	Concentration of species i in the middle of the channel or out of the sample	ions m^{-3}
χ	Local coordinate measuring the distance to the rock surface	m
d	Debye length	m
δV	Macroscopic potential difference	V
δP	Macroscopic pressure difference	Pa
E	Local electrical field	$V m^{-1}$
ε_r	Fluid relative permittivity	-
η	Fluid dynamic viscosity	Pa s
k	Rock permeability	m^2
l	Flow characteristic length	m
L	Capillary length	m
μ	Fluid volumetric mass	kg m^{-3}
n	Saturation exponent in Archie's law	-
ν	Fluid kinetic viscosity	$m^2 s^{-1}$
ψ	Local electrical potential	V
Q_e	Electrical charge density	C m^{-3}
R	Capillary radius	m
Re	Reynold's number	-
S_w	Water saturation	-
σ_r	Rock electrical conductivity	S m^{-1}
σ_f	Fluid electrical conductivity	S m^{-1}
T	Temperature	K
θ	Contact angle	°
v	Local velocity	$m s^{-1}$
U	Flow characteristic velocity	$m s^{-1}$
z_i	Valence of species i	-
ζ_M	Potential of the fluid-rock interface	V
ζ_I	Potential of the fluid-fluid interface	V
<i>Modelling variables</i>		
c	Lattice velocity	$m s^{-1}$
dx	Lattice space step	m
dt	Lattice time step	s
D	Artificial diffusion coefficient	$m^2 s^{-1}$
f_i^λ	Local particle distribution function of phase λ in direction i for the velocity calculation	mu $lu^{-2} H^{-1}$
F_λ	Interaction force term exercised on component λ	mu $lu^{-1} H^{-1} ts^{-2}$
F_λ^{ads}	Fluid-solid interaction term in F_λ	mu $lu^{-1} H^{-1} ts^{-2}$
F_λ^{coh}	Fluid-fluid interaction term in F_λ	mu $lu^{-1} H^{-1} ts^{-2}$
G^{ads}	Parameter allowing to tune the contact angle	ts^{-1}
G^{coh}	Parameter controlling the magnitude of the surface tension	$lu^2 H mu^{-1} ts^{-1}$
γ	Surface tension	mu $lu H^{-1} ts^{-2}$
h_i	Local particle distribution function in direction i for the potential calculation	V
ν^{ad}	Adimensional kinematic viscosity	$lu^2 ts^{-1}$
p^{ad}	Local adimensional fluid pressure	mu $H^{-1} ts^{-2}$
r_B	Bubble radius at equilibrium	lu
ρ	Local total density	mu $lu^{-2} H^{-1}$
ρ_0	Initial total density	mu $lu^{-2} H^{-1}$
ρ_λ	Local density of component λ	mu $lu^{-2} H^{-1}$
ρ_e	Local electrical charge density	C m^{-3}
τ_λ	Relaxation time of component λ	ts
u_λ	Local velocity of component λ	lu ts^{-1}
u_λ^{eq}	Local velocity used in the equilibrium distribution	lu ts^{-1}
u'	Local composite velocity of the mixture	lu ts^{-1}
u	Local total velocity	lu ts^{-1}
s_i	Flag variable of the lattice site i	-
w_i	Weights of the equilibrium distribution	-
<i>Physical constants</i>		
e	Fundamental charge	C
ε_0	Vacuum permittivity	F m^{-1}
k_B	Boltzmann constant	J K $^{-1}$

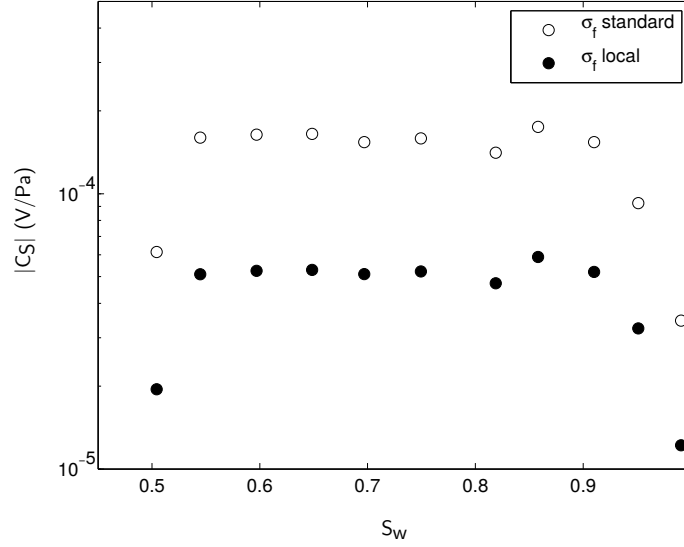


FIGURE 4.8 – Coefficient C_S calculé avec $\zeta_I = -80$ mV. Comparaison entre une conductivité standard et une conductivité locale.

Figure complémentaire

On a vu au chapitre 2 que la conductivité locale fait diminuer la valeur de C_S . Dans le cas biphasique, la densité de charge électrique augmentant avec la quantité d'air, on peut se demander si l'effet de conductivité locale tendrait à augmenter avec la saturation en air. Une telle augmentation renforcerait le caractère non monotone de la courbe.

La figure 4.8 compare les coefficients C_S calculés avec une conductivité locale et une conductivité standard avec un ζ_I de -80 mV. Pour une telle valeur, on sait que la conductivité locale a un impact non négligeable. On observe ainsi un écart significatif entre les deux types de calcul, mais cet écart demeure constant, avec une différence relative de 70% par rapport au calcul local pour toutes les valeurs de S_w . La conductivité locale ne fait donc pas partie des ingrédients qui contribuent au comportement non monotone de C_S avec la saturation.

4.5 Conclusions

Cette étude a permis de mettre en évidence que la densité de charge électrique associée aux interfaces air/eau, loin d'être négligeable, est une composante clé du phénomène d'électrofiltration en conditions non saturées. Cet élément est mis en lumière par trois observations. D'une part, on constate que la solution C_S^w représente la moitié de la solution C_S^{all} . Le fait de retirer les sites de la phase air revient à retirer la moitié du profil de potentiel électrique le long de l'interface. Si le champ associé à l'interface eau/roche n'était pas négligeable, le rapport C_S^{all}/C_S^w serait inférieur à 2. D'autre part, on constate que la solution simplifiée, qui suppose que la contribution de l'interface eau/roche est négligeable, est en très bon accord avec la solution non simplifiée, ce qui valide l'hypothèse. Enfin, en testant plusieurs valeurs de ζ_M pour une valeur ζ_I fixée, on constate que le coefficient C_S ne change pas beaucoup. En modifiant ζ_I à ζ_M fixé, on observe au contraire de grandes variations.

Pour les mêmes configurations hydrodynamiques, le coefficient calculé avec un potentiel ζ_I de -20 mV est comparé au coefficient calculé avec un potentiel ζ_I nul (figure 8c de l'article). Alors qu'avec un ζ_I nul le coefficient C_S diminue légèrement, le calcul avec $\zeta_I = -20$ mV se traduit par une forte augmentation par rapport au cas saturé. Il est à noter que cette valeur de -20 mV est plutôt une valeur minimale de ζ_I à 10^{-3} mol/L, des études montrant que ce ζ_I peut atteindre les -40 mV à cette concentration (voir section 1.2.3). D'après la solution simplifiée de C_S , une telle valeur générerait le double de l'amplitude atteinte avec -20 mV.

Cette augmentation suit une attitude non monotone, fruit de la combinaison de la diminution globale de la vitesse et de l'augmentation de la densité de charge électrique quand la saturation S_w diminue. La diminution de la vitesse est à rapprocher de la diminution de la perméabilité relative, déjà prise en compte par la plupart des modèles. Considérant un ζ_I non nul, l'augmentation de la densité de charge électrique va de pair avec l'augmentation de la quantité d'interface quand la saturation en air augmente.

Lorsque les interfaces eau/air sont en mouvement, l'augmentation du coefficient C_S est plus importante, car la vitesse qui multiplie la densité de charge au niveau des interfaces est plus forte. Il existe ainsi un lien direct entre la localisation des interfaces dans le champ de vitesse et l'amplitude de la réponse. Lorsque les bulles sont piégées, elles se situent dans des coins où la vitesse est faible ; lorsqu'elles sont emportées par l'écoulement, elles sont localisées plus près du centre du chenal, où la vitesse est plus grande, ce qui se traduit par un C_S plus fort. On peut donc distinguer deux régimes, un régime de bulles dynamiques, et un régime de bulles au repos.

Si on modifie la valeur du gradient de pression de façon à moduler la vitesse de l'écoulement, on n'observe pas de variation du coefficient C_S . L'augmentation de la différence de potentiel est proportionnelle à l'augmentation du gradient de pression, qui se retrouve au dénominateur de C_S (voir Eq. 1.18). Le gradient de pression en tant que tel n'a pas d'impact sur la valeur de C_S . Néanmoins, si les bulles sont piégées et que le gradient de pression génère un décrochage de ces bulles, c'est à dire le passage d'un régime à l'autre, on observera une discontinuité. Le gradient de pression peut donc influencer la valeur de C_S , à travers la dynamique de la phase gazeuse.

Ces constatations sont utiles pour expliquer les enregistrements expérimentaux de Allègre et al. (2010) représentés en figure 1.9, où est tracé le coefficient de couplage relatif, défini comme le rapport du coefficient C_S à saturation partielle sur le coefficient C_S à saturation totale. Chaque courbe correspond à un dipôle sur la colonne de sable, et plus le dipôle est bas, plus l'amplitude de la réponse est forte. Les différences de pression enregistrées étant plus hautes au sommet qu'en bas de la colonne, il est possible que les bulles soient dans des configurations différentes selon leur localisation. Ceci expliquerait pourquoi l'amplitude du coefficient C_S varie avec la hauteur du dipôle, et pourquoi cette amplitude n'est pas la même d'une expérience à l'autre. Des mesures expérimentales du suivi optique de la configuration des bulles restent néanmoins nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette étude, la modélisation comparée aux données expérimentales a permis d'isoler les mécanismes guidant le transport multiphasique et les phénomènes électrocinétiques en milieux poreux. Ces modèles visent à mieux comprendre la physique de la petite échelle, dans le but d'affiner les paramètres d'entrée des modèles macroscopiques.

En conditions monophasiques, l'algorithme Lattice Boltzmann a permis de tester les différentes hypothèses sur lesquelles repose l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski. En particulier, il a permis d'étudier l'influence des variations locales des grandeurs physiques en jeu. Ces variations locales ont un impact important sur la conductivité de l'électrolyte. A proximité de la paroi, là où le potentiel électrique est non nul et où a lieu le couplage électrocinétique, la valeur de la conductivité est d'autant plus forte que le potentiel ζ de l'interface fluide/roche est fort, ce qui induit un biais dans la valeur de potentiel ζ déduite des mesures par électrofiltration. C'est le même mécanisme qui est en jeu lorsque l'on s'intéresse au potentiel ζ des espèces polyvalentes. Plus la valence du cation est forte, plus la conductivité en approchant de la paroi sera forte, ce qui produira un ζ apparent plus faible que le ζ réel des espèces polyvalentes. Cette information peut être intéressante lorsqu'on cherche à étudier le potentiel ζ d'un minéral particulier. Il ne faut pas utiliser d'espèce polyvalente, ou alors préciser qu'il s'agit de la valeur de ζ par rapport à tel cation. Dans les milieux naturels, il est très fréquent que les roches contiennent une certaine fraction de minéraux secondaires, conduisant à un relargage d'espèces polyvalentes, qui peuvent faire augmenter la conductivité locale, et donc produire une réponse électrique plus faible que les mesures réalisées en laboratoire sur roches ultra-propres.

A forte salinité, le modèle illustre la nécessité de tenir compte des variations de permittivité et viscosité avec la concentration. Cet élément est utile pour les applications en milieux côtiers (aquifères salins), même s'il faut garder à l'esprit que le coefficient C_S est faible dans cette gamme de conductivité, et que le signal peut descendre en dessous du bruit de fond (Saunders et al., 2008). A faible salinité, le relargage d'espèces chimiques autres que Na^+ et Cl^- peut être responsable de l'augmentation du coefficient C_S .

Cette étude permet également d'aborder l'influence de la structure de la roche. La comparaison des données sur sables et grès aux données sur grains de quartz tend à confirmer que l'influence de la tortuosité sur le ζ vu par l'écoulement est significative. Les données de Lorne et al. (1999b) qui ont permis de formuler cette hypothèse, ne permettent pas de mettre en évidence un lien entre la valeur de C_S et la perméabilité, bien que ces mesures s'étendent sur trois ordres de grandeur de perméabilité. Il pourrait être intéressant de réaliser une étude sur une plus grande gamme de perméabilité, et en particulier sur les roches volcaniques qui montrent des structures très variables.

En conditions multiphasiques, la modélisation des mécanismes de déplacement à l'échelle du pore a permis de mettre en évidence l'impact des conditions aux frontières dans la mesure des lois P-S. Le modèle, appuyé par les observations expérimentales, montre que les courbures localisées près de la saturation nulle et de la saturation irréductible sont le résultat des conditions d'entrées et de sortie du volume utilisé pour la calibration. Dans les milieux réels, la propagation de l'interface eau/air se déroule à une pression capillaire constante, déterminée par la connectivité de la roche. En hydrologie, les lois P-S sont des relations très employées, qui permettent notamment de déduire les lois de perméabilité relative, utilisées dans certains modèles prédisant l'évolution de C_S en conditions non saturées. Les principales perspectives d'amélioration du modèle de percolation sont le passage en trois dimensions, l'inclusion du corner flow et l'inclusion de la gravité.

La modélisation du coefficient C_S en conditions non saturées montre la nécessité de prendre en considération le potentiel de l'interface eau/air. Le potentiel de cette interface est important d'une part parce qu'il donne lieu à une densité de charge électrique multipliée par une vitesse plus grande que dans le cas eau/roche, du fait de la condition de continuité de la vitesse, qui est non-nulle dans la bulle d'air. D'autre part, cette interface augmente lorsque la saturation en air diminue, au moins dans la première partie du drainage. Ces deux éléments produisent une augmentation de C_S par rapport à l'état de saturation totale. Parallèlement, la présence d'air produit un ralentissement de la vitesse de l'électrolyte. Ces deux facteurs combinés donnent lieu à un comportement non linéaire du coefficient C_S en conditions non saturées. Le gradient de pression n'a pas d'impact, sauf lorsqu'il génère un changement de mobilité des interfaces. Cette composante dynamique peut expliquer pourquoi les signaux électriques sont variables lorsqu'ils sont produits par des conditions hydrodynamiques différentes. Une validation expérimentale reste néanmoins nécessaire pour confirmer la corrélation entre la dynamique des interfaces et la réponse électrique globale. La valeur absolue du coefficient C_S est augmentée par la présence des interfaces fluide/gaz, ce qui doit produire une augmentation des signaux électriques mesurés sur le terrain à saturation partielle, par rapport à des mesures effectuées à saturation totale. Les interfaces fluide/gaz sont présentes dans de nombreux contextes géophysiques, dans les zones polluées, les zones d'exploration, ou encore les zones hydrothermales.

Bibliographie

- Ahmad, M. U. (1964). A laboratory study of streaming potentials. *Geophysical Prospecting*, 12(1) :49–64.
- Ahrenholz, B., Tölke, J., Lehmann, P., Peters, A., Kaestner, A., Krafczyk, M., and Durner, W. (2008). Prediction of capillary hysteresis in a porous material using lattice-Boltzmann methods and comparison to experimental data and a morphological pore network model. *Advances in Water Resources*, 31(9) :1151–1173.
- Alkafeef, S. and Alajmi, A. (2006). Streaming potentials and conductivities of reservoir rock cores in aqueous and non-aqueous liquids. *Colloids and Surfaces A : Physicochem Eng. Aspects*, 289 :141–148.
- Allègre, V., Jouniaux, L., Lehmann, F., and Sailhac, P. (2010). Streaming Potential dependence on water-content in fontainebleau sand. *Geophys. J. Int.*, 182 :1248–1266.
- Allègre, V., Jouniaux, L., Lehmann, F., and Sailhac, P. (2011). Reply to the comment by A. Revil and N. Linde on : "Streaming potential dependence on water-content in fontainebleau sand" by Allègre et al. *Geophys. J. Int.*, 186 :115–117.
- Allègre, V., Jouniaux, L., Lehmann, F., Sailhac, P., and Toussaint, R. (2015). Influence of water pressure dynamics and fluid flow on the streaming-potential response for unsaturated conditions. *Geophysical Prospecting*, 63 :694–712.
- Aursjø, O., Løvoll, G., Knudsen, H. A., Flekkøy, E. G., and Måløy, K. J. (2011). A direct comparison between a slow pore scale drainage experiment and a 2D lattice Boltzmann simulation. *Transport in porous media*, 86(1) :125–134.
- Bao, J. and Schaefer, L. (2013). Lattice Boltzmann equation model for multi-component multiphase flow with high density ratios. *Applied Mathematical Modelling*, 37(4) :1860–1871.
- Bigalke, J. and Grabner, E. W. (1997). The geobattery model : a contribution to large scale electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 42(23) :3443–3452.
- Boleve, A., Crespy, A., Revil, A., Janod, F., and Mattiuzzo, J. L. (2007). Streaming potentials of granular media : Influence of the Dukhin and Reynolds numbers. *J. Geophys. Res.*, 112 :B08204.
- Brooks, R. H. and Corey, A. T. (1964). Hydraulic properties of porous media and their relation to drainage design. *Transactions of the ASAE*, 7(1) :26–0028.

- Carsel, R. F. and Parrish, R. S. (1988). Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics. *Water Resources Research*, 24(5) :755–769.
- Chai, Z. and Shi, B. (2008). A novel lattice Boltzmann model for the Poisson equation. *Applied Mathematical Modelling*, 32 :2050–2058.
- Chen, S. and Doolen, G. D. (1998). Lattice Boltzmann method for fluid flows. *Annual review of fluid mechanics*, 30(1) :329–364.
- Chidichimo, F., De Biase, M., Rizzo, E., Masi, S., and Straface, S. (2015). Hydrodynamic parameters estimation from self-potential data in a controlled full scale site. *Journal of Hydrology*, 522 :572–581.
- Chin, J., Boek, E. S., and Coveney, P. V. (2002). Lattice Boltzmann simulation of the flow of binary immiscible fluids with different viscosities using the Shan-Chen microscopic interaction model. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 360(1792) :547–558.
- Connington, K. and Lee, T. (2012). A review of spurious currents in the lattice Boltzmann method for multiphase flows. *Journal of mechanical science and technology*, 26(12) :3857–3863.
- Corwin, R. and Hoover, D. (1979). The self-potential method in geothermal exploration. *Geophysics*, 44 :226–245.
- Corwin, R. F. and Morrison, H. F. (1977). Self potential variations preceding earthquakes in central california. *Geophys. Res. Lett.*, 4(4) :171–174.
- Creux, P., Lachaise, J., Graciaa, A., and Beattle, J. (2007). Specific cation effects at the hydroxide-charged air/water interface. *J. Phys. Chem. C*, 111 :3753–3755.
- Darcy, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application...* Victor Dalmont.
- Darnet, M., Maineult, A., and Marquis, G. (2004). On the origins of self-potential (sp) anomalies induced by water injections into geothermal reservoirs. *Geophys. Res. Lett.*, 31 :L19609.
- Darnet, M. and Marquis, G. (2004). Modelling streaming potential (SP) signals induced by water movement in the vadose zone. *J. Hydrol.*, 285 :114–124.
- Davis, J. A., James, R. O., and Leckie, J. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 63 :480–499.
- De Groot, S. R. and Mazur, P. (1962). *Non-equilibrium thermodynamics*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- Doussan, C., Jouniaux, L., and Thony, J.-L. (2002). Variations of self-potential and unsaturated flow with time in sandy loam and clay loam soils. *J. Hydrol.*, 267 :173–185.
- Dullien, F. A. (2012). *Porous media : fluid transport and pore structure*. Academic press.

- Fiorentino, E.-A., Toussaint, R., and Jouniaux, L. (2016). Lattice Boltzmann modelling of streaming potentials : variations with salinity in monophasic conditions. *Geophysical Journal International*, 205(1) :648–664.
- Garambois, S. and Dietrich, M. (2002). Full waveform numerical simulations of seismoelectromagnetic wave conversions in fluid-saturated stratified porous media. *J. Geophys. Res.*, 107(B7) :ESE 5–1.
- Glover, P. and Déry, N. (2010). Streaming potential coupling coefficient of quartz glass bead packs : dependence on grain diameter, pore size, and pore throat radius. *Geophysics*, 75 :F225–F241.
- Glover, P. W. J., Walker, E., and Jackson, M. D. (2012). Streaming-potential coefficient of reservoir rock : a theoretical model. *Geophysical Journal International*, 77(2).
- Grunau, D., Chen, S., and Eggert, K. (1993). A lattice Boltzmann model for multiphase fluid flows. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics (1989-1993)*, 5(10) :2557–2562.
- Guichet, X., Jouniaux, L., and Catel, N. (2006). Modification of streaming potential by precipitation of calcite in a sand–water system : laboratory measurements in the pH range from 4 to 12. *Geophysical Journal International*, 166(1) :445–460.
- Guichet, X., Jouniaux, L., and Pozzi, J. P. (2003). Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions. *Journal of Geophysical Research*, 108(B3).
- Gunstensen, A. K., Rothman, D. H., Zaleski, S., and Zanetti, G. (1991). Lattice Boltzmann model of immiscible fluids. *Physical Review A*, 43(8) :4320.
- Guyon, E., Hulin, J.-P., Petit, L., and de Gennes, P. G. (2001). *Hydrodynamique physique*. EDP sciences Les Ulis.
- Halliday, I., Thompson, S., and Care, C. (1998). Macroscopic surface tension in a lattice Bhatnagar-Gross-Krook model of two immiscible fluids. *Physical review E*, 57(1) :514.
- Hou, S., Shan, X., Zou, Q., Doolen, G. D., and Soll, W. E. (1997). Evaluation of two lattice Boltzmann models for multiphase flows. *Journal of Computational Physics*, 138(2) :695–713.
- Huang, H., Thorne Jr, D. T., Schaap, M. G., and Sukop, M. C. (2007). Proposed approximation for contact angles in Shan-and-Chen-type multicomponent multiphase lattice Boltzmann models. *Physical Review E*, 76(6) :066701.
- Huang, H., Wang, L., and Lu, X.-Y. (2011). Evaluation of three lattice Boltzmann models for multiphase flows in porous media. *Computers & Mathematics with Applications*, 61(12) :3606–3617.
- Inamuro, T., Ogata, T., Tajima, S., and Konishi, N. (2004). A lattice Boltzmann method for incompressible two-phase flows with large density differences. *Journal of Computational Physics*, 198(2) :628–644.
- Ishido, T. and Mizutani, H. (1981). Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock water systems and its applications to geophysics. *J. Geophys. Res.*, 86 :1763–1775.

- Jaafar, M. Z., Vinogradov, J., and Jackson, M. D. (2009). Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with high salinity NaCl brine. *Geophysical Research Letters*, 36(21).
- Jackson, M. D. (2008). Characterization of multiphase electrokinetic coupling using a bundle of capillary tubes model. *J. Geophys. Res.*, 113 :B04201.
- Jackson, M. D. (2010). Multiphase electrokinetic coupling : Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model. *J. Geophys. Res.*, 115 :B07206.
- Jackson, M. D. and Leinov, E. (2012). On the validity of the “thin” and “thick” double-layer assumptions when calculating streaming currents in porous media. *International Journal of Geophysics*.
- Jougnot, D., Linde, N., Revil, A., and Doussan, C. (2012). Derivation of soil-specific streaming potential electrical parameters from hydrodynamic characteristics of partially saturated soils. *Vadose Zone J.*
- Jouniaux, L. and Ishido, T. (2012). Electrokinetics in Earth Sciences : a tutorial. *Int. J. Geophysics*, vol. 2012(Hindawi Publishing Corporation) :Article ID 286107.
- Jouniaux, L. and Pozzi, J.-P. (1995a). Permeability dependence of streaming potential in rocks for various fluid conductivity. *Geophys. Res. Lett.*, 22 :485–488.
- Jouniaux, L. and Pozzi, J.-P. (1995b). Streaming potential and permeability of saturated sandstones under triaxial stress : consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes. *J. Geophys. Res.*, 100 :10,197–10,209.
- Jouniaux, L. and Pozzi, J. P. (1997). Laboratory measurements anomalous 0.1–0.5 Hz streaming potential under geochemical changes : Implications for electrotelluric precursors to earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, 102(B7) :15335–15343.
- Kirby, B. J. and Hasselbrink, E. F. (2004). Zeta potential of microfluidic substrates : 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis*, 25(2) :187–202.
- Kulesa, B., Hubbard, B., and Brown, G. H. (2003). Cross-coupled flow modeling of coincident streaming and electrochemical potentials and application to subglacial self-potential data. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 108(B8).
- Kupershtokh, A. (2004). New method of incorporating a body force term into the lattice Boltzmann equation. In *Proc. 5th International EHD Workshop, University of Poitiers, Poitiers, France*, pages 241–246.
- Lee, T. and Fischer, P. F. (2006). Eliminating parasitic currents in the lattice Boltzmann equation method for nonideal gases. *Physical Review E*, 74(4) :046709.
- Leroy, P., Jougnot, D., Revil, A., Lassin, A., and Azaroual, M. (2012). A double layer model of the gas bubble/water interface. *Journal of colloid and interface science*, 388(1) :243–256.
- Levy, A., Andelman, D., and Orland, H. (2012). Dielectric constant of ionic solutions : A field-theory approach. *Physical Review Letters*, 108(22) :12.449–12.461.

- Li, S., Pengra, D., and Wong, P. (1995). Onsager's reciprocal relation and the hydraulic permeability of porous media. *Physical Review E*, 51(6) :5748–5751.
- Lide, D. R. (2005). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
- Ligier, Y. and Zanella, P. (1995). *Architecture et technologie des ordinateurs*. Dunod.
- Linde, N., Jougnot, D., Revil, A., Matthai, S. K., Renard, D., and Doussan, C. (2007). Streaming current generation in two-phase flow conditions. *Geophys. Res. Lett.*, 34 :L03306.
- Lishchuk, S., Care, C., and Halliday, I. (2003). Lattice Boltzmann algorithm for surface tension with greatly reduced microcurrents. *Physical review E*, 67(3) :036701.
- Lorne, B., Perrier, F., and Avouac, J.-P. (1999a). Streaming potential measurements. 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *J. Geophys. Res.*, 104(B8) :17,857–17,877.
- Lorne, B., Perrier, F., and Avouac, J.-P. (1999b). Streaming potential measurements. 2. Relationship between electrical and hydraulic flow patterns from rocks samples during deformations. *J. Geophys. Res.*, 104(B8) :17,879–17,896.
- Maineult, A., Bernabé, Y., and Ackerer, P. (2005). Detection of advected concentration and pH fronts from self-potential measurements. *J. Geophys. Res.*, 110 :B11205.
- Martys, N. S. and Chen, H. (1996). Simulation of multicomponent fluids in complex three-dimensional geometries by the lattice Boltzmann method. *Physical review E*, 53(1) :743.
- Minsley, B. J., Sogade, J., and Morgan, F. D. (2007). Three-dimensional self-potential inversion for subsurface DNAPL contaminant detection at the Savannah River Site, South Carolina. *Water Resour. Res.*, page W04429.
- Mizutani, H., Ishido, T., Yokokura, T., and Ohnishi, S. (1976). Electrokinetic phenomena associated with earthquakes. *Geophys. Res. Lett.*, 3 :365–368.
- Moore, J. R. and Glaser, S. D. (2007). Self-potential observations during hydraulic fracturing. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 112(B2).
- Morgan, F. D., Williams, E. R., and Madden, T. R. (1989). Streaming potential properties of westerly granite with applications. *Journal of Geophysical Research*, 94(B9) :12,449–12,461.
- Moura, M., Fiorentino, E.-A., Måløy, K. J., Schäfer, G., and Toussaint, R. (2015). Impact of sample geometry on the measurement of pressure-saturation curves : Experiments and simulations. *Water Resources Research*, 51(11) :8900–8926.
- Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water resources research*, 12(3) :513–522.
- Naudet, V., Revil, A., Bottero, J.-Y., and Bégassat, P. (2003). Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater. *Geophysical research letters*, 30(21).
- Nourbehecht, B. (1963). Irreversible thermodynamic effects in inhomogeneous media and their applications in certain geoelectric problems. *PhD-Thesis*, pages M.I.T., Cambridge.

- Ogilvy, A. A., Ayed, M. A., and Bogoslovsky, V. A. (1969). Geophysical studies of water leakages from reservoirs. *Geophysical Prospecting*, 17(1) :36–62.
- Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes :i. *Phys. Rev.*, 37 :405–426.
- Overbeek, J. T. G. (1952). Electrochemistry of the double layer. *Colloid Science, Irreversible Systems*, edited by H. R. Kruyt, Elsevier, 1 :115–193.
- Parmigiani, A. (2011). *Lattice Boltzmann calculations of reactive multiphase flows in porous media*. PhD thesis, University of Geneva.
- Pengra, D. B., Li, S. X., and Wong, P. Z. (1999). Determination of rock properties by low frequency AC electrokinetics. *Journal of Geophysical Research*, 104(B12) :29485–29508.
- Perrier, F. and Froidefond, T. (2003). Electrical conductivity and streaming potential coefficient in a moderately alkaline lava series. *Earth and Planetary Science Letters*, 210 :351–363.
- Perrier, F. and Morat, P. (2000). Characterization of electrical daily variations induced by capillary flow in the non-saturated zone. *Pure Appl. Geophys.*, 157 :785–810.
- Phillips, S. L., Ozbek, H., and Otto, R. J. (1978). Basic energy properties of electrolytic solutions database.
- Pozzi, J.-P. and Jouniaux, L. (1994). Electrical effects of fluid circulation in sediments and seismic prediction. *C.R. Acad. Sci. Paris, serie II*, 318(1) :73–77.
- Pride, S. (1994). Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media. *Physical Review B*, 50 :15678–15696.
- Pride, S. R. and Morgan, F. D. (1991). Electrokinetic dissipation induced by seismic waves. *Geophysics*, 56 :914–925.
- Rawls, W., Brakensiek, D., and Saxtonn, K. (1982). Estimation of soil water properties. *Transactions of the ASAE*, 25(5) :1316–1320.
- Revil, A. and Cerepi, A. (2004). Streaming potentials in two-phase flow conditions. *Geophys. Res. Lett.*, 31(11).
- Revil, A. and Glover, P. (1998). Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays. *Geophys. Res. Lett.*, 25(5) :691–694.
- Revil, A. and Glover, P. W. (1997). Theory of ionic-surface electrical conduction in porous media. *Phys. Rev. B : Condens. Matter*, 55(3) :1757–1773.
- Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthäi, S., and Finsterle, S. (2007). Electrokinetic coupling in unsaturated porous media. *J. Colloid Interface Sci.*, 313 :315–327.
- Revil, A., Pezard, P. A., and Glover, P. W. J. (1999a). Streaming potential in porous media 1. Theory of the zeta-potential. *Journal of Geophysical Research*, 104 :20,021–20,031.
- Revil, A., Schwaeger, H., Cathles, L., and Manhardt, P. (1999b). Streaming potential in porous media : 2. Theory and application to geothermal systems. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 104(B9) :20033–20048.

- Richards, L. A. (1931). Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Journal of Applied Physics*, 1(5) :318–333.
- Rizzo, E., Suski, B., Revil, A., Straface, S., and Troisi, S. (2004). Self-potential signals associated with pumping tests experiments. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 109(B10).
- Rothman, D. H. and Keller, J. M. (1988). Immiscible cellular-automaton fluids. *Journal of Statistical Physics*, 52(3-4) :1119–1127.
- Rothman, D. H. and Zaleski, S. (1997). *Lattice-Gas Cellular Automata*. Cambridge University Press.
- Ruffet, C., Guéguen, Y., and Darot, M. (1991). Complex conductivity and fractal microstructures. *Geophysics*, 56 :758–768.
- Rutgers, A. (1940). Streaming effects and surface conduction. streaming potentials and surface conductance. *Trans. Faraday Soc.*, 35 :69–80.
- Sailhac, P., Darnet, M., and Marquis, G. (2004). Electrical streaming potential measured at the ground surface. *Vadose Zone Journal*, 3(4) :1200–1206.
- Sato, M. and Mooney, H. M. (1960). The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials. *Geophysics*, 25(1) :226–249.
- Saunders, J. H., Jackson, M. D., and Pain, C. C. (2008). Fluid flow monitoring in oilfields using downhole measurements of electrokinetic potential. *Geophysics*, 73 :E165–E180.
- Sbragaglia, M., Benzi, R., Biferale, L., Succi, S., Sugiyama, K., and Toschi, F. (2007). Generalized lattice Boltzmann method with multirange pseudopotential. *Physical Review E*, 75(2) :026702.
- Sen, P. and Goode, P. (1992). Influence of temperature on electrical conductivity on shaly sands. *Geophysics*, 57 :89–96.
- Shan, X. (2006). Analysis and reduction of the spurious current in a class of multiphase lattice Boltzmann models. *Phys. Rev. E*, 73 :047701.
- Shan, X. and Chen, H. (1993). Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components. *Physical Review E*, 47 :1815–1819.
- Sherwood, J. (2007). Streaming potential generated by two-phase flow in a capillary. *Physics of Fluids (1994-present)*, 19(5) :053101.
- Sherwood, J., Xie, Y., van den Berg, A., and Eijkel, J. (2013). Theoretical aspects of electrical power generation from two-phase flow streaming potentials. *Microfluidics and nanofluidics*, 15(3) :347–359.
- Stauffer, D. and Aharony, A. (1994). *Introduction to percolation theory*. CRC press.
- Sukop, M. and Thorne Jr, D. (2006). Lattice Boltzmann Modeling.

- Swift, M. R., Orlandini, E., Osborn, W., and Yeomans, J. (1996). Lattice Boltzmann simulations of liquid-gas and binary fluid systems. *Physical Review E*, 54(5) :5041.
- Swift, M. R., Osborn, W., and Yeomans, J. (1995). Lattice Boltzmann simulation of nonideal fluids. *Physical Review Letters*, 75(5) :830.
- Takahashi, M. (2005). ζ potential of microbubbles in aqueous solutions : electrical properties of the gas-water interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(46) :21858–21864.
- Thompson, S., Care, C., et al. (1999). Mesoscopic hydrodynamics of diphasic lattice Bhatnagar Gross Krook fluid interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(9) :2183–2190.
- Thony, J.-L., Morat, P., Vachaud, G., and Le Mouél, J.-L. (1997). Field characterization of the relationship between electrical potential gradients and soil water flux. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 325(5) :317–321.
- Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil science society of America journal*, 44(5) :892–898.
- Vinogradov, J., Jaafar, M. Z., and Jackson, M. D. (2010). Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with natural and artificial brines at high salinity. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 115(B12).
- Vinogradov, J. and Jackson, M. (2011). Multiphase streaming potential in sandstones saturated with gas/brine and oil/brine during drainage and imbibition. *Geophys. Res. Lett.*, 38 :L01301.
- Walker, E., Glover, P. W. J., and Ruel, J. (2014). A transient method for measuring the DC streaming potential coefficient of porous and fractured rocks. *Journal of Geophysical Research*, 119(2) :957–970.
- Wang, J., Hu, H., Guan, W., and Li, H. (2015). Electrokinetic experimental study on saturated rock samples : zeta potential and surface conductance. *Geophysical Journal International*, 201(2) :869–877.
- Wang, M. and Kang, Q. (2010). Modeling electrokinetic flows in microchannels using coupled lattice Boltzmann methods. *Journal of Computational Physics*, 229 :728–744.
- Warden, S., Garambois, S., Sailhac, P., Jouniaux, L., and Bano, M. (2012). Curvelet-based seismoelectric data processing. *Geophysical Journal International*, 190(3) :1533–1550.
- Watanabe, T. and Katagishi, Y. (2006). Deviation of linear relation between streaming potential and pore fluid pressure difference in granular material at relatively high Reynolds numbers. *Earth, Planets and Space*, 58(8) :1045–1051.
- Waxman, M., Smits, L., et al. (1968). Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 8(02) :107–122.
- Wilkinson, D. and Willemsen, J. F. (1983). Invasion percolation : a new form of percolation theory. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 16(14) :3365.
- Wolf-Gladrow, D. A. (2005). *Lattice Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models - An Introduction*. Springer.

- Yang, C., Dabros, T., Li, D., Czarnecki, J., and Masliyah, J. (2001). Measurement of the zeta potential of gas bubbles in aqueous solutions by microelectrophoresis method. *J. Colloid Interface Sci.*, 243 :128–135.
- Yang, J. and Boek, E. S. (2013). A comparison study of multi-component lattice Boltzmann models for flow in porous media applications. *Computers & Mathematics with Applications*, 65(6) :882–890.
- Yuan, P. and Schaefer, L. (2006). Equations of state in a lattice Boltzmann model. *Physics of Fluids (1994-present)*, 18(4) :042101.
- Zheng, L., Lee, T., Guo, Z., and Rumschitzki, D. (2014). Shrinkage of bubbles and drops in the lattice Boltzmann equation method for nonideal gases. *Physical Review E*, 89(3) :033302.
- Zlotnicki, J., Boudon, G., Viodé, J., Delarue, J., Mille, A., and Bruere, F. (1998). Hydrothermal circulation beneath Mount Pelée inferred by self potential surveying. Structural and tectonic implications. *Journal of volcanology and geothermal research*, 84(1) :73–91.
- Zyserman, F., Jouniaux, L., Warden, S., and Garambois, S. (2015). Borehole seismoelectric logging using a shear-wave source :Possible application to CO₂ disposal? *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 33 :82–102.
- Zyserman, F. I., Gauzellino, P. M., and Santos, J. E. (2012). Numerical evidence of gas hydrate detection by means of electroseismics. *Journal of Applied Geophysics*, 86 :98–108.

Annexe A

Interpolation

Interpolation bilinéaire

Soit $\mathcal{M}^{NS}$ le réseau de pas dx^{NS} et de taille (n_x^{NS}, n_y^{NS}) sur lequel est calculée la vitesse ; soit $\mathcal{M}^P$ le réseau de pas dx^P et de taille (n_x^P, n_y^P) , servant à recueillir la vitesse interpolée. Chaque maille de la matrice $\mathcal{M}^{NS}$ englobe des points de la matrice $\mathcal{M}^P$. A chaque point de $\mathcal{M}^P$ sont associées les positions x_G , x_D , y_H et y_B des quatre coins formant la maille de la matrice $\mathcal{M}^{NS}$ qui l'entoure, relocalisées dans la matrice $\mathcal{M}^P$ en les multipliant par dx^{NS}/dx^P .

Si les quatre points constituant la maille sont des sites "fluide", on opère une interpolation bilinéaire standard des vitesses V_1 , V_2 , V_3 et V_4 des quatre coins de la maille $\mathcal{M}^{NS}$. Soit M un des points contenus dans cette maille, dont on veut déterminer la vitesse V_M . On définit ses distances par rapport aux quatre points de vitesse connue avec (figure A.1a) :

$$\begin{aligned} \Delta x_D &= \frac{x_D - x}{x_D - x_G} & \Delta x_G &= \frac{x - x_G}{x_D - x_G} \\ \Delta y_H &= \frac{y - y_H}{y_B - y_H} & \Delta y_B &= \frac{y_B - y}{y_B - y_H}. \end{aligned} \quad (A.1)$$

Ces distances permettent de faire une moyenne pondérée des quatre vitesses :

$$V_M = \Delta y_H V_M^B + \Delta y_B V_M^H \quad (A.2)$$

$$\begin{aligned} \text{avec } V_M^B &= \Delta x_R V_3 + \Delta x_G V_4 \\ \text{et } V_M^H &= \Delta x_R V_1 + \Delta x_G V_2. \end{aligned}$$

Si l'un des quatre points constituant la maille n'est pas un site "fluide", on opère les ajustements suivants :

- Figure A.1b : deux des points sont des sites rocheux. Les positions des zéros sont calculées en interpolant linéairement les vitesses les plus proches. Une fois les zéros calculés, les profils de vitesse sont prolongés sous les sites rocheux de façon à calculer des vitesses équivalentes V_1 et V_3 négatives, qui permettent d'opérer l'interpolation bilinéaire telle que décrite ci-dessus.
- Figure A.1c : un seul des points est un site rocheux. Deux zéros sont calculés en interpolant dans les directions des deux sites "fluide" les plus proches. On en déduit une vitesse V_1 en faisant la moyenne des vitesses équivalentes négatives obtenues pour chacune des directions. Muni de quatre valeurs de vitesse, on peut procéder à l'interpolation bilinéaire.

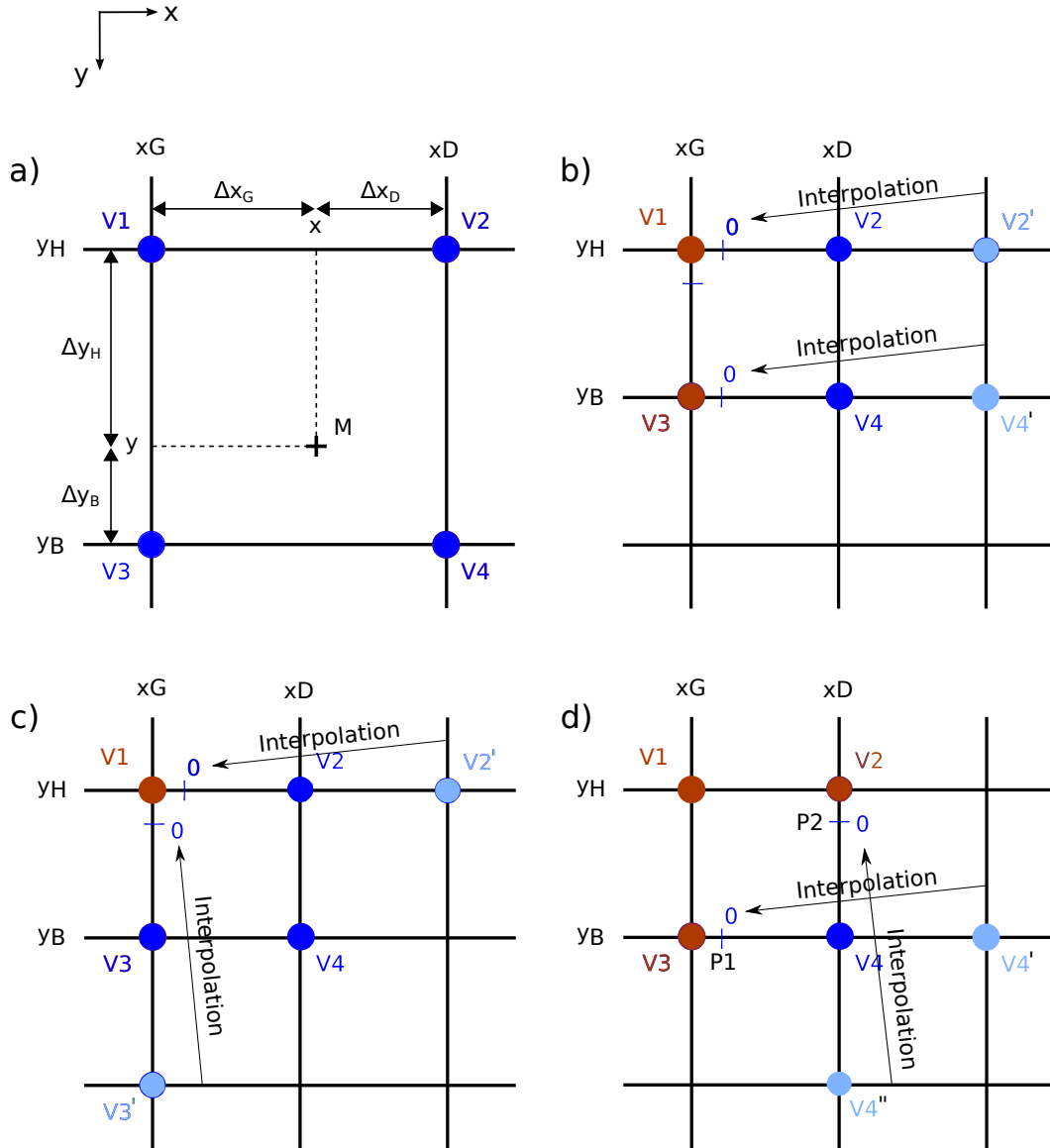


FIGURE A.1 – Interpolation bilinéaire : a) Schéma d'une maille de la matrice $\mathcal{M}^{NS}$. L'ensemble des points de la matrice $\mathcal{M}^P$ englobés par cette maille est interpolé à l'aide des vitesses des quatre coins de la maille (en bleu). b) Deux des quatre coins de la maille hydrique sont des sites rocheux (marron). c) Un seul des coins de la maille hydrique est un site rocheux. d) Trois des quatre coins de la maille hydrique sont des sites rocheux.

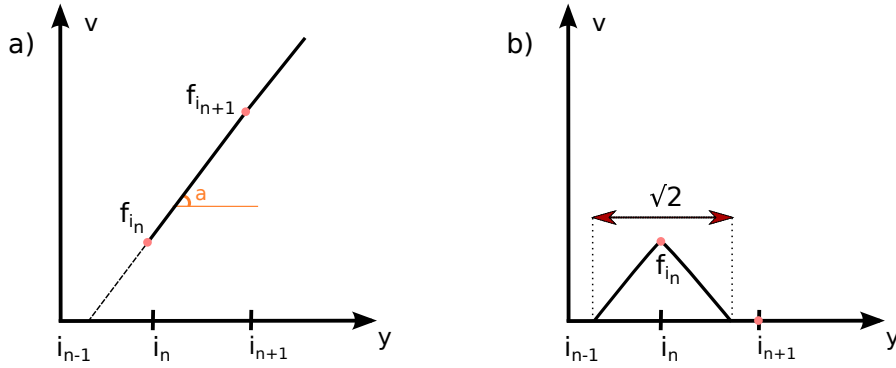


FIGURE A.2 – a) Interpolation linéaire. b) Interpolation impossible, les zéros sont placés au tiers de leurs mailles respectives.

- Figure A.1d : trois des points sont des sites rocheux. Deux zéros sont calculés, dont on déduit des vitesses équivalentes négatives V_2 et V_3 . On procède ensuite à une interpolation triangulaire (voir plus loin).

Une fois tous les points M contenus dans la maille dotés d'une valeur, on met à zéro les points dont la vitesse est négative, et on adapte le masque rocheux de façon à ce que tous ces points soient traités comme des sites rocheux, dont le potentiel est maintenu à la valeur ζ .

Calcul des zéros de vitesse

Le calcul de la position du zéro i_z se fait par interpolation (figure A.2a). On note i_n le numéro du premier noeud dont on connaît la vitesse f_{i_n} et i_{n+1} le numéro du deuxième noeud dont on connaît la vitesse $f_{i_{n+1}}$ (en bleu clair sur les schéma en figure A.1). L'équation de la droite reliant les points (i_n, f_{i_n}) et $(i_{n+1}, f_{i_{n+1}})$ est $f = \tan(a) i + cst$ où $\tan(a) = \frac{f_{i_{n+1}} - f_{i_n}}{i_{n+1} - i_n}$. En considérant le point i_z , $0 = \tan(a) i_z + cst$, soit $cst = -\tan(a) i_z$, ce qui permet d'écrire :

$$f_{i_n} = \tan(a) i_n - \tan(a) i_z \quad (\text{A.3})$$

d'où

$$i_z = i_n - \frac{f_{i_n}}{\tan(a)} = i_n - \frac{f_{i_n}}{f_{i_{n+1}} - f_{i_n}} (i_{n+1} - i_n). \quad (\text{A.4})$$

Le cas où le point i_{n+1} est un site rocheux justifie la décomposition du calcul de la vitesse équivalente en deux parties (calcul de la position du zéro puis calcul de la vitesse). On aurait pu en effet interpoler directement la valeur de vitesse équivalente à l'aide des vitesses f_{i_n} et $f_{i_{n+1}}$. Si le point i_{n+1} est un site rocheux, la valeur $f_{i_{n+1}}$ n'étant pas disponible, le calcul du zéro est impossible. On va dans ce cas considérer que l'espace minimal nécessaire au passage de l'écoulement vaut la diagonale d'une maille, ce qui donne un zéro positionné par défaut selon

$$i_z = i_0 + (1 - \frac{\sqrt{2}}{2})(i_1 - i_0). \quad (\text{A.5})$$

Le choix a été fait de ne pas utiliser une interpolation quadratique, en particulier du fait de l'augmentation de temps de calcul qu'elle aurait engendrée (résolution d'une équation du second degré sur toute la longueur de la matrice $\mathcal{M}^P$ de grande taille). Elle nécessite l'inter-

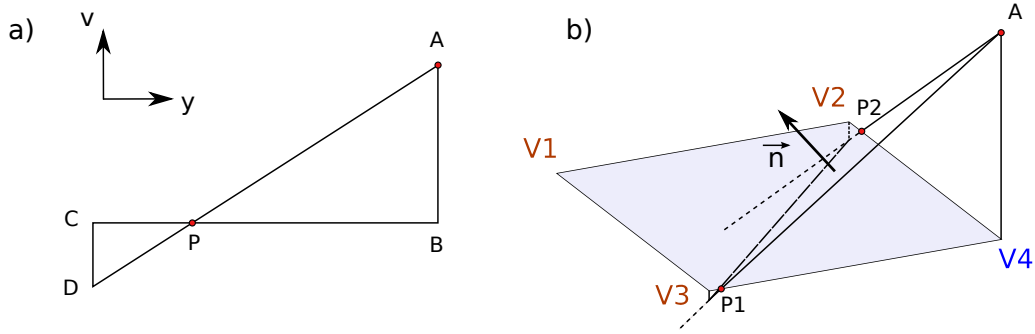


FIGURE A.3 – a) Théorème de Thalès appliqué aux triangles PCD et PAB. b) Interpolation triangulaire : parmi les quatre vitesses de la matrice $\mathcal{M}^{NS}$, seul V4 est un site fluide.

vention de trois sites consécutifs de valeurs f_{i_n} , $f_{i_{n+1}}$ et $f_{i_{n+2}}$ par la résolution de l'équation

$$0 = Au^2 + Bu + C \text{ avec } \begin{cases} A = (f_{i_{n+2}} - 2f_{i_{n+1}} + f_{i_n})/2 \\ B = (f_{i_{n+2}} + f_{i_n})/2 \\ C = f_{i_{n+1}} \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

ce qui suppose que les trois sites soient des sites "fluide". En outre, les tests ne semblent pas indiquer d'amélioration par rapport à l'interpolation linéaire. Avec un chenal à bords parallèles de diamètre fixé par $2R/d=120$, discrétisé avec $n_y^{NS}=250$ et $n_y^P=7200$, on mesure un écart par rapport à la valeur théorique de C_S de 2.47% pour l'interpolation quadratique, et 2.45% pour l'interpolation linéaire.

Vitesse équivalente

Pour calculer la vitesse équivalente négative à partir du zéro interpolé et du premier point de vitesse f_{i_n} , on applique simplement le théorème de Thalès à la figure A.3 :

$$\frac{\overline{PB}}{\overline{PC}} = \frac{\overline{BA}}{\overline{CD}} \quad (\text{A.7})$$

soit

$$\frac{y_B - y_P}{y_C - y_P} = \frac{z_A - z_B}{z_D - z_C}. \quad (\text{A.8})$$

Avec $z_B = z_C = 0$ et les notations du paragraphe précédent on en déduit

$$f_{i_{n-1}} = f_{i_n} \frac{i_{n-1} - i_z}{i_n - i_z}. \quad (\text{A.9})$$

Calcul à trois points

La configuration est celle illustrée en figure A.1d. On note $\overrightarrow{AP_1}$ le vecteur qui relie le point fluide A au point de vitesse nulle P1 et $\overrightarrow{AP_2}$ le vecteur qui relie le point fluide au point de vitesse nulle P2. Les deux premières coordonnées de ces vecteurs correspondent à la position de ces points sur la grille, la troisième coordonnée à la valeur de la vitesse :

$$\overrightarrow{AP_1} = \begin{pmatrix} x_{P1} & - & x_A \\ y_{P1} & - & y_A \\ 0 & - & z_A \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

$$\overrightarrow{AP_2} = \begin{pmatrix} x_{P_2} & - & x_A \\ y_{P_2} & - & y_A \\ 0 & - & z_A \end{pmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

Le plan formé par les trois points A , P_1 et P_2 est le plan de la vitesse dans la maille. On calcule le vecteur $\vec{n}$ orthogonal à ce plan par produit vectoriel :

$$\begin{aligned} \vec{n} &= \overrightarrow{AP_2} \wedge \overrightarrow{AP_1} \\ &= \begin{pmatrix} x_N \\ y_N \\ z_N \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -(y_{P_2} - y_A)z_A + (y_{P_1} - y_A)z_A \\ (x_{P_2} - x_A)z_A - (x_{P_1} - x_A)z_A \\ (x_{P_2} - x_A)(y_{P_1} - y_A) - (x_{P_1} - x_A)(y_{P_2} - y_A) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

On détermine la valeur de vitesse du point M de coordonnées (x_M, y_M, z_M) par produit scalaire. Le vecteur $\overrightarrow{MA}$ étant colinéaire au plan dont $\vec{n}$ est le vecteur orthogonal :

$$\begin{aligned} \vec{n} \cdot \overrightarrow{MA} &= x_N(x_A - x_M) + y_N(y_A - y_M) + z_N(z_A - z_M) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

soit

$$z_M = (x_N x_A + y_N y_A + z_N z_A - x_N x_A - y_N y_M) / z_N. \quad (\text{A.14})$$

Annexe B

Liste des symboles

Cette annexe rassemble les principales notations utilisées dans ce manuscrit. Les variables physiques, les variables de modélisation et les constantes physiques sont réparties dans trois tableaux. lu (“lattice unit”) désigne la distance qui sépare deux points de la matrice, ts (“time step”) désigne la durée entre deux itérations et μ (“mass unit”) une unité de masse. La conversion entre les grandeurs sans dimension et les grandeurs physiques s’effectue en multipliant les nombres en lu par le pas en espace dx , les nombres en ts par le pas en temps dt et les nombres en μ par $\mu_0 dx^3$ où μ_0 est une masse volumique de référence, choisie égale à celle de l’eau dans cette étude. H est l’épaisseur du plan où s’effectue la simulation 2D.

TABLE B.1 – Variables physiques

Symbole	Description	Unité
α, n	Paramètres de Van Genuchten	Pa^{-1} , -
b_i	Mobilité de l’espèce i	$\text{kg}^{-1}.\text{s}$
C	Concentration de l’électrolyte en mol.L^{-1} ($=C_i^\infty/(10^3 N_A)$)	mol.L^{-1}
C_i	Concentration locale de l’espèce i	ions.m^{-3}
C_i^∞	Concentration de l’espèce i en l’absence de champ électrique	ions.m^{-3}
C_{ET}	Coefficient électrothermique	$\text{V.}^\circ\text{C}^{-1}$
C_H	Coefficient de couplage électro-redox	-
C_S	Coefficient d’électrofiltration	V.Pa^{-1}
χ	Coordonnée locale mesurant la distance à la paroi de la roche	m
d	Longueur de Debye	m
δV	Différence de potentiel macroscopique	V
δP	Différence de pression macroscopique	Pa
E	Champ électrique local	V.m^{-1}
E_H	Potentiel redox	V
η	Viscosité dynamique de l’électrolyte	Pa.s
F	Facteur de formation	-
γ	Tension de surface	N.m^{-1}
J	Flux (électrique, thermique, chimique, hydrique)	A.m^{-2}
k	Perméabilité de la roche	m^2
k_r	Perméabilité relative de la roche	-
L	Longueur du capillaire	m

Continue en page suivante

ANNEXE B. LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Description	Unité
Λ	Longueur caractéristique du réseau poreux	m
M	Molalité de l'électrolyte	mol.kg ⁻¹
μ	Masse volumique du fluide	kg.m ⁻³
μ_i	Potentiel chimique local de l'espèce i	J
n	Nombre d'espèces constituant l'électrolyte	-
n_f	Exposant de la saturation dans la loi d'Archie	-
ν	Viscosité cinématique de l'électrolyte	m ² .s ⁻¹
Ω	Conductance de la roche	S
P_c	Pression capillaire	Pa
P_e, λ	Paramètres de Brooks Corey	Pa, -
ϕ	Porosité	-
Φ	Charge hydraulique	m
ψ	Potentiel électrique local	V
q	Vitesse de filtration, dite vitesse de Darcy	m.s ⁻¹
Q_e	Densité de charge électrique totale du milieu	C.m ⁻³
R	Rayon du capillaire	m
R_i	Rayon ionique de l'espèce i	m
ρ_f	Densité du fluide	-
ρ_i	Densité de charge électrique locale de l'espèce i	C.m ⁻³
ρ_e	Densité de charge électrique locale totale	C.m ⁻³
S_w	Saturation en eau	-
S_{wr}	Saturation en eau irréductible	-
S_e	Saturation en eau effective	-
σ_f	Conductivité électrique de l'électrolyte	S.m ⁻¹
σ_f^{loc}	Conductivité électrique locale	S.m ⁻¹
σ_i^∞	Conductivité de l'espèce i en l'absence de champ électrique	S.m ⁻¹
σ_0	Conductivité électrique de la roche	S.m ⁻¹
σ_r	Conductivité électrique relative	S.m ⁻¹
T	Température	K ou °C
θ	Angle de contact	°
U	Vitesse caractéristique de l'écoulement	m.s ⁻¹
v	Vitesse locale de l'électrolyte	m.s ⁻¹
V_J	Potentiel de jonction	V
ε_r	Permittivité relative de l'électrolyte	-
Y	Diamètre du capillaire	m
z_i	Valence de l'espèce i	-
ζ_M	Potentiel ζ de l'interface fluide-roche	V
ζ_I	Potentiel ζ de l'interface fluide-fluide	V

TABLE B.2 – Variables de modélisation

Symbole	Description	Unité
c	Vitesse du réseau	m.s^{-1}
c_s	Vitesse du son	lu.ts^{-1}
dx	Pas en espace	m
dt	Pas en temps	s
D	Coefficient de diffusion artificiel	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
f_i^λ	Distribution de particules locale de la phase λ dans la direction i pour le calcul de la vitesse	$\text{mu.lu}^{-2}.\text{H}^{-1}$
F_λ	Terme d'interaction exercé sur la phase λ	$\text{mu.lu}^{-1}.\text{H}^{-1}.\text{ts}^{-2}$
F_λ^{ads}	Terme d'interaction fluide-solide dans F_λ	$\text{mu.lu}^{-1}.\text{H}^{-1}.\text{ts}^{-2}$
F_λ^{coh}	Terme d'interaction fluide-fluide dans F_λ	$\text{mu.lu}^{-1}.\text{H}^{-1}.\text{ts}^{-2}$
F_λ^b	Terme d'entraînement dans F_λ	$\text{mu.lu}^{-1}.\text{H}^{-1}.\text{ts}^{-2}$
g_c	Gradient de couleur local par unité de volume	$\text{mu.lu}^{-2}.\text{H}^{-1}.\text{ts}^{-1}$
G^{coh}	Paramètre contrôlant la tension de surface	$\text{lu}^2.\text{H}.\text{mu}^{-1}.\text{ts}^{-1}$
G^{ads}	Paramètre contrôlant l'angle de contact	ts^{-1}
γ	Tension de surface	$\text{mu.lu}.\text{H}^{-1}.\text{ts}^{-2}$
h_i	Distribution de particules locale dans la direction i pour le calcul du potentiel	V
j	Quantité de mouvement locale par unité de volume	$\text{mu.lu}^{-2}.\text{H}^{-1}.\text{ts}^{-1}$
n_x, n_y	Nombre de sites suivant les directions Ox et Oy	-
ν^{ad}	Viscosité cinématique sans dimension	$\text{lu}^2.\text{ts}^{-1}$
Ω_i	Opérateur de collision local	$\text{mu.lu}^{-2}.\text{H}^{-1}$
Ω'_i	Terme de force local	$\text{mu.lu}^{-2}.\text{H}^{-1}$
P^{ad}	Pression locale sans dimension	$\text{mu.H}^{-1}.\text{ts}^{-2}$
Ψ	Masse effective locale	$\text{mu.lu}^{-2}.\text{H}^{-1}$
q_c	Flux de couleur local par unité de volume	$\text{mu.lu}^{-2}.\text{H}^{-1}.\text{m.s}^{-1}$
r_B	Rayon de la bulle à l'équilibre	lu
ρ	Densité locale totale	$\text{mu.lu}^{-2}.\text{H}^{-1}$
ρ_0	Densité locale totale initiale	$\text{mu.lu}^{-2}.\text{H}^{-1}$
ρ_λ	Densité locale de la phase λ	$\text{mu.lu}^{-2}.\text{H}^{-1}$
s_i	Indicateur d'état du site i (fluide ou solide)	-
τ_λ	Temps de relaxation de la phase λ	ts
Θ	Terme source de l'équation de Poisson	V.m^{-2}
u'	Vitesse composite locale	lu.ts^{-1}
u	Vitesse locale totale	lu.ts^{-1}
u_λ	Vitesse locale de la phase λ	lu.ts^{-1}
u_λ^{eq}	Vitesse locale utilisée dans la distribution d'équilibre	lu.ts^{-1}
w_i	Poids de la distribution d'équilibre	-

TABLE B.3 – Constantes physiques et nombres caractéristiques

Symbole	Description	Unité
e	Charge élémentaire	C
g	Accélération de la pesanteur	m.s^{-2}
k_B	Constante de Boltzmann	J.K^{-1}
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
N_A	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
ε_0	Permittivité du vide	F.m^{-1}
Ca	Nombre capillaire	-
Ma	Nombre de Mach	-
Re	Nombre de Reynolds	-

Résumé long

Le phénomène d'électrofiltration intervient dans de nombreux contextes en sciences de la Terre, et peut être utilisé comme outil d'imagerie géophysique. L'objectif de cette thèse est de modéliser ce phénomène en conditions saturées et non saturées afin d'améliorer sa compréhension.

Lorsqu'un électrolyte circule dans une roche, la présence d'une double couche électrique à l'interface eau/minéral crée un courant d'advection, qui est contrebalancé par un courant de conduction. Ce courant de conduction génère une différence de potentiel mesurable macroscopiquement. On appelle coefficient d'électrofiltration le rapport de cette différence de potentiel sur la différence de pression permettant de générer l'écoulement. En conditions monophasiques, ce coefficient est classiquement exprimé par l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, en fonction notamment de la conductivité de l'électrolyte et du potentiel ζ (potentiel du plan séparant le minéral du fluide en mouvement). Cette équation permet bien de décrire le comportement du coefficient aux conductivités moyennes, mais des déviations apparaissent aux salinités extrêmes, qui ne sont pas totalement comprises. En conditions multiphasiques, on cherche à déterminer une loi de dépendance de ce coefficient par rapport à la saturation en eau. La méthode utilisée pour ce travail est la méthode Lattice Boltzmann, qui permet de modéliser les phénomènes d'advection et diffusion et de reproduire efficacement la dynamique des mélanges non miscibles.

En monophasique, la modélisation permet d'explorer l'influence des différents paramètres intervenant dans l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski. La comparaison des simulations aux données expérimentales disponibles dans la littérature montre que la prise en compte des variations de la permittivité et de la viscosité avec la salinité est indispensable pour expliquer les déviations observées à forte concentration. A faibles salinités, les analyses indiquent un relargage non négligeable d'espèces chimiques, qui peut être responsable de la remontée du coefficient dans cette gamme de concentration. En outre, un modèle de conductivité locale tenant compte de la distribution réelle des espèces ioniques au voisinage du minéral permet de montrer que l'augmentation de la valence du cation entraîne une diminution du coefficient. Enfin on constate que le modèle classique de variation de ζ suivant une loi logarithmique échoue à prédire une valeur correcte de coefficient à moyenne et faible salinité. Cette loi ne semble convenir que pour des billes ou des grains broyés. Pour des sables et grès une approximation constante $\zeta = -20\text{mV}$ donne de meilleurs résultats.

En multiphasique, on se heurte à une méconnaissance des mécanismes à petite échelle. Des enregistrements continus du coefficient d'électrofiltration au cours d'une expérience de drainage ont mis en évidence une forte augmentation de la réponse électrique par rapport à l'état de saturation totale, avec un comportement non-monotone (Allègre et al. 2010). Les modèles courants, qui ne parviennent pas à expliquer ces enregistrements, supposent que le potentiel associé à la double couche électrique de l'interface eau/air est négligeable. La modélisation montre qu'il s'agit au contraire de la contribution dominante : avec un potentiel ζ de -20mV pour l'interface eau/air, on enregistre une augmentation du coefficient d'électrofiltration d'un facteur 5 à 30 par rapport au cas complètement saturé. Cette augmentation dépend en particulier de l'état dynamique des interfaces : si les bulles sont entraînées par l'écoulement, l'augmentation du signal sera plus forte que si les bulles sont immobiles, bloquées dans les anfractuosités du réseau.

L'aspect transport multiphasique est complété par une étude des lois de pression-saturation utilisées en hydrologie. Un modèle de percolation est implémenté de façon à reproduire les mécanismes de déplacement à l'échelle du pore. Cet algorithme permet de générer des courbes de pression-saturation, et d'étudier l'impact de la forme de la grille sur ces courbes. On constate que pour un système suffisamment grand, ces courbes peuvent se réduire à une simple fonction échelon. Loin des frontières de l'échantillon, la propagation du cluster se fait à une pression constante, qui est déterminée par la connectivité du réseau. Les courbures des lois de pression-saturation mesurées expérimentalement sont des artefacts, non représentatifs des véritables lois régissant les écoulements in situ. La valeur de la saturation résiduelle est également déterminée par la forme de l'échantillon. On montre qu'elle suit une loi fractale de la plus grande dimension de la grille, qui converge vers une valeur palier déterminée par une loi fractale de la plus petite dimension.

Phénomènes électrocinétiques et transport multiphasique en milieux poreux

Résumé

Le coefficient d'électrofiltration est simulé par méthode Lattice Boltzmann dans un chenal 2-D sur une grande gamme de salinité. L'influence de la permittivité et de la viscosité est discutée. La validité de l'équation d'Helmholtz Smoluchowski à de forts potentiels zeta est évaluée. Un modèle de conductivité intrinsèque est développé en prenant en compte les variations locales de conductivité, qui ont un impact significatif en la présence d'espèces polyvalentes.

Etendu aux conditions non saturées, l'algorithme montre que la densité de charge électrique associée à l'interface eau-air est une composante clé. Le coefficient montre une attitude non monotone, avec une augmentation par rapport à l'état saturé. L'amplitude de cette augmentation dépend de l'état dynamique des bulles, mobiles ou piégées.

L'aspect transport multiphasique est complété par une étude numérique de l'impact de la forme des échantillons sur la mesure des lois reliant saturation et pression capillaire en hydrologie.

Mots clés : Electrocinétique – Ecoulements non saturés – Modélisation – Méthode de Boltzmann sur réseau – Hydrogéophysique – Milieux poreux.

Abstract

The electrokinetic coefficient is simulated in a large range of salinities using the Lattice Boltzmann method in a 2-D channel. The effect of permittivity and viscosity is discussed. The validity of the Helmholtz Smoluchowski equation using strong zeta potentials is assessed. A model of bulk fluid conductivity is derived, taking into account the local variations of conductivity which have a significant impact in the presence of polyvalent counterions.

Extended to unsaturated conditions, the model shows that the electrical charge density associated to the air-water interface is a key component. The coefficient shows a non monotonous behaviour, with an enhancement compared to the saturated state. The magnitude of this enhancement depends on the dynamic state of the bubbles, moving or entrapped.

The multiphase transport aspect is associated to a numerical study of the influence of the sample geometry on the measurement of the capillary pressure / saturation relationships used in hydrology.

Key words : Electrokinetics – Unsaturated flows – Numerical modelling – Lattice Boltzmann method – Hydrogeophysics – Porous media.