



**HAL**  
open science

# Études numérique et expérimentales du mélange en milieux poreux 2D et 3D

Régis Turuban

► **To cite this version:**

Régis Turuban. Études numérique et expérimentales du mélange en milieux poreux 2D et 3D. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Rennes 1, 2017. Français. NNT : 2017REN1S051 . tel-01686457

**HAL Id: tel-01686457**

**<https://theses.hal.science/tel-01686457>**

Submitted on 17 Jan 2018

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

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

**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Sciences de la Terre*

**Ecole doctorale Sciences de la Matière**

**Régis Turuban**

Préparée à l'unité de recherche UMR6118  
Géosciences Rennes  
Université de Rennes 1

---

**Etudes numérique et  
expérimentales du  
mélange en milieux  
poreux 2D et 3D**

**Thèse rapportée par :**

**Renaud TOUSSAINT**

Directeur de Recherche, Univ. Strasbourg /  
*rapporteur*

**Eric LAJEUNESSE**

Physicien, Institut de Physique du Globe de Paris /  
*rapporteur*

**et soutenue à Rennes  
le 29/05/2017**

devant le jury composé de :

**Isabelle CANTAT**

Professeur, Univ. Rennes 1/ *examineur*

**Marco DENTZ**

Professeur, CSIC / *examineur*

**Christopher MACMINN**

Maître de conférences, Univ. Oxford / *examineur*

**Yves MEHEUST**

Maître de conférences, Univ. Rennes 1/ *Directeur  
de thèse*

**Tanguy LE BORGNE**

Physicien, Univ. Rennes 1/ *Co-directeur de thèse*



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>i</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Écoulements et transport en milieu poreux . . . . .	3
1.2 Mélange . . . . .	13
1.3 Conclusion – Questions ouvertes et objectifs de la thèse . . . . .	46
1.4 Références . . . . .	47
<b>2 Caractérisation expérimentale du mélange dans un milieu poreux 2D à l'échelle du pore</b>	<b>55</b>
2.1 Introduction: Présentation du modèle lamellaire et validation pour un écoulement cisaillement simple . . . . .	56
2.2 Description des expériences de transport en milieu poreux 2D . . . . .	61
2.3 Prédiction de la dynamique de mélange à partir de la mesure de la déformation . . . . .	84
2.4 Conclusion . . . . .	91
2.5 Références . . . . .	91
<b>3 Caractérisation du mélange chaotique dans un arrangement cristallin de grains: présentation des outils numériques</b>	<b>93</b>
3.1 Calcul numérique à très fine résolution du champ de vitesse d'un écoulement à travers des réseaux cristallins cubiques SC et BCC . . . . .	94
3.2 Calcul des lignes de courant . . . . .	100
3.3 Un outil de caractérisation de l'étendue de la zone de mélange: la section de Poincaré . . . . .	103
3.4 Calcul de la déformation lagrangienne par le tenseur de gradient de déformation protéen . . . . .	107
3.5 Mécanismes cinématiques à l'origine de l'advection chaotique . . . . .	125
3.6 Conclusion . . . . .	135

3.7	Références . . . . .	135
<b>4</b>	<b>Caractérisation du mélange chaotique dans un arrangement cristallin de grains: présentation des résultats</b>	<b>137</b>
4.1	Résumé des résultats . . . . .	138
4.2	Présentation de l'article: "Fluid Mixing over Crystalline Sphere Arrays" . . . . .	142
4.3	Annexe de l'article . . . . .	148
4.4	Questions ouvertes . . . . .	154
4.5	Références . . . . .	155
<b>5</b>	<b>Etude expérimentale du mélange chaotique dans un milieu poreux 3D granu- laire désordonné</b>	<b>157</b>
5.1	Objectifs de l'étude expérimentale. . . . .	158
5.2	Matériel et méthodes . . . . .	160
5.3	Résultats préliminaires - Etat d'avancement . . . . .	175
5.4	Références . . . . .	180
<b>6</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>183</b>
6.1	Perspectives . . . . .	186
6.2	Références . . . . .	188
<b>A</b>	<b>Annexes</b>	<b>189</b>
A.1	Mixing and Reaction Kinetics in Porous Media: An Experimental Pore Scale Quantification . . . . .	189
A.2	Pore-scale mechanisms for the enhancement of mixing in unsaturated po- rous media and implications for chemical reactions . . . . .	199

# Liste des figures

1.1	(a) et (b): Exemples de structures poreuses 3D observées à l'échelle du pore. (a) Reconstruction 3D du milieu poreux étudié par Holzner <i>et al.</i> [2015], obtenu par imagerie par rayons X. (b) Image d'un conduit alvéolaire pulmonaire entouré d'alvéoles, observée au microscope électronique à balayage, tiré de Gehr <i>et al.</i> [1978]. (c) Module du champ de vitesse 2D à l'échelle du pore, solution de l'équation de Navier-Stokes, résolue numériquement à l'aide du logiciel de modélisation Comsol (vitesses faibles en bleu, vitesses fortes en rouge). . . . .	4
1.2	Points de stagnation dans un écoulement autour d'une sphère, vue en coupe dans un plan diamétral. Le point bleu est un point de séparation, le point rouge un point de réattachement. Des variétés 1D stable $W_{1D}^S$ et instable $W_{1D}^U$ sont attachées aux points de séparation et de réattachement, respectivement. . . . .	6
1.3	Illustration de points de stagnation de type (a) point nœud et (b) point selle. Les lignes noires représentent les vecteurs propres de la matrice de stabilité du point fixe $\mathbf{x}_p$ . Le sens de l'écoulement est contrôlé par le signe des valeurs propres associées. . . . .	7
1.4	(a) Champ de conductivité hydraulique lognormal 2D, avec une variance de $\sigma_{\ln K}^2 = 9$ et une longueur de corrélation $\lambda = 10$ . (b) Champ de vitesse simulé. (c) Image du champ de concentration $C(\mathbf{x}, t = 20\tau_a)$ advecté par (b) à partir d'une injection instantanée, pour $Pe = 10^2$ . Images extraites de Le Borgne <i>et al.</i> [2011]. . . . .	9
1.5	Champ de concentration d'un soluté injecté de façon continue et advecté par l'écoulement dans un milieu poreux 2D à l'échelle du pore, extrait d'une expérience de de Anna <i>et al.</i> [2014], dont l'article est accessible en annexe A.1	10
1.6	(a) Champs de concentration d'une injection instantanée dans un milieu poreux (a) hétérogène; (b) homogène, à l'échelle de Darcy. $\sigma_c^2$ représente l'échelle caractéristique de dispersion. . . . .	12

1.7	Exemple d'un mélange de colorant injecté dans un écoulement de jet ( $Re \sim 10^4$ ), illustré par 4 coupes successives dans le sens de l'écoulement révélant l'uniformisation progressive du champ de concentration (extrait de Duplat et Villermaux [2008]). . . . .	14
1.8	Evolution de $p(C)$ associée à l'expérience de la figure précédente, avec les symboles $\circ$ , $\bullet$ , et $\blacksquare$ correspondant à des distances croissantes de l'injection. . . . .	14
1.9	Expérience de mélange réalisée par WELANDER [1955], montrant la déformation subie à plusieurs temps successifs par un panache de traceur non-diffusif initialement contenu dans un volume cubique et soumis à un écoulement 2D laminaire hétérogène et dépendant en temps. . . . .	16
1.10	Image tirée de Ottino [1989] illustrant: a. l'effet de l'advection seule sur une goutte de colorant. b. l'effet de la diffusion, cumulée à l'advection. . . . .	17
1.11	Schéma extrait de Hubbard et Linde [2010] illustrant la complexité des interactions entre les processus intervenant à différentes échelles de temps et d'espace dans les milieux poreux naturels. . . . .	19
1.12	a. Ecoulement de Hagen-Poiseuille. b. Dispersion de Taylor-Aris, montré à plusieurs temps après l'injection de soluté. c. Distribution de concentration intégrée sur la verticale, pour les mêmes temps. . . . .	20
1.13	Evolution temporelle classique du coefficient de dispersion apparent ( $Pe = 10^2$ ). . . . .	21
1.14	Mécanismes de dispersion hydrodynamique agissant à l'échelle du pore. (a) Dispersion mécanique par l'écoulement de Poiseuille entre deux grains. (b) Dispersion via la séparation de l'écoulement par les obstacles que sont les grains. (c) Dispersion latérale par diffusion transverse. Issu de Bear et Verriji [1987]. . . . .	22
1.15	Images issues de [Borgne <i>et al.</i> , 2016] du champ de concentration d'un soluté transporté à travers un milieu poreux hétérogène à l'échelle de Darcy pour (a) $Pe = 800$ et (b) $Pe = 80$ , sur lesquels est superposée une ligne constituée de traceurs ponctuels purement advectifs, en rouge. . . . .	28
1.16	(a) Schéma d'une lamelle, et son profil de concentration transverse Gaussien $c_m(z, t)$ , issue de Villermaux [2012]. (b) Schémas des deux principaux mécanismes contrôlant le devenir d'un champ de concentration pour un écoulement cisailant simple. . . . .	29
1.17	(a) Evolution temporelle de $s_m$ pour différents nombres de Péclet: 1, 10, $10^2, 10^3, 10^4$ . Issu de [Le Borgne <i>et al.</i> , 2015]. (b) PDF de l'échelle du mélange $p_{\epsilon_m}(\epsilon_m)$ pour $Pe = 10^4$ , à différents temps $t = 2\tau_a, 4\tau_a, 8\tau_a, 16\tau_a, 32\tau_a, 64\tau_a$ , et $128\tau_a$ . . . . .	32
1.18	(a) Schéma des étapes de la transformation du Fer à cheval de Smale. (b) Transformation du Fer à cheval répétée jusqu'à parvenir à un mélange complet ('s' pour 'stretching', 'f' pour 'folding') . . . . .	36

1.19 (a) Point fixe hyperbolique de type selle. (b) Point fixe elliptique. (c) Ligne d'écoulement dans le cas où deux agitateurs à position fixe tournent en même temps et de manière continue (écoulement stationnaire). Tiré de Aref [1984]. . . . .	37
1.20 Déformation chaotique ( $\lambda_\infty > 0$ , par un écoulement instationnaire, de 10000 particules non-Browniennes initialement disposées sur une grille régulière carrée. Les deux agitateurs (représentés par des points) sont mis en fonction alternativement. Le champ de concentration est représenté à plusieurs temps successifs (a) t=0; (b) t=1; (c) t=2; (d) t=3; (e) t=4; (f) t=5; (g) t=6; (h) t=9; (i) t=12. L'unité de temps est la période d'alternance T. Tiré de Aref [1984]	37
1.21 (a) Connexion homocline. (b) Connexion hétérocline (c) Intersection homocline, issue de [Palis Junior et Takens, 1993]. (d) Enchevêtrement homocline.	38
1.22 Schéma de l'implémentation de la transformation du boulanger pour un écoulement tri-dimensionnel, appelé 'écoulement du boulanger', de Carrière [2007]. . . . .	40
1.23 (a) Lignes de courant d'un écoulement horizontal à travers un milieu poreux 2D. Le champ de vitesse est calculé numériquement à l'aide de Comsol. Les lignes de courants sont obtenues par la résolution de l'équation d'advection 1.23 dans ce champ de vitesse pour des conditions initiales données. A chaque particule est décernée une couleur de façon arbitraire. Cette géométrie de milieu poreux est la même que celle utilisé pour les expériences détaillées dans le chapitre 2. (b) Mouvement hélicoïdal typique entre plusieurs lignes de courant qu'octroie un degré de liberté supplémentaire par rapport à un écoulement bi-dimensionnel. Figure tirée de Gouillart <i>et al.</i> [2006], employée initialement pour montrer l'évolution temporelle d'un enchevêtrement d'îles elliptiques dans un écoulement chaotique. . . . .	41
1.24 Images du mélange transverse chaotique dans un poumon, dans différentes sections de la trachée ( $Pe = 10^2$ ). . . . .	43
1.25 Schéma des éléments (a) séparateur de pore et (b) fusionneur de pore, avec affichés les points de stagnation de type selle et leur variété 2D associée ( $\mathbf{W}_{2D}^S$ pour stable, $\mathbf{W}_{2D}^U$ pour instable) qui agissent comme des barrières à l'écoulement. Issu de [Lester <i>et al.</i> , 2013] . . . . .	44
1.26 Evolution temporelle de positions transverses de particules parcourant un réseau de pores 3D infini orienté aléatoirement, avec $n$ le nombre de pores. Tiré de Lester <i>et al.</i> [2013] . . . . .	44

2.1	Simulations numériques d'écoulement et de transport dans un milieu poreux 2D illustrant notre problème, réalisées à l'aide du logiciel Comsol. a. Norme du champ de vitesse. b. Advection d'une ligne constituée de traceurs ponctuels par ce même champ de vitesse. (c) Transport conservatif d'un traceur diffusif. Vue du front de mélange. (d) Gros plan sur le champ de gradient de concentration $\nabla c$ calculé à partir de (c). . . . .	57
2.2	Illustration de la déformation d'une ligne de particules dans un écoulement cisailant. Les couleurs sont fonction du champ de vitesse. . . . .	59
2.3	Images du champ de concentration advecté dans un écoulement cisaillement simple (cf. figure 2.2) à plusieurs temps successifs (figure de gauche), et du champ de gradient de concentration associé (à droite). L'écoulement est de gauche à droite. La vitesse est maximale au bord supérieur, minimale au bord inférieur. Seules les valeurs de gradients de concentration dont la concentration associée est localisée dans la zone $0.2c_0 < c < 0.8c_0$ sont représentées. . . . .	59
2.4	Evolution temporelle de $\langle \nabla c(t) \rangle$ pour plusieurs taux de cisaillement $\gamma = 100, 200$ et $300 \text{ s}^{-1}$ . . . . .	60
2.5	(a) Schéma du profil de vitesse dans l'épaisseur du milieu poreux pour 2 cas extrêmes : Cas 1: $a/h \ll 1$ . Cas 2: $a/h \gg 1$ . (b) Illustration de la réduction du ratio $a/h$ , pour un champ de vitesse dans un conduit rectangulaire, avec un cylindre ajouté en son centre faisant obstacle à l'écoulement. . . . .	62
2.6	a. Schéma de la conception du milieu poreux 2D par lithographie. b. Partie du masque du milieu poreux qui est imprimé dans la colle photosensible. Figures issus de <a href="#">de Anna et al. [2014]</a> . . . . .	63
2.7	(a) Schéma du dispositif expérimental pour l'étude du transport de soluté. (b) Cliché de la cellule d'écoulement contenant une solution de fluorescéine saturant presque totalement le milieu poreux, illuminée par le dessus (configuration exceptionnelle) par une LED bleue ( $\lambda = 470\text{nm}$ ). . . . .	64
2.8	Photo du dispositif pour l'expérience de transport diffusif dans un milieu poreux 2D, avec indiqués en jaune les trois principaux composants communs aux deux expériences. L'usage du panneau lumineux est réservé à l'expérience de transport de soluté. . . . .	64
2.9	Champ de l'intensité lumineuse émise par une solution de fluorescéine de concentration uniforme dans une cellule de Hele-Shaw, lorsque éclairé par le panneau lumineux . . . . .	66

2.10 (a) Images de l'intensité lumineuse émise par la fluorescéine pour diverses concentrations uniformes, rangées par ordre croissant, sur lesquelles est basée la calibration $I = f(c)$ . A noter que la diminution apparente de luminosité sur C5 n'est qu'artificielle, car relatif à un problème ponctuel de gain sur la caméra. (b) Courbe d'étalonnage de l'intensité moyenne en fonction de la concentration construite à partir des images de (a). . . . .	67
2.11 Schéma des trois étapes de l'injection du soluté. . . . .	69
2.12 (a) Images brutes rendues par la caméra à plusieurs temps d'une expérience de transport de soluté, avec un écoulement de droite à gauche. (b) Mêmes images après traitement et conversion de l'intensité de fluorescence en valeurs de concentration. Le masque expérimental (grains) est colorié en gris. . . . .	70
2.13 (a) Zoom sur le champ de concentration (l'écoulement est ici de gauche à droite). (b) Gradient de concentration calculé à partir de (a). . . . .	71
2.14 Microparticules (Cospheric) utilisée dans le cadre de l'expérience de suivi de particules. . . . .	73
2.15 (a) Exemple d'image brute du milieu poreux dans lequel circulent des microparticules. (b) Même image après soustraction de la première image de la série, prise avant l'injection de particules. (c) Image après filtrage gaussien isotrope. (d) Les positions des particules détectées dans l'image sont marquées par des points rouges. . . . .	75
2.16 Schéma du principe de sélection des paires de particules entre deux images successives, par le code de suivi de particules. (a) 'Mauvaise' combinaison de paires de particules. (b) 'Bonne' combinaison. . . . .	76
2.17 Exemples de trajectoires reconstruites grâce au code Matlab de Particle Tracking, toutes superposées sur l'image brute (sans traitement de l'image) du milieu poreux. A noter que dans cet exemple des bulles d'air observables dans l'image s'étaient subrepticement glissées dans le milieu pour cette expérience, obstruant quelques pores. . . . .	77
2.18 (a) Carte du module de la vitesse obtenue à partir du calcul des vitesses Lagrangiennes, sur 5000 trajectoires. Les régions inexplorées sont coloriées en gris. (b) Zoom sur une partie du champ de vitesse. . . . .	78
2.19 (a) Déplacement moyen des particules dans la direction longitudinale. (b) Variance du déplacement des particules. . . . .	79
2.20 (a) Positions successives d'une particule à intervalle de temps régulier, le long de sa trajectoire. (b) Evolution de la vitesse mesurée de la particule le long de la trajectoire de (a). (c) Accélération associée subie par la particule. . . . .	80
2.21 Evolution temporelle de la ligne d'injection constituée de traceurs non-diffusifs, montrée à $t_1 = 0.75\tau_a$ , $t_2 = 1.5\tau_a$ et $t_3 = 3.8\tau_a$ . Les positions des particules à ces trois temps sont superposées au module du champ de vitesse (en niveau de gris) déterminé à partir du déplacement de ces mêmes particules. . . . .	81

2.22 PDF du logarithme des élongations $\rho$ , pour les temps $t = 0.7\tau_a$ , $t = 3.5\tau_a$ et $t = 15.1\tau_a$ . . . . .	82
2.23 Evolution temporelle de la moyenne des élongations $\langle\rho(t)\rangle$ , à laquelle est fitté une loi de puissance $1 + \gamma t^{\mu+\nu}$ avec $\gamma = 1s^{-1}$ et $\mu + \nu = 1$ . Encart en haut à gauche: Evolution temporelle de $\langle\ln(\rho)\rangle$ . Encart en bas à droite: Evolution temporelle de $\sigma_{\ln(\rho)}^2$ . . . . .	82
2.24 Evolution temporelle du gradient de concentration moyen $\langle\nabla C(t)\rangle$ pour $Pe \approx 8$ , et $Pe \approx 20$ , calculé à partir des champs de gradient de concentration tels que celui présenté à la figure 2.13.b. Les traits pointillés colorés représentent l'application du modèle 1.51 à chaque cas, mais avec un coefficient de diffusion effectif $D_{\text{eff}} > D_m$ . . . . .	84
2.25 (a) Evolution temporelle de $\langle\nabla C(t)\rangle$ pour une série d'expériences de transport de soluté avec des nombres de Péclet variant de $Pe \approx 100$ à $Pe \approx 3700$ . (b) Mêmes courbes que (a), normalisées en abscisse par $\tau_m$ , et en ordonnée par $\nabla c_{\text{max}}$ . . . . .	86
2.26 Evolution du temps de mélange $\tau_m$ en fonction du nombre de Péclet. . . . .	87
2.27 Evolution du gradient de concentration maximum $\langle\nabla C(t)\rangle(\tau_m)$ en fonction du nombre de Péclet. . . . .	87
2.28 Evolution du coefficient de diffusion effectif en fonction du nombre de Péclet. . . . .	88
2.29 Représentation d'une ligne de pixels porteurs d'une concentration égale à 50% de la concentration injectée $c_0$ . La ligne est affichée en noir, à deux temps différents, et superposée au champ de concentration, pour une même expérience de transport de soluté avec $Pe=300$ . . . . .	89
2.30 Evolution temporelle de la longueur de la ligne $\Gamma$ à $0.5c_0$ , pour plusieurs nombres de Péclet. . . . .	89
2.31 Lignes à $0.5c_0$ représentées à un même temps pour différents nombres de Péclet (a) $Pe \approx 2200$ , (b) $Pe \approx 750$ et (c) $Pe \approx 300$ . . . . .	90
3.1 Mailles primitives (en vert) et unitaires (en rouge) pour les réseaux SC (a) et BCC (c). La taille des sphères est réduite pour une meilleure compréhension. (b) et (d): empilements de grains respectifs. (e) Définition d'une zone d'orientation d'écoulement unique à explorer, délimitée par les plans de symétries $[1,-1,0]$ , $[0,1,-1]$ et $[0,0,1]$ . . . . .	95
3.2 Première figure: Domaine de fluide à l'intérieur de la maille BCC. Les surfaces vertes sont des interfaces périodiques, les surfaces grises courbes correspondent aux parois des sphères. Les figures suivantes sont des zooms successifs sur le maillage du domaine. . . . .	98
3.3 Coupe transversale du maillage du domaine de fluide de la maille primitive BCC; les nœuds du maillage sont colorés selon une échelle de couleur représentant la valeur de $\log(\nabla \cdot \mathbf{v})$ . . . . .	99

3.4	Une ligne de courant périodique advectée dans la maille primitive BCC, (a) par un écoulement symétrique $(\theta, \phi) = (0^\circ, 0^\circ)$ et (b) par un écoulement asymétrique $(\theta, \phi) = (22.5^\circ, 4.5^\circ)$ . La position initiale $\mathbf{x}_0$ est identique dans les deux cas. Les lignes de courant sont stoppées après qu'elles ont franchi une interface périodique 30 fois de suite. . . . .	100
3.5	Section de Poincaré localisée au centre de la maille BCC et de normale $[1,1,1]$ , pour un écoulement symétrique $(\theta, \phi) = (0^\circ, 0^\circ)$ . 100 particules différentes de couleur arbitraire sont affichées sur cette section. Les points d'intersection successifs avec le plan de la section de 100 trajectoires sont représentés en couleur, une couleur étant assignée de manière arbitraire à chaque trajectoire; chaque trajectoire a intersecté le plan environ 1000 fois. Les lignes de courant sont calculées avec une précision absolue de $10^{-11}$ . Les disques noirs correspondent aux intersections du plan avec les sphères et les cylindres (disque au centre). . . . .	101
3.6	Vue 2D de trajectoires 3D advectées dans l'écoulement chaotique ABC, toutes issues du même point de départ $\mathbf{x}_0$ mais calculées avec différentes précisions numériques (via la fonction matlab ode45). . . . .	102
3.7	(a) Schéma du principe de calcul d'une section de Poincaré. (b) Point fixe hyperbolique (dans ce cas point selle) (c) Point fixe elliptique. (d) Section de Poincaré de l'écoulement chaotique 'Sine Flow' pour plusieurs périodes T. Les conditions aux bords sont périodiques. . . . .	103
3.8	Zoom sur une portion de la section de Poincaré de l'écoulement Sine Flow de la figure 3.7.d. pour $T=2$ . . . . .	105
3.9	Sections de Poincaré pour un écoulement à travers la maille BCC et dirigé en moyenne selon (a) $(\theta, \phi) = (45^\circ, 18^\circ)$ , et (b) $(\theta, \phi) = (22.5^\circ, 4.5^\circ)$ , correspondant à l'écoulement de la figure 3.4.b. Ces deux sections de Poincaré ont la même configuration que celle de la figure 3.5, i.e. localisée au centre de la maille BCC et de normale $[1,1,1]$ . . . . .	106
3.10	Déformation 2D inhomogène d'un corps initial $R_0$ en un corps déformé R. Un vecteur infinitésimal dans la configuration de référence ( $d\mathbf{X}$ ) et après déformation ( $d\mathbf{x}$ ). . . . .	107
3.11	Transformations homogènes $R_0 \rightarrow R$ . (a) Etirement pur d'un cube. Au départ de dimensions unitaires (schéma de gauche), le cube est transformé en un pavé droit de dimensions $\lambda_1 \times \lambda_2 \times \lambda_3$ (schéma de droite). (b) Cisaillement simple d'un cube. Chaque plan $x_2 = \text{constante}$ subit un déplacement dans la direction $x_1$ d'une quantité $kx_2$ . . . . .	109
3.12	(a) Champ de vitesse et exemples de lignes de courant pour un écoulement autour d'un cylindre. (b) Visualisation de la déformation progressive subie par des traceurs advectifs imposée par ce même écoulement. . . . .	112

- 3.13 Exemples de déformation homogènes: (a) Etirement pur. (b) Cisaillement simple. Configuration de référence  $R_0$  en noir. Configuration déformée  $R$  en vert. Les flèches rouges sont orientées selon les vecteurs propres de  $\mathbf{F}$ . Leur longueur est fonction de la valeur propre associée. Leurs équivalents pour le tenseur de Cauchy  $\mathbf{C}$  sont représentés par les flèches bleues. . . . . 114
- 3.14 Pour l'ensemble de cette figure, les courbes noires sont associées au tenseur de gradient de déformation cartésien  $\mathbf{F}(t)$ . Les courbes grises correspondent au tenseur de gradient de déformation protéen  $\mathbf{F}'(t)$ . (a) Erreur sur le déterminant de  $\mathbf{F}(t)$  (en noir), et  $\mathbf{F}'(t)$  (en gris), le long d'une ligne de courant de l'écoulement autour d'un cylindre. (b) Evolution temporelle de la racine carré des valeurs propres  $v_i$  du tenseur de Cauchy-Green calculé le long de cette même ligne d'écoulement, soit à partir de  $\mathbf{F}(t)$  (en noir), soit à partir de  $\mathbf{F}'(t)$  (pointillés gris). (c) Evolution temporelle des valeurs propres de  $\mathbf{F}'(t)$ , qui sont aussi ses composantes diagonales  $F'_{ii}$ . Evolution temporelle de la longueur relative d'une ligne matérielle infinitésimale à proximité d'une ligne de courant, estimé soit à partir du suivi de deux particules et de la mesure de leur distance de séparation (en rouge), soit depuis  $\mathbf{I}(t) = \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{I}(0)$  (en noir), soit depuis  $\mathbf{I}(t) = \mathbf{F}'(t) \cdot \mathbf{I}(0)$  (pointillés gris). . . . . 119
- 3.15 (a) Multiples coupes transverses de trajectoires issues de positions  $\mathbf{x}_0$  arrangées initialement sur un cercle perpendiculaire à l'écoulement autour d'une sphère. (b) Evolution temporelle des valeurs propres du tenseur de Cauchy-Green calculé soit à partir de  $\mathbf{F}(t)$  (en noir), soit à partir de  $\mathbf{F}'(t)$  (pointillés gris), le long d'une ligne de courant. (c) Evolution temporelle des valeurs propres de  $\mathbf{F}'(t)$ . . . . . 121
- 3.16 (a) Erreur sur le déterminant de  $\mathbf{F}(t)$  (en noir), et  $\mathbf{F}'(t)$  (en gris), le long d'une ligne de courant dans l'écoulement ABC. (b) Evolution temporelle des valeurs propres de  $\mathbf{F}(t)$  (en noir), et de  $\mathbf{F}'(t)$  (pointillés gris), le long de cette même ligne de courant. (c) Convergence de  $\mu(t)$  (en noir), cf. équation 3.33, et de  $\lambda(t)$  (en gris), cf. équation 3.32, avec  $\mu(t)$  et  $\lambda(t)$  moyennés sur 100 trajectoires. . . . . 123
- 3.17 Convergence de  $\lambda(t)$  vers une valeur asymptotique, moyenné sur 100 trajectoires, chacune parcourant environ 70 diamètres de sphères, dans un écoulement dirigé selon  $(\theta_f, \phi_f) = (22.5^\circ, 4.5^\circ)$ . Le temps advectif  $\tau_a$  est le temps que met en moyenne une particule à parcourir une distance équivalente à un diamètre de sphère. . . . . 124
- 3.18 Schémas du champ de contrainte cisailante (flèches bleues) et variétés 1D (flèches noires) et 2D (plan bleu) au voisinage d'un point de séparation (point noir) de type (a) point noeud et (b) point selle. Tiré de [Lester et al. \[2016b\]](#) . 126

- 3.19 (a) Ecoulement autour d'une sphère unique, avec affiché le champ de contrainte cisailante à sa surface, ainsi que les variétés 1D qui émergent des points critiques  $\mathbf{x}_p$  de type point noeud. (b) Ecoulement imposé dans l'espace entre grains sphériques arrangés aléatoirement. Les variétés stables et instables arrimées à une sphère sont aussi représentées. (c) Même cas que (b) mais avec les sphères adjacentes retirées pour une meilleure visualisation. Le calcul des champs de vitesse, champs de contrainte cisailante aux parois et trajectoires de particules pour les trois cas (a), (b) et (c) ont été réalisés via le logiciel Ansys CFX. L'observation des variétés instable et stable est permise par l'advection de particules placées initialement à la surface de la sphère dans les champs de vitesse positif ( $t \rightarrow +\infty$ ) et négatif ( $t \rightarrow -\infty$ ), respectivement. . . . . 127
- 3.20 (a) Exemple de champ de contrainte cisailante à la surface des sphères composant la maille primitive SC, pour une orientation moyenne d'écoulement de  $(\theta, \phi) = (30^\circ, 30^\circ)$ . (b) Reconstruction du champ de (a) sur une unique sphère. Pour (a) et (b), les zones bleues et rouges représentent respectivement les zones de faibles et de fortes valeur du champ de friction aux parois. 128
- 3.21 Visualisation dans le système de coordonnées sphériques de trajectoires du champ de friction  $\mathbf{u}$  à la surface d'une sphère, superposées à la valeur absolue de la divergence de  $\mathbf{u}$ , normalisé par  $\mathbf{u}$ , pour différents cas: (a) dans la maille SC et pour l'orientation d'écoulement  $(\theta_f, \phi_f) = (0^\circ, 0^\circ)$ , (b) maille SC  $(\theta_f, \phi_f) = (9^\circ, 9^\circ)$ , (c) maille BCC  $(\theta_f, \phi_f) = (18^\circ, 0^\circ)$  et (d) maille BCC  $(\theta_f, \phi_f) = (9^\circ, 9^\circ)$ . L'orientation moyenne de l'écoulement  $(\theta_f, \phi_f)$  est représentée par un point vert. Les disques blancs représentent les points de contact entre les sphères de la maille primitive (6 pour la maille primitive SC contre 8 pour la maille primitive BCC). Les lignes grises sont des exemples de trajectoires du champ de friction. Les lignes noires pointillées sont les lignes critiques non-dégénérées du champ de friction. Les points et croix rouges sont les points critiques  $\mathbf{x}_p$  respectivement de type points noeuds et points selles. A noter que, pour des raisons pratiques, nous avons adopté ici un code couleur différent de celui présenté dans l'article du chapitre suivant. . 129
- 3.22 Illustration du principe de reconstruction des surfaces de séparation. Les points bleus sont des points appartenant aux différentes lignes de courant constituant la partie de la variété 2D proche de la sphère, pour une orientation d'écoulement asymétrique. La surface rouge est la 'Spline surface' interpolée à partir de ces points. . . . . 131

- 3.23 Visualisation de la connexion hétérocline existant entre les variétés 2D stable (surface bleue) et instable (surface rouge) pour l'écoulement symétrique  $(\theta_f, \phi_f) = (0^\circ, 0^\circ)$  dans la maille SC. La flèche jaune représente la direction moyenne de l'écoulement, orientée selon l'axe x. La maille primitive cubique simple est représentée par le cube aux arêtes vertes. Quelques exemples de lignes de courant dans l'espace des pores sont aussi visibles (lignes noires). . . . . 132
- 3.24 Exemple d'intersection hétérocline (connexion transverse) des variétés stable (en bleu) et instable (en rouge), émergeant respectivement des sphères bleue et rouge, pour un écoulement orienté selon  $(\theta_f, \phi_f) = (9^\circ, 0^\circ)$ . Les variétés 2D ne sont montrées qu'en partie. La direction générale de l'écoulement est indiquée par une flèche noire. Le parallélépipède noir représente la maille primitive BCC. . . . . 134
- 4.1 Distribution de l'exposant de Lyapunov  $\lambda$  dans l'espace  $\mathcal{H}$  pour les mailles: (a) SC, (b) BCC.  $\lambda \approx 0$  pour les points  $(\theta_f, \phi_f)$  coloriés en gris. Dans l'encart de (b) sont visibles les valeurs de l'exposant de Lyapunov pour des orientations d'écoulement confinées dans le domaine:  $(\theta_f, \phi_f) = [20^\circ, 25^\circ] \times [2^\circ, 7^\circ]$ , avec un espacement de  $1.25^\circ$ . . . . . 138
- 4.2 Exemples de sections de Poincaré pour les deux mailles cubiques SC (figures appartenant à la colonne de gauche) et BCC (colonne de droite), et pour trois orientations d'écoulement différentes (les deux figures sur une même ligne ont la même orientation d'écoulement): (a), (b) écoulement perpendiculaire à un plan de symétrie  $(\theta_f, \phi_f) = (45^\circ, 0^\circ)$ ; (c), (d) orientation parallèle à un plan de symétrie  $(\theta_f, \phi_f) = (36^\circ, 36^\circ)$ ; (e), (f) orientation asymétrique  $(\theta_f, \phi_f) = (22.5^\circ, 4.5^\circ)$ . Les sections de Poincaré sont calculées sur la base de 100 trajectoires intersectant la section environ 1000 fois. A chaque trajectoire est attribué une couleur de façon arbitraire. Les conditions initiales sont les mêmes pour une même maille. Les sections de Poincaré SC et BCC sont respectivement positionnées à  $(R, 0, 0)$  et  $(2R/\sqrt{3}, 2R/\sqrt{3}, 2R/\sqrt{3})$  (avec R le rayon des sphères), et leur normale orientée selon  $(1, 0, 0)$  et  $(1, 1, 1)$ . Les disques noirs correspondent aux intersections des sphères et des cylindres les joignant avec la section de Poincaré. . . . . 139
- 4.3 Exemples de sections de Poincaré pour la maille cubique BCC pour quatre orientations d'écoulement parallèles au plan de symétrie  $\phi_f = 0^\circ$ , mais différents  $\theta_f$ : (a)  $\theta_f = 9^\circ$ , (b)  $\theta_f = 18^\circ$ , (c)  $\theta_f = 27^\circ$ , (d)  $\theta_f = 36^\circ$ . A chaque trajectoire est attribuée une couleur en fonction de son exposant de Lyapunov calculé le long de sa trajectoire. La normale aux sections de Poincaré est orientée selon  $(1, 0, 0)$ , i.e. perpendiculaire au plan  $\phi_f = 0$  pour plus de clarté (ainsi le plan  $\phi_f = 0$  découpe l'image horizontalement en son milieu). . . . . 141

4.4	Simulation d'écoulement de Stokes dans un milieu poreux granulaire désordonné (réalisé à l'aide de Ansys CFX). (a) Empilement aléatoire de sphères. (b) Domaine de fluide associée. (c) Maillage du domaine de fluide. (d) Vitesses lagrangiennes. . . . .	154
5.1	Trajectoires de quatre agitateurs définissant une tresse dans un diagramme espace-temps (la direction verticale représentant l'évolution temporelle du système) à partir de leur mouvement dans un système 2D. Leur effet sur la déformation d'une ligne de fluide est révélé par une ligne noire, initialement rectangulaire. Issu de <b>Thiffeault et Finn [2006]</b> . . . . .	159
5.2	Schéma du dispositif expérimental de transport de soluté. Les billes de verre sont montrées pour plus de clarté, mais dans les conditions de l'expérience elles deviennent invisibles lorsque plongées dans le fluide iso-indice. . . . .	161
5.3	Photo de la cellule d'écoulement, et du dispositif optique. Ses principaux composants: 1.Laser, 2.Miroir, 3.Lentille génératrice de plan laser, 4.Table à déplacement, 5.Caméra, 6. cellule d'écoulement. . . . .	162
5.4	Spectres d'absorption/excitation (en pointillé vert) et spectre d'émission (ligne pleine verte) de la fluorescéine. La ligne verticale bleue marque la longueur d'onde du laser à 488nm. La zone orangée correspond à la bande-passante du filtre placé sur la caméra. . . . .	165
5.5	Schéma du dispositif expérimental d'ajustement de l'indice de réfraction. . . . .	168
5.6	Photo du dispositif expérimental d'ajustement de l'indice de réfraction en fonctionnement. Le bain thermostaté n'était pas utilisé lors de la prise de cette image. . . . .	168
5.7	Comparaison des résultats de l'expérience de l'ajustement de l'indice optique pour a. un mauvais iso-indice optique, b. un bon iso-indice optique. . . . .	169
5.8	Photo de l'ensemble du dispositif expérimental: l'ensemble de la cellule d'écoulement, ainsi que les cuves contenant les fluides à injecter et toute la connectique, sont placés dans un bain thermostaté. . . . .	172
5.9	Photo du panache de fluorescéine dans la cellule d'écoulement, pour un écoulement homogène (sans les billes). Le flux est dirigé du bas vers le haut. . . . .	173
5.10	a. Coupes horizontales du panache de colorant reconstituées après traitement des images verticales. b. Binarisation du champ de concentration et calcul des périmètres (ligne rouge). . . . .	174
5.11	Photos du panache de fluorescéine au premier stade de sa propagation dans le milieu poreux, exposée soit a. à une lumière blanche, soit b. à une LED émettant à une longueur d'onde de 477nm. Les photos sont prises avec un appareil photo couleur commun. Dans ce cas, l'écoulement est dirigé du bas vers le haut. L'injection du colorant a lieu juste en dessous de la grille soutenant les grains. . . . .	175

5.12	Photos de l'injection de la fluorescéine dans le milieu iso-indice, prises à trois temps successifs. L'écoulement est dirigé du haut vers le bas. . . . .	177
5.13	a. Photo du plan laser activant la fluorescence du soluté dans la tranche, tel que directement observable par l'expérimentateur. b. Exemples de coupes verticales du panache de soluté par déplacement simultané de la nappe laser et de la caméra Prosilica qui a servi à prendre ces images. . . . .	178
5.14	a. Coupes horizontales du panache de colorant reconstituées après traitement des images verticales. b. Binarisation du champ de concentration et calcul des périmètres (ligne rouge). . . . .	179

# Liste des tableaux



# Chapitre 1

## Introduction

### Sommaire

---

<b>1.1 Écoulements et transport en milieu poreux</b> . . . . .	<b>3</b>
1.1.1 Écoulements en milieux poreux – échelle de Darcy et échelle du pore	3
1.1.2 Transport en milieu poreux . . . . .	10
<b>1.2 Mélange</b> . . . . .	<b>13</b>
1.2.1 Définition du mélange . . . . .	13
1.2.2 Mélange dans les milieux poreux . . . . .	18
1.2.3 Advection/Mélange chaotique dans les milieux poreux 3D à l'échelle du pore . . . . .	34
<b>1.3 Conclusion – Questions ouvertes et objectifs de la thèse</b> . . . . .	<b>46</b>
<b>1.4 Références</b> . . . . .	<b>47</b>

---

Les écoulements en milieux poreux sont au cœur de multiples enjeux sociétaux et environnementaux. Citons par exemple dans le cas des milieux géologiques, l'exploitation d'eau ou d'hydrocarbure, la migration de contaminants dans le sous-sol [Fetter, 2008] et leur remédiation [Kitanidis *et al.*, 2012], le colmatage des forages d'eau par réaction chimique ou par développement de biofilms [Cullimore, 2008], ou encore le stockage de CO<sub>2</sub> dans les aquifères profonds. Cela concerne également le domaine de la santé et plus particulièrement les tissus biologiques tels que les os, la peau ou les poumons qui, du fait de leur fonction d'interfaces d'échange privilégiées, sont poreux. Ainsi, la manière dont les microparticules issues de la combustion des hydrocarbures pénètrent et se déposent à l'intérieur de nos poumons est une préoccupation très actuelle. Ou encore l'optimisation de la délivrance de médicaments au sein de tissus biologiques afin de mieux cibler une tumeur cancéreuse.

La plupart de ces processus impliquent des réactions chimiques entre des substances véhiculées par le liquide interstitiel, ou entre elles et la matrice solide. En général, les réactions chimiques ont lieu à l'échelle microscopique entre des molécules suffisamment proches pour interagir. Elles sont par conséquent dépendantes des processus de transport et de mélange à l'échelle du pore qui amènent les particules à se rencontrer [Neufeld et Hernández-García, 2009]. Dans le cas de réactions rapides, le mélange incomplet devient même le principal facteur limitant l'efficacité de réaction. La mise en œuvre éventuelle des activités citées plus haut repose alors sur notre capacité à prédire la cinétique chimique effective à grande échelle, à partir des processus de mélange opérant à l'échelle microscopique [Meile et Tuncay, 2006]. Seulement, la manière dont les milieux poreux vont induire le mélange d'espèces chimiques demeure obscure, du fait principalement de l'extrême complexité topologique et géométrique de l'espace des pores, ainsi que de l'hétérogénéité de ses propriétés hydrauliques (en terme de porosité et perméabilité) sur une très large gamme d'échelles spatiales.

Pendant longtemps, la communauté scientifique du domaine s'est focalisée sur un aspect particulier de ce problème, à savoir la capacité dispersive d'un milieu poreux, i.e. l'étude de l'étalement d'un panache de soluté à mesure que celui-ci est advecté dans le milieu, en fonction de l'hétérogénéité de ce dernier à plusieurs échelles spatiales (Cushman *et al.* [1994]; Dagan [1987]; Danckwerts [1952]; Delgado [2007]; Gelhar et Axness [1983]; Gennes [1983]). Cependant, si la connaissance de l'étalement d'un panache de soluté est utile pour connaître les temps de résidence ou la concentration moyenne du soluté, elle ne suffit pas à nous renseigner sur la structure locale du champ de concentration, et donc sur l'état de mélange. Ce n'est que plus récemment que des études portant sur la caractérisation du mélange proprement dit sont parues (Chiogna *et al.* [2012]; Cirpka et Valocchi [2007]; de Anna *et al.* [2014]; Dentz *et al.* [2011]; Fiori et Dagan [2000]; Kitanidis [1994]; Le Borgne *et al.* [2013]). Mais la plupart de ces études se consacrent au développement d'outils de mesure globale de l'état du mélange, et au contraire très peu se sont attachées, à notre connaissance, à décrire précisément le lien qui unit la structure

topologique particulière de l'espace des pores et le mélange que celle-ci induit.

Mon travail de thèse a donc consisté à tenter d'élucider, au moyen d'études numérique et expérimentales, ce lien entre la topologie complexe des milieux poreux et le mélange à l'échelle du pore, afin d'en tirer des conclusions sur les comportements globaux à plus grande échelle. Avant de décrire ces travaux plus en détail, je commence par une brève présentation de l'état de l'art sur le sujet, en mettant plus particulièrement l'accent sur les méthodes innovantes qui ont servi de base à ces travaux de thèse.

## 1.1 Écoulements et transport en milieu poreux

### 1.1.1 Écoulements en milieux poreux – échelle de Darcy et échelle du pore

L'état de mélange d'une mixture est contrôlé par l'écoulement sous-jacent qui va l'agiter, la remuer, la redistribuer. Comprendre le mélange passe généralement par la connaissance de l'écoulement. Voilà pourquoi, avant de parler du mélange, nous nous devons d'introduire au préalable, dans cette section, les lois régissant les écoulements dans les milieux poreux.

Une caractéristique indissociable des milieux poreux en général, et des structures géologiques en particulier, est leur extraordinaire complexité géométrique s'étendant sur une gamme d'échelles spatiales allant de l'infiniment petit ( $\sim$ nm- $\mu$ m, qualifiée d'échelle microscopique ou d'échelle du pore) jusqu'à des distances de l'ordre du km (échelle macroscopique ou échelle du bassin versant), en passant par des structures de dimensions intermédiaires (échelle mésoscopique ou échelle de Darcy). Cette forte hétérogénéité spatiale de la matrice poreuse se répercute directement sur l'écoulement, à toute échelle spatiale. Face à ce comportement multi-échelle et la difficulté d'appréhender l'ensemble des hétérogénéités sur tout le domaine, l'écoulement à travers le milieu poreux est décrit différemment selon l'échelle d'intérêt considérée: typiquement soit l'échelle du pore, soit l'échelle de Darcy.

#### 1.1.1.1 Complexité topologique du milieu poreux à l'échelle du pore

Un milieu poreux vu à l'échelle microscopique est constitué d'une matrice solide perforée de cavités appelés pores. Lorsque les pores sont suffisamment connectés entre eux, un fluide peut percoler à travers le milieu poreux. Deux exemples de milieux poreux observés à l'échelle du pore sont visibles à la figure 1.1.a.b. l'un milieu poreux granulaire (1.1.a), l'autre milieu poreux continu (1.1.b.). A cette échelle, la géométrie des interstices entre les grains  $\Omega$  est bien définie, et assurément complexe à première vue (d'autant plus que ces échantillons de milieux poreux ne représentent qu'une toute petite partie du volume total). En donnant accès aux structures internes visibles sur les images 1.1.a.b.,

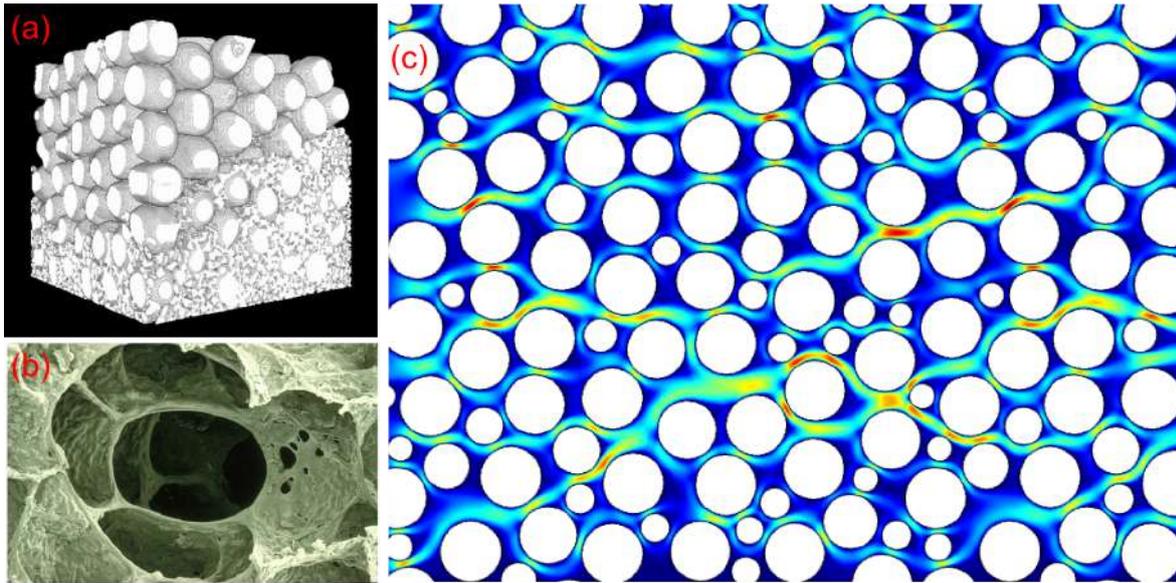


FIGURE 1.1 – (a) et (b): Exemples de structures poreuses 3D observées à l'échelle du pore. (a) Reconstruction 3D du milieu poreux étudié par [Holzner \*et al.\* \[2015\]](#), obtenu par imagerie par rayons X. (b) Image d'un conduit alvéolaire pulmonaire entouré d'alvéoles, observée au microscope électronique à balayage, tiré de [Gehr \*et al.\* \[1978\]](#). (c) Module du champ de vitesse 2D à l'échelle du pore, solution de l'équation de Navier-Stokes, résolue numériquement à l'aide du logiciel de modélisation Comsol (vitesses faibles en bleu, vitesses fortes en rouge).

les récentes avancées en imagerie de l'espace des pores ont aussi permis de quantifier la connectivité du réseau de pores en des termes topologiques, et plus précisément en fonction du genre topologique  $g$ , selon la relation [[Vogel, 2002](#)]:

$$2(1 - g) = N - C + H \quad (1.1)$$

$g$  s'interprète grossièrement comme le nombre de trous que possède un objet.  $N$  est le nombre de pores,  $C$  le nombre de connexions redondantes, et  $H$  le nombre de cavités fermées, par unité de volume. Typiquement, les milieux poreux sont hautement connectés, garantissant  $N < C$ .  $H$  est généralement petit, voire négligeable. En conséquence,  $g$  est largement positif, ce qui traduit une forte complexité topologique, qui est de fait inhérente à tous les milieux poreux. En outre, à la complexité topologique peut s'ajouter la complexité géométrique, telle que la rugosité par exemple, qui est loin d'être négligeable dans les milieux poreux naturels.

### 1.1.1.2 Dynamique des fluides visqueux à l'échelle du pore

Cette complexité à la fois topologique et géométrique est immédiatement répercutée sur la cinématique de l'écoulement ainsi que sur le transport, car la rhéologie des fluides visqueux (et en particulier, des liquides usuels tels que l'eau) impose que la vitesse du fluide par rapport à une paroi solide soit nulle à cette paroi  $\partial\Omega$  (condition de

non-glissement aux bords):

$$\mathbf{v}|_{\partial\Omega} = 0 \quad (1.2)$$

La contrainte de non-glissement aux bords 1.2 associée à la tortuosité des pores rend le champ de vitesse très complexe (cf. Fig. 1.1).

**Lois fondamentales de la dynamique:** A l'échelle d'une particule fluide (volume élémentaire de fluide), l'écoulement est régi par les équations traduisant la conservation de la masse et de la quantité de mouvement:

- Conservation de la masse: en effectuant un bilan de masse sur une particule fluide, nous obtenons l'équation de continuité:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (1.3)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du fluide. Dans le cas d'un fluide incompressible (nous ne considérons que des fluides incompressibles dans toute cette thèse),  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ , et l'équation de continuité devient:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1.4)$$

La divergence du champ de vitesse est nulle pour un écoulement incompressible.

- Conservation de la quantité de mouvement: partant de la seconde loi de Newton ( $\sum \mathbf{F} = m\mathbf{a}$ ) l'équation fondamentale de la dynamique appliquée à une particule fluide prend la forme suivante:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\sigma}' + \rho \mathbf{g} \quad (1.5)$$

où le terme  $\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$  est la dérivée particulaire (ou Lagrangienne) du vecteur vitesse exprimant le taux de variation de la vitesse perçue le long d'une trajectoire, et  $\bar{\sigma}'$  est le tenseur des contraintes tangentielles. Dans l'hypothèse d'un fluide usuel, la rhéologie du fluide est dite Newtonienne incompressible, c'est-à-dire que  $\bar{\sigma}'$  est proportionnel à la partie symétrique du tenseur des déformations:  $\sigma'_{ij} = \mu (\partial v_i / \partial x_j + \partial v_j / \partial x_i)$ , où  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide. L'équation fondamentale de la dynamique prend alors la forme suivante:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} \quad (1.6)$$

Cette équation est l'équation de Navier-Stokes. Deux types de forces s'exercent sur la particule fluide: les forces volumiques exprimées par le terme  $\rho \mathbf{g}$  (gravité) et les forces de surfaces, incluant les forces de pressions reflétées par le terme  $-\nabla p$  qui mettent le fluide en mouvement, et les forces visqueuses définies par le terme  $\mu \nabla^2 \mathbf{v}$  qui au contraire dissipent l'énergie mécanique et s'opposent au mouvement.

La résolution du système d'équations 1.4 et 1.6, associé aux conditions aux limites définies par l'équation 1.2), définit le champ de vitesse  $\mathbf{v}$ .

**Régimes d'écoulement:** Dans les conditions naturelles d'écoulement au sein des milieux poreux, l'équation de Navier-Stokes peut se simplifier. On distingue ainsi plusieurs régimes d'écoulement selon l'importance des forces inertielles sur les forces visqueuses, importance relative quantifiée par le nombre de Reynolds  $Re$ :

$$Re = \frac{vL}{\nu} \quad (1.7)$$

avec  $v$  [m/s] la vitesse caractéristique du fluide,  $L$  [m] la dimension caractéristique du système et  $\nu$  [m<sup>2</sup>/s] la viscosité cinématique. Le régime d'écoulement est dit rampant (ou de Stokes) lorsque les forces visqueuses prédominent ( $Re \ll 1$ ). Dans ce régime, les forces inertielles exprimées par le terme  $(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}$  sont négligeables devant les forces visqueuses  $\mu \nabla^2 \mathbf{v}$ , et, dans le cas d'un écoulement stationnaire ( $\partial \mathbf{v} / \partial t = 0$ ), l'équation de Navier-Stokes se simplifie alors en l'équation de Stokes:

$$\mu \nabla^2 \mathbf{v} = -\nabla p + \rho \mathbf{g} \quad (1.8)$$

**Lien entre complexité topologique et hétérogénéité du champ de vitesse:** En résolvant l'équation 1.8, nous obtenons le champ de vitesse dans l'espace des pores. La disparition du terme inertiel non-linéaire simplifie considérablement la résolution de l'équation de Navier-Stokes, mais surtout elle impose que la solution (si elle existe) est unique pour des conditions aux bords données. Un exemple de champ de vitesse, calculé en résolvant numériquement l'équation de Stokes dans une géométrie de pores 2D, est donné à la figure 1.1.c. Bien que cette géométrie soit relativement simple (géométrie 2D, aucune rugosité, grains répartis d'une façon qui pourrait être qualifiée d'homogène à plus grande échelle) comparée à celle d'un milieu poreux naturel obtenu par tomographie, le champ de vitesse exhibe déjà une importante complexité, consistant en un entrelac de chenaux rapides entre les grains et de zones de stagnation, avec des vitesses nulles aux bords.

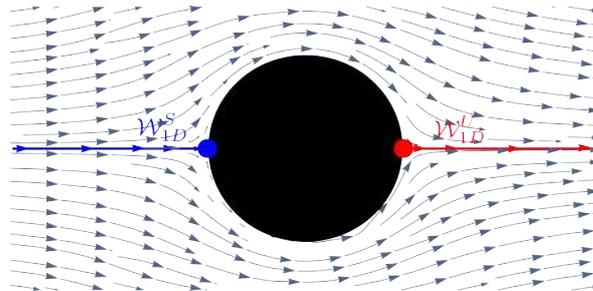


FIGURE 1.2 – Points de stagnation dans un écoulement autour d'une sphère, vue en coupe dans un plan diamétral. Le point bleu est un point de séparation, le point rouge un point de réattachement. Des variétés 1D stable  $W_{ID}^S$  et instable  $W_{ID}^U$  sont attachées aux points de séparation et de réattachement, respectivement.

Une autre caractéristique importante de l'écoulement de Stokes est que celui-ci admet des 'points de stagnation' (ou encore points 'critiques', ou 'point fixes')  $\mathbf{x}_p$ , i.e. des points du champ de vitesse de valeur locale nulle et dont la dérivée est indéfinie. Cette notion fait appel à la théorie des systèmes dynamiques [Strogatz, 2001]. Prenons l'exemple de l'écoulement analytique de Stokes autour d'une sphère (cf. figure 1.2): si la vitesse est bien nulle sur tout le pourtour de la sphère, elle est en plus indéfinie en deux points particuliers du champ de vitesse, car les vecteurs vitesse s'opposent à proximité de ces points. Précisons également que l'écoulement peut tout aussi bien admettre des points de stagnation à l'intérieur même du domaine de fluide, et pas seulement sur les bords d'un corps solide. Les points de stagnations  $\mathbf{x}_p$  dans un système dynamique peuvent être de plusieurs sortes, en fonction de leur topologie. Les deux plus importants sont visibles à la figure 1.3: il s'agit

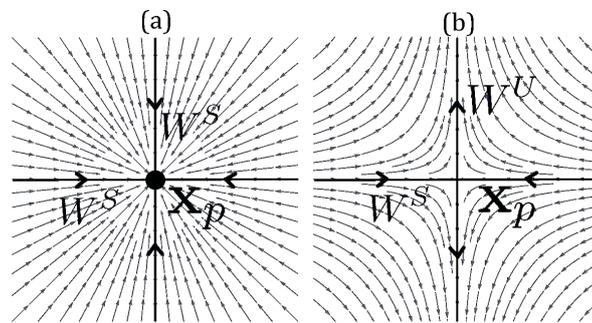


FIGURE 1.3 – Illustration de points de stagnation de type (a) point nœud et (b) point selle. Les lignes noires représentées les vecteurs propres de la matrice de stabilité du point fixe  $\mathbf{x}_p$ . Le sens de l'écoulement est contrôlé par le signe des valeurs propres associées.

d'un point nœud pour la figure 1.3.a, et d'un point selle pour 1.3.b. Le type de point de stagnation est déduit du signe des valeurs propres  $\lambda_1, \lambda_2$  de la 'matrice de stabilité', qui est l'écoulement linéarisé en leur point. Pour un point de stagnation de type selle, nous avons  $\lambda_1 < 0 < \lambda_2$ . Un point nœud a les deux valeurs propres de même signe. Lorsque celles-ci sont négatives le point nœud est dit 'puits' (le point fixe est un attracteur pour l'écoulement). A l'inverse, lorsque  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont positives, le point nœud est dit 'source' (le point fixe repousse les particules).

Les points de stagnation situés sur des surfaces solides sont nommés de deux façons différentes selon leur placement sur l'obstacle, par rapport à la direction de l'écoulement: soit point de réattachement, soit point de séparation. Le point de stagnation en amont de la sphère est un point de réattachement, car c'est l'endroit où les lignes de courant arrivent sur la sphère, avant d'en faire le tour. Le point de stagnation en aval de la sphère est un point de séparation car c'est précisément en ce point que les lignes de courant qui ont longé la surface de la sphère en sont éjectées.

Les lignes de courant attachées aux points critiques et tangentes à ses vecteurs propres forment des structures de fluide invariantes (i.e. une particule de fluide sur une de ces structures ne peut la quitter) appelées 'variétés'.

Une variété est dite stable  $W^S$  si la particule de fluide sur la variété converge vers le

point critique en  $t \rightarrow \infty$  (correspondant à une valeur propre négative), et instable  $W^U$  si elle converge vers lui en  $t \rightarrow -\infty$  (valeur propre positive). Dans un écoulement 3D, une variété peut être soit une ligne  $W_{1D}$  émergeant d'un point critique, soit une surface  $W_{2D}$  émergeant d'une ligne critique (i.e. un ensemble non-isolé de points critiques), appelée surface de séparation (Surana *et al.* [2006]).  $W_{2D}$  est une collection de trajectoires de particules fluides, toutes attirées exponentiellement vers le point critique.

La connaissance de l'emplacement des points de stagnation et de leur variété associée est cruciale car, bien que faisant partie intégrante du fluide, les variétés forment des barrières cinématiques au flux transverse minimum qui compartimentent le fluide, composant une sorte de squelette de l'écoulement [MacKay, 1994].

Le fait est que l'espace des pores *doive* contenir un nombre très significatif de points de stagnations, si l'on se réfère au théorème de Poincaré-Hopf qui stipule que le nombre de points de stagnation  $\mathbf{x}_p$  et leur type  $\gamma_p$  sont reliés au genre topologique  $g$  par:

$$\sum_p \gamma_p(\mathbf{x}_p) = 2(1 - g) . \quad (1.9)$$

Les différents types de points de stagnation sont les 'points selles' ( $\gamma_p = -1$ ) et les points nœuds ( $\gamma_p = 1$ ). D'après Vogel [2002] le terme  $2(1 - g)$  est largement négatif dans l'espace des pores, ce qui implique qu'une majorité de points selles doit y être présente. Comme nous le verrons plus en détails dans les chapitres 3 et 4, l'existence des points de stagnation et de leur variété associée dans l'écoulement à travers les milieux poreux peut avoir un impact considérable en termes de transport et de mélange.

### 1.1.1.3 Dynamique des fluides à l'échelle de Darcy

**Loi de Darcy:** Lorsque l'on s'intéresse aux écoulements à l'échelle du bassin versant par exemple, il est bien sûr très difficile de considérer l'ensemble de la complexité du réseau de pores sur tout le volume du système. Une autre description du milieu poreux, à plus grande échelle, devient nécessaire. On choisit l'échelle de Darcy, ou échelle du Volume Elementaire Représentatif (VER) [Bear, 1972]. C'est l'échelle à partir de laquelle les fluctuations locales sont lissées, de sorte que l'on peut définir des grandeurs continues macroscopiques telles que la porosité et la perméabilité. À cette échelle, la géométrie de l'espace des pores n'est plus explicitement définie, mais est désignée en termes de fraction volumique des cavités dans un volume considéré. La description des grandeurs physiques à l'échelle de Darcy est obtenue par un changement d'échelle faisant appel à une moyenne volumique sur le VER. La dynamique du fluide est ainsi décrite par la loi de Darcy, obtenue par moyennage de l'équation de Stokes 1.8 sur le VER; elle stipule la proportionnalité entre la vitesse moyenne apparente du fluide et le gradient de pression qui crée l'écoulement:

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = -\frac{k(\mathbf{x})}{\mu} \nabla p(\mathbf{x}, t) \quad (1.10)$$

avec  $\mu$  la viscosité dynamique et  $p(\mathbf{x}, t)$  la pression de fluide. Le coefficient  $k(\mathbf{x})$  est le champ de perméabilité intrinsèque (isotrope), qui quantifie la facilité avec laquelle le milieu poreux laisse passer les fluides Newtoniens. La perméabilité est un scalaire  $k(\mathbf{x})$  pour un milieu isotropique, mais se transforme en un tenseur de perméabilité  $\mathbf{K}(\mathbf{x})$  pour un milieu anisotropique. Un exemple de champ de perméabilité définissant un milieu po-

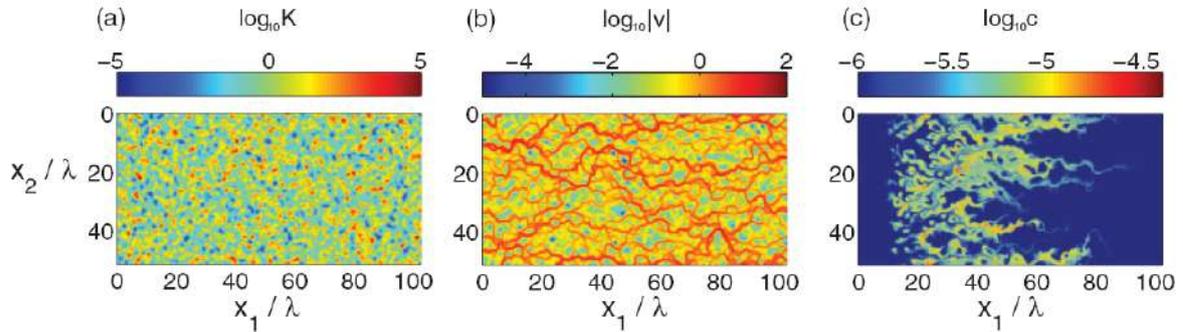


FIGURE 1.4 – (a) Champ de conductivité hydraulique lognormal 2D, avec une variance de  $\sigma_{\ln K}^2 = 9$  et une longueur de corrélation  $\lambda = 10$ . (b) Champ de vitesse simulé. (c) Image du champ de concentration  $C(\mathbf{x}, t = 20\tau_a)$  advecté par (b) à partir d’une injection instantanée, pour  $Pe = 10^2$ . Images extraites de [Le Borgne \*et al.\* \[2011\]](#).

reux 2D à l’échelle de Darcy est visible en la figure 1.4.a. L’hétérogénéité du milieu est contrôlée par les paramètres de variance de perméabilité et de longueur de corrélation, censée représenter au mieux l’hétérogénéité dans des structures géologiques. La figure 1.4.b. montre le champ de vitesse simulé dans ce champ de conductivité hydraulique à partir de la loi de Darcy 1.10. Comme à l’échelle du pore, nous observons à nouveau un champ de vitesse complexe, constitué à la fois de chenaux rapides et de zones de stagnation, qui reflètent l’hétérogénéité du champ de perméabilité.

**Topologie de l’écoulement de Darcy:** La topologie de l’écoulement de Darcy est totalement différente de celle de l’échelle du pore. Ici, plus d’interfaces liquide/solide, donc plus non plus de vitesses absolument nulles, et encore moins de points de stagnation et de surfaces matérielles de séparation. Un autre aspect important de l’écoulement de Darcy, dans un champ de perméabilité isotrope, est qu’il est assimilable topologiquement à un écoulement 2D. En effet, dans ce cas la densité d’hélicité locale, une mesure de la complexité spatiale quantifiant la capacité d’un écoulement à transmettre un mouvement hélicoïdal et définie comme le produit scalaire de la vitesse  $\mathbf{v}$  et de la vorticité  $\boldsymbol{\omega} = \nabla \wedge \mathbf{v}$ , est nulle:

$$h = \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\omega} = 0, \quad (1.11)$$

et ce bien que la vorticité dans un milieu hétérogène  $k(\mathbf{x})$  soit non-nulle, car  $\boldsymbol{\omega} = \nabla \wedge \mathbf{v} = \nabla k(\mathbf{x}) \wedge \nabla p(\mathbf{x}) \neq 0$ . Dans ce cadre, [Sposito \[1997, 2001\]](#) a montré que les lignes de courant d’un écoulement à hélicité nulle sont confinées sur des ‘surfaces de Lamb’, et que le flux de Darcy est par conséquent réductible topologiquement à un écoulement 2D. Comme nous

le verrons par la suite, cette simplification topologique rend l'échelle de Darcy inapte à estimer correctement le mélange.

### 1.1.2 Transport en milieu poreux

L'opération de mélange est intimement liée aux processus de transport qui se chargent de déplacer les molécules de soluté (substance dissoute dans le fluide). La description du transport diffère selon que l'on se positionne à l'échelle du pore, ou à l'échelle de Darcy.

#### 1.1.2.1 Transport à l'échelle du pore:

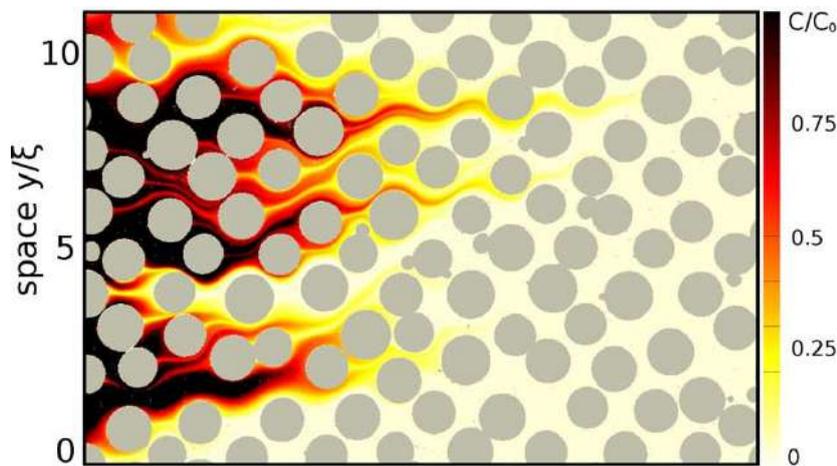


FIGURE 1.5 – Champ de concentration d'un soluté injecté de façon continue et advecté par l'écoulement dans un milieu poreux 2D à l'échelle du pore, extrait d'une expérience de [de Anna et al. \[2014\]](#), dont l'article est accessible en annexe [A.1](#)

**Mécanismes microscopiques:** L'image 1.5 présente un exemple de transport de soluté conservatif (i.e. non-réactif) dans l'espace de pores. Les processus microscopiques contrôlant le devenir de chaque molécule de soluté à cette échelle sont la diffusion et l'advection:

- L'advection désigne le transport d'une quantité scalaire (chaleur, concentration d'une espèce chimique...) qui est attachée aux particules fluides. Le flux de matière dissoute  $\mathbf{J}_a$  transporté par advection (et dénoté *flux advectif*) par l'écoulement de vitesse  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ , est:

$$\mathbf{J}_a = \mathbf{v}c \quad (1.12)$$

avec  $c(\mathbf{x}, t)$  la concentration du soluté.

- La diffusion moléculaire est le phénomène caractérisant le mouvement des molécules par agitation thermique. Les particules solides ou objets mésoscopiques en suspension (colloïdes, gouttes, vésicules, bulles) ne dépassant pas le  $\mu\text{m}$  y sont également soumises. Le déplacement par agitation thermique, aussi appelé 'mouvement Brownien', est totalement aléatoire. Le mouvement brownien se traduit à

l'échelle macroscopique par la migration des espèces des régions de fortes concentrations vers les régions de concentrations plus faibles. Cette migration est régie par la première loi de Fick, qui définit le flux  $\mathbf{J}_d$  de soluté résultant d'une inhomogénéité de concentration comme:

$$\mathbf{J}_d = -D_m \nabla c \quad (1.13)$$

avec  $D_m$  le coefficient de diffusion et  $\nabla c$  le gradient de concentration.  $\mathbf{J}_d$  est dénoté *flux diffusif*. Dans un fluide au repos, la diffusion moléculaire est alors le mécanisme responsable de l'augmentation du volume occupé par le soluté, caractérisé par un déplacement quadratique moyen des molécules proportionnel au temps, selon la relation suivante:

$$\langle X(t)^2 \rangle = 2D_m t \quad (1.14)$$

$\langle X(t)^2 \rangle$  variant linéairement en temps est caractéristique des processus dits 'fickiens' ou 'diffusifs normaux'. Tout en augmentant l'espace occupé par le soluté, la diffusion lisse les gradients de concentration, et contribue ainsi à l'homogénéisation du champ de concentration dans le volume total de fluide.

Pour de petites molécules, le coefficient de diffusion moléculaire dépend de la température, de la dimension caractéristique de la particule et la viscosité dynamique du fluide, selon la relation de Stokes-Einstein:

$$D_m = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (1.15)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide, et  $r$  le rayon de la particule.

**Equation du transport:** L'équation régissant le transport à l'échelle microscopique couplant l'advection et la diffusion est bâtie à partir du bilan de masse appliqué à un élément fluide (cf. équation de continuité 1.3):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (1.16)$$

avec  $\mathbf{J}$  la somme des flux diffusifs et advectifs  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_a + \mathbf{J}_d$ . En intégrant  $\mathbf{J}_a$  (1.12) et  $\mathbf{J}_d$  (1.13) dans 1.16, et en considérant que l'écoulement est incompressible ( $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ), nous aboutissons à l'équation suivante,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla c + D_m \nabla^2 c \quad (1.17)$$

qui décrit l'évolution du champ de scalaire dans un cadre Eulérien. L'importance relative de l'advection par rapport à la diffusion est quantifiée par le nombre de Péclet:

$$Pe = \frac{vL}{D_m} \quad (1.18)$$

avec  $\nu$  la vitesse interstitielle moyenne du fluide et  $L$  la dimension caractéristique du système. Pour une même cinétique de l'écoulement, un  $Pe$  plus élevé (un écoulement visqueux ou de traceur faiblement diffusif par exemple) aura tendance à ralentir le mélange.

D'autre part, les parois solides agissent généralement comme des barrières au transport:

$$\mathbf{n} \cdot \nabla c|_{\partial\Omega} = 0 \quad (1.19)$$

L'évolution d'un champ de concentration  $\mathbf{c}(\mathbf{x}, t)$  dans l'espace des pores, tel que celui montré à la figure 1.5 est modélisé par le système d'équations associant un flux nul aux parois solides 1.19 à l'équation du transport 1.17. L'image 1.5 représentant un instant précis de l'injection de soluté illustre bien la nette fluctuation du champ de concentration à l'intérieur même des pores.

### 1.1.2.2 Transport à l'échelle de Darcy

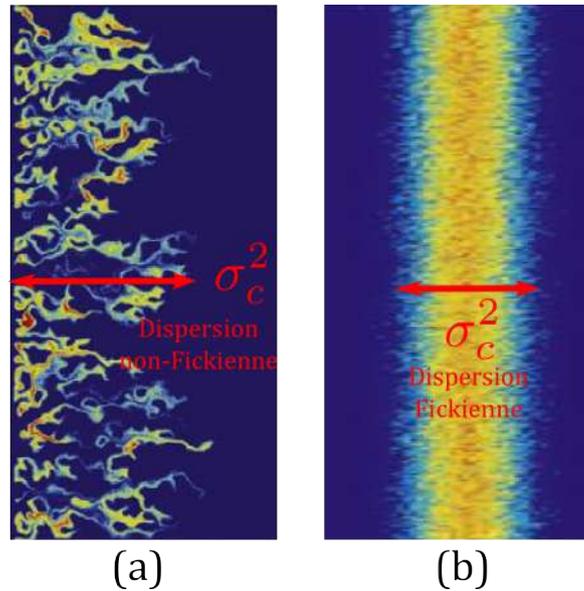


FIGURE 1.6 – (a) Champs de concentration d'une injection instantanée dans un milieu poreux (a) hétérogène; (b) homogène, à l'échelle de Darcy.  $\sigma_c^2$  représente l'échelle caractéristique de dispersion.

Le transport de soluté dans un milieu homogène et isotrope à l'échelle de Darcy est gouverné par l'équation d'advection-dispersion (ADE), qui s'écrit [Bear, 1972]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot (\bar{\mathbf{v}}c) + \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla c) \quad (1.20)$$

Cette équation est très similaire à l'équation de transport 1.17 prévalant à l'échelle microscopique, à deux différences importantes près: la vitesse intervenant dans l'équation est une vitesse moyennée sur plusieurs volumes de pores;  $\mathbf{D}$  n'est plus un scalaire, mais un tenseur, appelé "coefficient de macrodispersion", exprimant l'effet conjugué de la diffusion moléculaire  $D_m$  et des fluctuations de la vitesse interstitielle sur la dispersion du

traceur. La composante longitudinale du coefficient de dispersion est définie comme le taux de variation de la variance de distribution longitudinale de concentration, soit:

$$D_L(t) = \frac{1}{2} \frac{d\sigma_c^2}{dt} \quad (1.21)$$

avec  $\sigma_c$  représentant la distance caractéristique d'étalement du soluté, calculée comme l'écart-type longitudinal du panache de soluté:

$$\sigma_c^2 = \int d\mathbf{x} \mathbf{x}^2 c(\mathbf{x}, t) - \left( \int d\mathbf{x} \mathbf{x} c(\mathbf{x}, t) \right)^2 \quad (1.22)$$

Dans un milieu homogène (cf. figure 1.6.b.), l'évolution du champ de concentration est analogue à un processus diffusif:  $\sigma_c^2$  évolue linéairement avec le temps, et  $D_L$  est constant. C'est un processus Fickien, caractérisé par une distribution longitudinale Gaussienne. En revanche pour un milieu hétérogène (cf. figure 1.6.a.), le transport est qualifié d' "anormal" ou encore de non-fickien" car l'étalement du nuage est plus rapide ou plus lent qu'un étalement diffusif, c'est-à-dire que la dépendance de  $\sigma_c^2$  vis-à-vis du temps et une loi de puissance d'exposant différent de 1. La distribution de concentration est asymétrique.  $D_L$  n'est plus constant, et l'ADE 1.20 n'est plus apte à rendre compte du transport dans ce régime, ni qualitativement ni quantitativement. Toutefois, même dans un milieu hétérogène, lorsque les particules ont expérimenté tout le spectre de vitesse du milieu,  $D_L$  atteint une valeur asymptotique constante, et le transport peut à nouveau être décrit comme un processus diffusif: un régime normal succède à un régime anormal. Nous verrons par la suite que ces différents régimes impliquent des comportements de mélange radicalement différents, ce que nous pouvons déjà deviner en comparant les figures 1.6.a.) et 1.6.b.).

## 1.2 Mélange

### 1.2.1 Définition du mélange

Il convient maintenant de donner une définition du processus de mélange:

Le mélange est l'ensemble des mécanismes contribuant à l'homogénéisation d'un champ scalaire initialement ségrégué dans l'espace. Dans notre cas, le champ scalaire en question sera le champ de concentration d'une substance dissoute (soluté). Ainsi, l'état de mélange caractérise un état de transition depuis la distribution initialement hétérogène jusqu'à sa complète uniformisation. La figure 1.7 montre plusieurs états successifs du mélange d'un traceur (c'est-à-dire un soluté coloré ou fluorescent) transporté par un écoulement de jet (écoulement turbulent) dans un conduit à différentes distances de l'injection. Cette expérience, menée par Duplat et Villermaux [2008], illustre l'homogénéisation progressive du champ de concentration dans l'espace et le temps. L'état de mé-

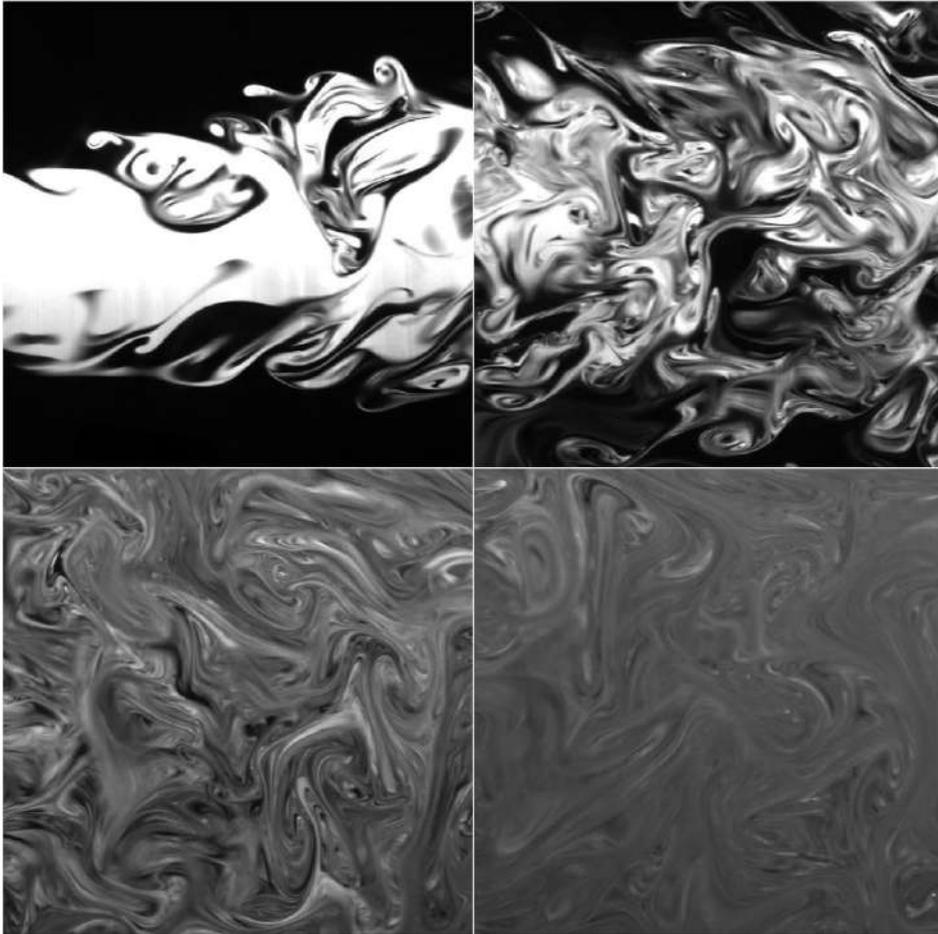


FIGURE 1.7 – Exemple d’un mélange de colorant injecté dans un écoulement de jet ( $Re \sim 10^4$ ), illustré par 4 coupes successives dans le sens de l’écoulement révélant l’uniformisation progressive du champ de concentration (extrait de Duplat et Villermaux [2008]).

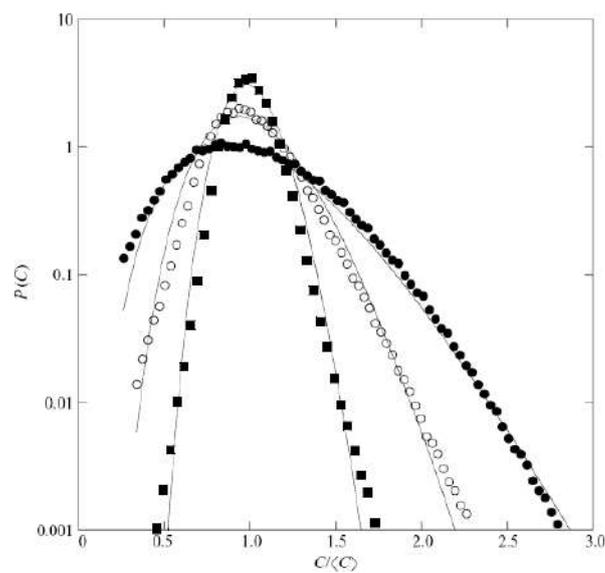


FIGURE 1.8 – Evolution de  $p(C)$  associée à l’expérience de la figure précédente, avec les symboles  $\circ$ ,  $\bullet$ , et  $\blacksquare$  correspondant à des distances croissantes de l’injection.

lange est totalement quantifié par la distribution des concentrations  $p(C)$ , calculée ici sur l'ensemble des pixels de chaque image (cf. figure 1.8). D'après cette figure, la progressive uniformisation du champ de concentration est reflétée par la diminution de la concentration maximale, ainsi que par la contraction de la distribution de concentration autour d'une valeur moyenne intermédiaire. A la fin théorique du processus, i.e. pour un mélange complet, la distribution de concentration convergera vers un pic de Dirac centré sur cette valeur moyenne.

### 1.2.1.1 Mécanismes du mélange

Les mécanismes physiques régissant le mélange sont évidemment les mêmes que ceux à l'origine du transport, i.e. les processus qui vont amener les éléments de fluides à explorer l'ensemble du domaine. Dans le cas de fluides miscibles, ces mécanismes sont la diffusion moléculaire et l'advection.

Si l'on considère une goutte de soluté dans un liquide stagnant, donc sujette à la seule diffusion (voir figure 1.16a), le rayon de la goutte de soluté s'accroît selon  $s = \sqrt{\langle X(t)^2 \rangle} = \sqrt{2Dt}$ . Le temps caractéristique de mélange/homogénéisation est alors  $t_D = \frac{s^2}{2D}$ . Ce temps est d'autant plus long que  $D$  est faible. Les valeurs mesurées ou calculées à partir de la loi de Stokes-Einstein (5.5) sont de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Par conséquent, la diffusion moléculaire seule est relativement inefficace en termes de taux de mélange.

Nous faisons tous face à cette situation au quotidien lorsque nous voulons par exemple mélanger un coulis de fruit rouge dans du fromage blanc, ou mélanger les ingrédients pour un gâteau... Attendre que la diffusion seule agisse pour mélanger les ingrédients est bien sûr inconcevable! Afin d'accélérer le mélange, nous contournons intuitivement ce problème en brassant manuellement les substances, les mettant en mouvement, ce qui a pour effet d'augmenter leur interface de contact. Après un certain temps le fluide est rapidement parcouru de stries qui emplissent de plus en plus l'espace et s'agglomèrent entre elles, ce qui, associé à la diffusion, mène rapidement à la complète homogénéisation de la mixture.

Ce phénomène de transport de matière dissoute par le déplacement du fluide est l'advection, que nous avons présentée précédemment au paragraphe 1.1.2.1.

Pour caractériser l'advection, il est souvent bien plus pratique de se placer dans un cadre Lagrangien, i.e. de visualiser les trajectoires des particules fluides qui advectent le soluté, car un champ de vitesse même en apparence simple et régulier peut produire un écoulement - et donc un mélange - complexe. Pour ce faire nous résolvons le système dynamique suivant (aussi appelé équation d'advection):

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \quad (1.23)$$

où  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$  est le champ de vitesse Eulérien (par exemple une solution de l'équation de Stokes pour des écoulements lents). L'équation 1.23 est l'équivalent Lagrangien de l'équa-

tion eulérienne du transport ADE 1.17, sans le terme diffusif.  $\mathbf{x}$  représente une trajectoire qui dépend de la condition initiale, c'est-à-dire de la position de la particule fluide au temps de référence. L'observation de l'évolution temporelle d'un panache de traceur très peu diffusif (i.e.  $Pe \rightarrow +\infty$ ) renseigne sur l'advection qu'il subit, puisque chaque particule fluide contenue dans le volume initial du traceur est advectée par l'écoulement hétérogène et que cette advection dépend de la position initiale de la particule. Sur la figure 1.9

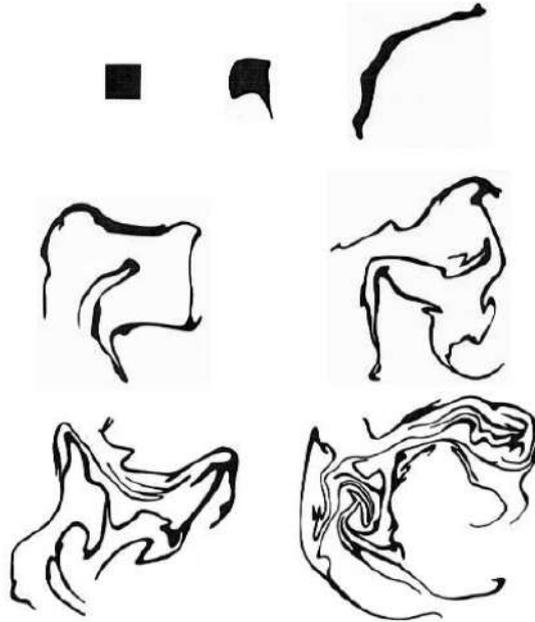


FIGURE 1.9 – Expérience de mélange réalisée par WELANDER [1955], montrant la déformation subie à plusieurs temps successifs par un panache de traceur non-diffusif initialement contenu dans un volume cubique et soumis à un écoulement 2D laminaire hétérogène et dépendant en temps.

on voit clairement que le panache initial est progressivement déformé par l'écoulement hétérogène en une structure lamellaire. Etudier l'effet de l'advection sur le mélange revient à observer la façon dont les trajectoires se séparent les unes des autres, ce qui revient à considérer la déformation des particules fluides concernées. Pratiquement, un traceur placé dans un écoulement hétérogène s'étire en forme de strie ou lamelle suite à une déformation subie dans une direction préférentielle, ce qui augmente la surface de contact entre le traceur et le fluide non chargé en traceur. Par conservation de la masse, cet étirement est compensé par une réduction de l'épaisseur  $s$  de la lamelle. C'est là qu'intervient le processus de diffusion pour uniformiser la concentration et achever le processus de mélange: la compression transverse de la lamelle accentue les gradients de concentration transverses, ce qui, d'après la relation 1.18, stimule le processus de diffusion. La diffusion prend ensuite le pas sur la compression purement mécanique de la lamelle et va lisser les gradients de concentration, ce qui a pour effet de 'flouter' la structure lamellaire (figure 1.10). L'évolution de l'épaisseur de striation  $s$  est ainsi régie par la compétition entre l'élongation, qui tend à la réduire, et la diffusion qui à l'opposé tend à l'accroître. En présence de substances réactives, et si l'interface discutée présentée à la figure 1.10 est l'in-

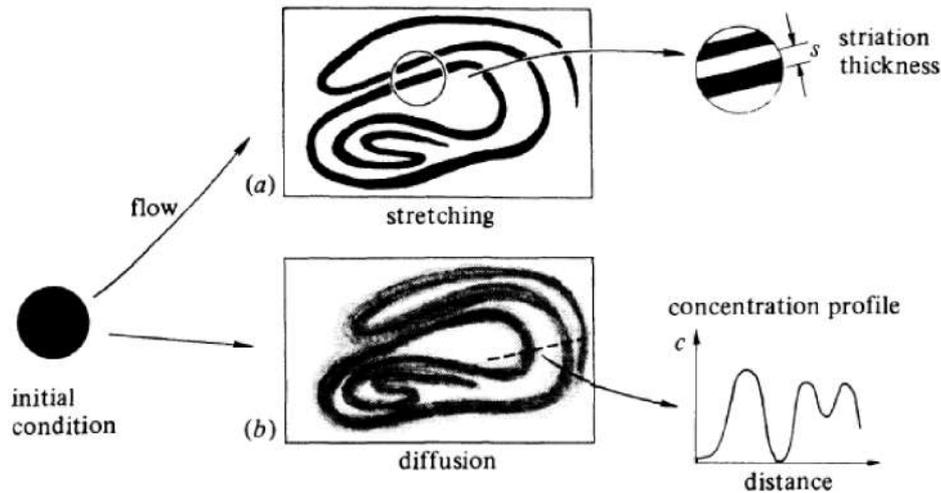


FIGURE 1.10 – Image tirée de Ottino [1989] illustrant: a. l’effet de l’advection seule sur une goutte de colorant. b. l’effet de la diffusion, cumulée à l’advection.

terface entre les deux réactifs fluides,  $s$  est la distance sur laquelle les molécules doivent diffuser pour réagir.  $s$  est donc une dimension importante du système, considérée par Ottino [1989] comme une mesure de l’état du mélange.

En résumé, la diffusion moléculaire est le véritable processus d’uniformisation du champ de concentration, mais brasser le fluide dope la diffusion et par conséquent accélère le mélange.

### 1.2.1.2 Diversité des problèmes associés au mélange

Dans les écoulements hétérogènes et à nombre de Péclet élevé, l’essentiel de la complexité du mélange est contenue dans le terme advectif  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ : le mélange est intimement lié à l’écoulement sous-jacent, qui va successivement étirer et plier l’élément de fluide. L’étude de l’advection d’un champ de scalaire est ainsi l’approche basique pour comprendre le problème général du mélange. La diversité du processus de mélange est le reflet de la fabuleuse diversité des écoulements présents dans la nature. Les problèmes relatifs au mélange portent en effet sur une énorme gamme de nombres de Reynolds  $Re$ , depuis les écoulements laminaires ( $Re \ll 1$ ) tels que le mélange dans le manteau terrestre ( $Re \sim 10^{-20} - 10^{-15}$ ), en passant par le mélange de polymères ( $Re \sim 10^{-10} - 10^{-1}$ ), les écoulements dans le sous-sol ( $Re \sim 10^{-8} - 10^0$ ), jusqu’aux écoulements turbulents ( $Re \gg 1$ ) comme la combustion ( $Re \sim 10^{10}$ ), la dispersion de contaminants dans l’océan ou l’atmosphère ( $Re \sim 10^2 - 10^{11}$ ), ou bien le mélange opérant à l’intérieur des étoiles ( $Re \sim 10^{20}$ ), soit une variation du Reynolds sur un total de 40 ordres de grandeur [Ottino, 1989, 1990].

### 1.2.1.3 Efficacité du mélange

Le problème du mélange est historiquement associé aux écoulements turbulents, car ces derniers sont généralement très efficaces en terme de mélange, attendu que dans ce

cas les particules initialement proches les unes des autres s'éloignent exponentiellement dans le temps [Manneville, 2004]. L'augmentation exponentielle de la longueur de l'interface de soluté est caractéristique du mélange dit 'chaotique' (phénomène décrit plus avant dans ce manuscrit). Ceci est bien illustré par l'exemple correspondant à la figure 1.7 qui est le résultat du mélange par un écoulement turbulent: ce sont les fluctuations de vitesse spontanées et aléatoires inhérentes à la turbulence qui étirent et replient l'interface de soluté, et mènent à une rapide uniformisation du scalaire dans le conduit. Cet étirement exponentiel de l'interface est synonyme de mélange extrêmement efficace. A l'opposé (en terme de  $Re$ ), on serait tenté de croire que le mélange dans les écoulements à faible  $Re$  est moins efficace, puisque les effets inertiels sont absents. Pourtant, dans ces écoulements aussi l'action combinée des étirements et pliages peut être génératrice de mélange chaotique [Aref, 1984; Chaiken *et al.*, 1986].

Ainsi, même un champ de vitesse continu et régulier dans un cadre Eulérien peut produire un mélange très complexe. Le mélange chaotique est d'ailleurs systématiquement recherché dans les applications industrielles nécessitant un mélange rapide de liquides très visqueux tels que les polymères, à l'aide de micro-mélangeurs construits dans cette optique [Stroock, 2002].

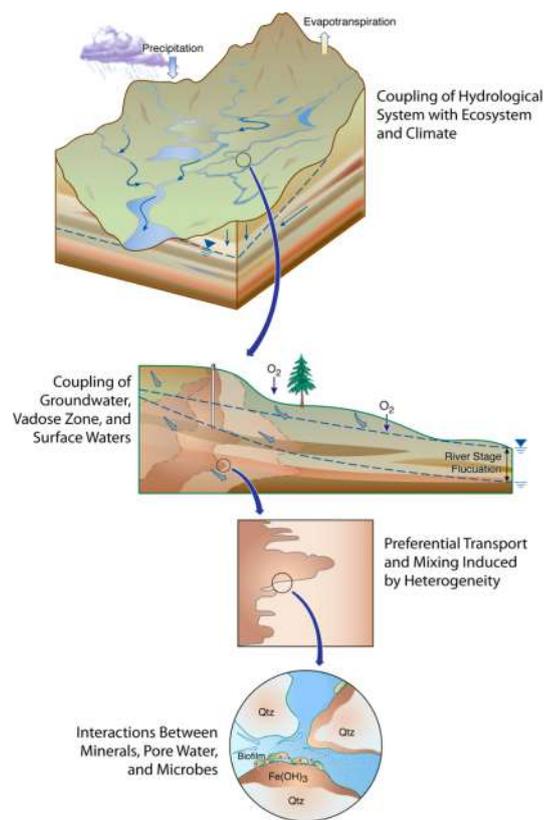
Face à cette complexité, la question se pose alors de la façon de mesurer et quantifier le degré de mélange. Bien sûr, une description exacte sera donnée par la localisation de l'interface de soluté en temps et en espace. Mais une telle description n'est pas toujours possible, pour un mélange chaotique par exemple, car une erreur sur la position initiale des particules sera dans ce cas amplifiée de manière exponentielle, erreur devenant vite rédhibitoire. Divers moyens de mesure de l'état du mélange ont vu le jour pour contourner ce problème, que l'on peut regrouper principalement en deux approches différentes: la première axée sur une description du produit global du processus de mélange, et une seconde s'appliquant plutôt à décrire la géométrie de l'interface de mélange affectée par les mécanismes de transport. L'une ou l'autre de ces approches est choisie essentiellement en fonction du nombre de Reynolds de l'écoulement sous-jacent, et de l'échelle spatiale sur laquelle est évaluée le niveau d'homogénéisation (échelle moléculaire pour les réactions, ou macroscopique pour les courants océaniques...).

Dans la partie suivante, nous nous focalisons sur les techniques développées pour la caractérisation du mélange dans les milieux poreux, dont l'écoulement sous-jacent est à très faible nombre de Reynolds (écoulement de Stokes), au détriment des techniques adaptées à la turbulence, trop éloignées de notre sujet d'étude.

### 1.2.2 Mélange dans les milieux poreux

Dans cette partie, nous dressons un bref état de l'art de la question du mélange dans les milieux poreux.

La description du mélange dans les milieux poreux est fortement dépendante de l'échelle



ESD10-007

FIGURE 1.11 – Schéma extrait de [Hubbard et Linde \[2010\]](#) illustrant la complexité des interactions entre les processus intervenant à différentes échelles de temps et d'espace dans les milieux poreux naturels.

spatiale d'observation: à la complexité des écoulements s'ajoute souvent une très forte disparité des processus biogéochimiques, intervenant à plusieurs échelles spatiales, et interagissant les uns avec les autres. La figure 1.11 illustre quelques uns de ces processus dans l'exemple du bassin versant, depuis l'échelle du pore (interactions entre minéraux, espèces chimiques en solution et bactéries par exemple), jusqu'à l'échelle macroscopique (couplage du système hydrologique avec le climat...). Il est évidemment impossible de prendre en compte l'ensemble de ces interactions sur tout un bassin versant dans une analyse numérique. Selon que l'on veuille quantifier une quantité de masse produite par réaction (très dépendantes des hétérogénéités du champ de vitesse à l'échelle du pore), ou déterminer l'impact d'une intrusion d'eau salée dans un aquifère (biseau salé), l'approche de mesure du mélange sera nécessairement différente. Plusieurs méthodes de caractérisation du mélange ont été élaborées, parfois propres aux milieux poreux, notamment pour faire face à ce comportement multi-échelle.

### 1.2.2.1 La dispersion comme mesure du mélange

Lorsqu'on considère le transport d'un panache de soluté à travers un milieu poreux hétérogène, la première observation notable est que celui-ci s'étale selon une structure lamellaire dans la direction longitudinale de l'écoulement sous l'effet des fluctuations de vitesse, et ce quelle que soit l'échelle d'observation (cf. figures du transport à l'échelle du pore 1.5 et à l'échelle de Darcy 1.6.a.). Ce phénomène est la 'dispersion' du soluté. Fatalement, cela a un impact sur les niveaux de concentration, et donc sur le mélange. La dispersion constitue ainsi l'approche classique de caractérisation du mélange dans les milieux poreux hétérogènes. Pour bien comprendre ce qu'implique le coefficient de dispersion et sa relation avec le mélange, prenons l'exemple de la dispersion de Taylor-Aris [Taylor, 1953] par un écoulement dans un tube (écoulement de Hagen-Poiseuille), qui furent les premiers à introduire le coefficient de dispersion. Ce modèle de Taylor est fon-

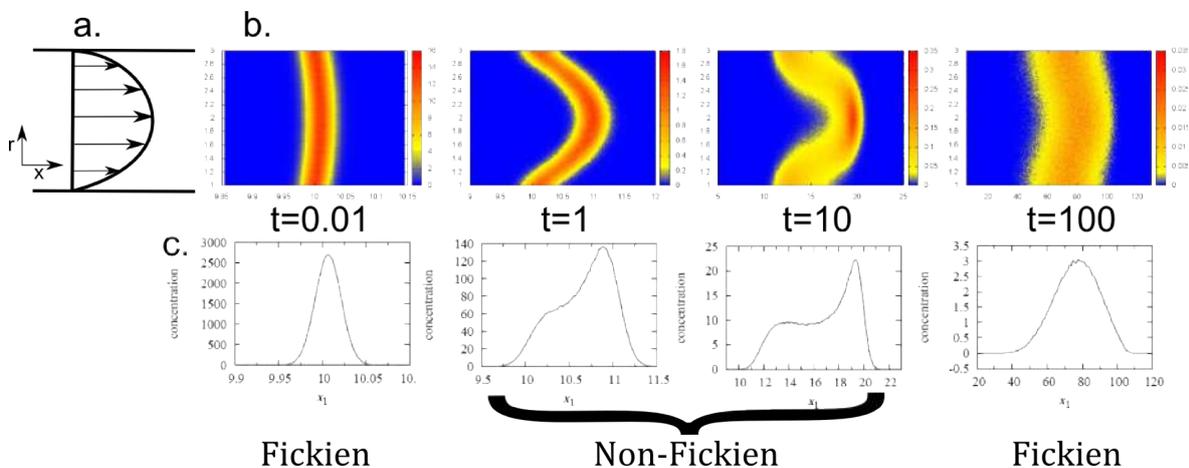


FIGURE 1.12 – a. Ecoulement de Hagen-Poiseuille. b. Dispersion de Taylor-Aris, montré à plusieurs temps après l'injection de soluté. c. Distribution de concentration intégrée sur la verticale, pour les mêmes temps.

dateur et d'autant plus pertinent pour l'étude des milieux poreux que l'on peut considérer l'écoulement de Hagen-Poiseuille comme un écoulement dans un pore, au prix d'une géométrie hautement idéalisée. La solution de Hagen-Poiseuille à un écoulement de Stokes dans une conduite cylindrique, pour une différence de charges constante, est donnée par le profil parabolique des vitesses  $v(r) = v_0 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)$  avec  $r$  la distance radiale dans le tube,  $a$  le rayon du tube et  $v_0$  est la vitesse maximale au centre du canal, voir Fig. 1.12a. Le transport d'une ligne de traceur initialement perpendiculaire à l'écoulement est visible à la figure 1.12b, à plusieurs temps successifs. Le coefficient de dispersion est calculé

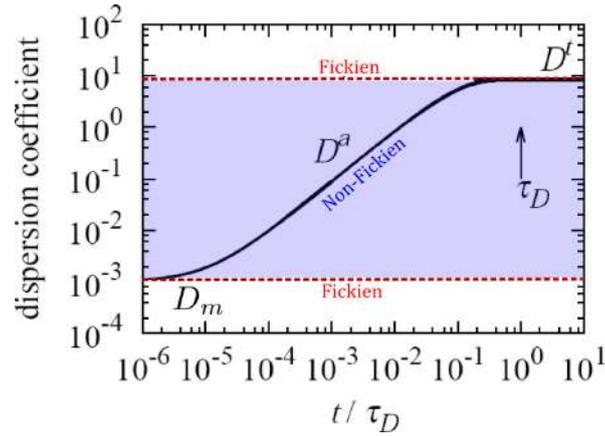


FIGURE 1.13 – Evolution temporelle classique du coefficient de dispersion apparent ( $Pe = 10^2$ ).

à partir de l'équation 1.21, et son évolution temporelle présentée à la figure 1.13. On y distingue plusieurs régimes de dispersion, qui se succèdent plus ou moins rapidement selon la valeur du nombre de Péclet  $Pe$ , défini ici comme le ratio du temps de diffusion transverse sur le temps d'advection longitudinale, soit  $Pe = \sqrt{\tau_D/\tau_v}$  avec  $\tau_D = 2a^2/D$  (la diffusion étant le seul mécanisme de transfert transverse) et  $\tau_v = 2D/v_m^2$  avec  $v_m = v_0/2$  la vitesse moyenne du fluide. Pour des temps  $t \ll \tau_v$ , le champ de vitesse n'affecte pas encore la forme de la ligne de traceur, au contraire de la diffusion qui l'élargit légèrement. La diffusion est donc le transport dominant, et le coefficient de dispersion apparent vaut  $D^a(t) \simeq D_m$  avec  $D_m$  le coefficient de diffusion moléculaire (voir 1.13). Le profil longitudinal de concentration est Gaussien (voir première figure de 1.12.c), reflétant le caractère fickien du transport à ce moment. On retrouve ce profil Gaussien de la distribution de concentration pour des temps asymptotiques  $t \gg \tau_D$  (voir dernière figure de 1.12.c), mais cette fois-ci le coefficient de dispersion intègre à la fois la diffusion et les fluctuations de vitesse:  $D^t = \lim_{t \rightarrow \infty} D^a(t)$ . Le transport de soluté dans ce régime est contrôlé par l'équation d'advection-dispersion (ADE) à une dimension:

$$\frac{\partial c(x_1, t)}{\partial t} = v_m \frac{\partial c(x_1, t)}{\partial x_1} - D^t \frac{\partial^2 c(x_1, t)}{\partial x_1^2} \quad (1.24)$$

Dans ce régime asymptotique,  $D^a(t)$  tend vers une valeur constante  $D^t$ , garantissant de nouveau un régime Fickien. D'après l'équation 1.21, la largeur du profil de concentra-

tion longitudinal moyen évolue comme  $\sqrt{\sigma_c^2} \sim \sqrt{D^a t}$ , dynamique typiquement diffusive. Dans le régime Fickien, le mélange est complet sur la direction transverse à l'écoulement. Les concepts de dispersion et mélange ne font plus qu'un. En revanche, il existe un régime intermédiaire pour  $\tau_v \ll t \ll \tau_D$  où la dynamique de dispersion diffère des précédentes en ce sens que  $D^a(t)$  croît continument. Le transport est donc super-diffusif, c'est-à-dire que la dispersion est plus rapide qu'une dispersion Fickienne. Ce régime intermédiaire est caractérisé par un profil de concentration non plus Gaussien, mais asymétrique (comme illustré par les profils aux temps  $t = 1$  et  $t = 10$  de la figure 1.12.c.) qui tire son origine du mélange encore incomplet dans la section du canal. En effet, à  $t > \tau_v$ , l'écoulement étire la ligne de traceur par cisaillement, qui par conservation de la masse réduit sa largeur, augmentant les contrastes de concentrations, renforçant finalement l'effet de la diffusion transverse à la direction de l'écoulement. D'ailleurs on observe sur la figure 1.12.b. à  $t = 10$  une augmentation de la largeur de la ligne de soluté en même temps qu'une réduction de la concentration maximale, en comparaison avec la figure au temps précédent. On peut remarquer également que la ligne est sensiblement plus large dans les zones de cisaillement les plus importantes, i.e. les zones où la ligne a subi les plus fortes elongations, et où par conséquent le mécanisme de diffusion a été stimulé prioritairement.

Le point important est que le modèle de l'ADE 1.25 n'est plus viable dans ce régime pré-asymptotique pour la prédiction de la distribution de concentration asymétrique, et donc pour la prédiction de l'état de mélange. Dans ce régime pré-asymptotique, qui se manifeste par un mélange incomplet dans la section, la connaissance de  $D^a(t)$  seule ne nous renseigne finalement que sur la durée du régime, non sur la variabilité spatiale du scalaire. Les concepts de dispersion et de mélange doivent être séparés. Ces mécanismes qui mènent à un régime de dispersion non-Fickien et à un mélange incomplet sont fondamentalement les mêmes pour les écoulements dans les milieux poreux. Dans l'espace des

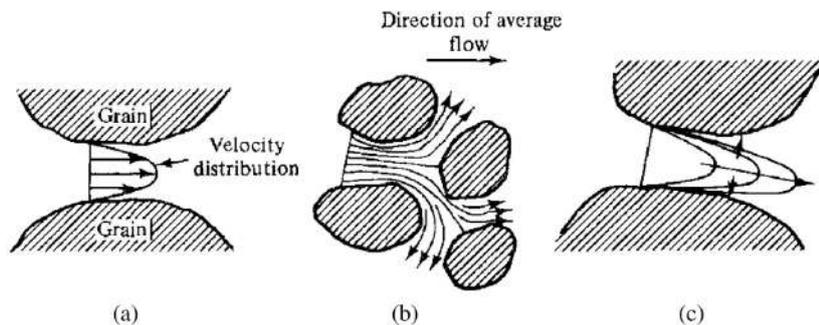


FIGURE 1.14 – Mécanismes de dispersion hydrodynamique agissant à l'échelle du pore. (a) Dispersion mécanique par l'écoulement de Poiseuille entre deux grains. (b) Dispersion via la séparation de l'écoulement par les obstacles que sont les grains. (c) Dispersion latérale par diffusion transverse. Issu de [Bear et Verruijt \[1987\]](#).

pores, on retrouve le profil de vitesse de Poiseuille entre deux grains (voir figure 1.14.a) et la diffusion transverse (1.14.c). Par contre, une différence majeure en terme de dispersion par rapport au modèle simple de dispersion de Taylor est la fluctuation des vitesses dans

la direction longitudinale, causée par la présence d'obstacles qui séparent l'écoulement (1.14.b).

De même nous calculons à partir de la méthode des moments (equation 1.22) un coefficient de dispersion appelé soit 'dispersion hydrodynamique' ou 'Macrodispersion' (cf. paragraphe 1.1.2.2) selon que l'on se place respectivement à l'échelle du pore ou à l'échelle de Darcy. A l'échelle du pore, deux études expérimentales de [de Anna et al. \[2013\]](#); [Holzner et al. \[2015\]](#) notamment montrent que le phénomène d'intermittence des vitesses Lagrangiennes (associé à la corrélation des vitesses) est à l'origine de la dispersion anormale. En résumé, nous avons deux régimes:

- un premier régime non-Fickien caractérisé par un mélange incomplet et une dispersion anormale, contraint directement par la structure hétérogène du champ de vitesse qui déforme le fluide. La déformation dans ce régime joue un rôle central.
- un second régime Fickien, caractérisé par une perte de corrélation des vitesses analogue à un processus de diffusion, qui à son tour provoque une perte d'organisation structurale du champ de concentration, qui tend alors vers une distribution uniforme.

**Limites du concept de dispersion et conséquences sur le transport réactif:** Le lien entre transport anormal et mélange incomplet étant établi, on peut légitimement se poser la question suivante: quel est l'importance réelle de ce régime non-Fickien se manifestant par un mélange incomplet dans les milieux poreux par rapport à l'ensemble du processus, est-il négligeable ou non? La réponse la plus éloquente est apportée par les études de transport réactif dans les milieux poreux: en effet quoi de plus dépendant au mélange qu'une réaction quasi-instantanée? Une réaction peut être limitée soit par la cinétique de réaction, soit par la disponibilité des espèces chimiques en solution (et donc par la qualité du mélange). Le processus limitant est donné par la valeur du nombre de Damköhler  $Da = \frac{\tau_m}{\tau_r}$  avec  $\tau_r$  et  $\tau_m$  les temps caractéristiques de réaction et de transfert advectif à l'échelle caractéristique du domaine, respectivement. Pour  $Da \gg 1$ , la réaction est contrainte par le degré de mélange. Plusieurs études de transport réactif se sont placées dans ces conditions en considérant une réaction bimoléculaire irréversible et instantanée  $A + B \rightarrow C$ , afin de quantifier l'impact de la ségrégation des réactifs dans l'espace poral sur la masse totale de produit formé  $M_C$ , par exemple [[de Anna et al., 2014](#); [Gramling et al., 2002](#); [Raje et Kapoor, 2000](#)]. Dans ces exemples, le milieu poreux est au préalable saturé en un réactif B, puis le second réactif est injecté dans le flux imposé à travers le milieu. La réaction a lieu à l'interface entre les deux réactifs. Leur protocole de mesure diffère: [Raje et Kapoor \[2000\]](#) ont mesuré la quantité de produit formé en sortie du milieu poreux, tandis que [Gramling et al. \[2002\]](#) ont estimé la concentration de produit  $C_c$  directement dans le milieu par colorimétrie. Ils comparent ensuite ces résultats expérimentaux avec un modèle basé sur l'ADE (1.25), en rajoutant un terme dans l'équation tenant compte de

la réaction qui devient l'ADRE (équation d'advection-diffusion-réaction):

$$\phi \frac{\partial c_c(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{v} c_c(\mathbf{x}, t) - \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla c_c(\mathbf{x}, t)) + k c_A(\mathbf{x}, t) c_B(\mathbf{x}, t), \quad (1.25)$$

avec  $k$  la constante de vitesse de la réaction chimique. Cette équation est posée à l'échelle du milieu continu (ou échelle de Darcy, cf. paragraphe 1.1.1) est basée sur l'hypothèse qu'il n'y a pas de variations de concentration aux échelles plus petites que l'échelle de Darcy. Tous deux arrivent à la conclusion que la description du processus de transport par l'ADRE posée à l'échelle de Darcy surestime de façon très significative la concentration du produit de la réaction (de l'ordre de 20% pour [Gramling \*et al.\* \[2002\]](#), tandis que le pic de concentration de la courbe expérimentale de restitution de [Raje et Kapoor \[2000\]](#) est 40% inférieur à celui prédit par le modèle). Ces résultats confirment le fort impact de la ségrégation des réactifs chimiques sur l'efficacité globale de la réaction. Selon certaines études [[Berkowitz \*et al.\*, 2006](#)], le temps de transition jusqu'à la dispersion asymptotique fickienne est rarement - voire jamais - atteint sur la durée de l'expérience. En conséquence, la mixture n'est jamais complètement homogène à l'échelle du pore. La dispersion hydrodynamique apparente n'apporte qu'une information sur le taux d'étirement du soluté, très peu sur l'état de mélange, mis à part la concentration moyenne dans le nuage de soluté qui diminue par dilution. D'autres études ([Battiato \*et al.\* \[2009\]](#); [Berkowitz et Scher \[1998\]](#); [Cushman \*et al.\* \[1994\]](#); [de Anna \*et al.\* \[2014\]](#); [Dentz \*et al.\* \[2011\]](#); [Kitanidis \[1994\]](#); [Le Borgne \*et al.\* \[2011\]](#)) aboutissent à la même conclusion, à savoir que la connaissance du caractère dispersif d'un écoulement n'est pas suffisante pour prédire l'état du mélange. Nous devons faire appel à de nouveaux outils de mesure du mélange.

### 1.2.2.2 Description Eulérienne du produit global de mélange dans les milieux poreux

La caractérisation de l'état de mélange est un problème complexe, au regard par exemple de la figure 1.7. Nous devons être capables de capturer l'ensemble des effets découlant de l'opération de mélange: la réduction typique des échelles d'espace du champ scalaire (tel que l'épaisseur de striation), la réduction des contrastes de concentration, ou encore la diminution des valeurs de concentrations maximales, par exemple. Nombres d'outils sont basés sur la description Eulérienne du produit global de l'opération de mélange dans les milieux poreux, dont nous reportons quelques exemples très brièvement ici (cf. [Dentz \*et al.\* \[2011\]](#) pour une revue plus exhaustive):

- **Entropie de concentration et Indice de Dilution:** Le concept d'indice de dilution a été introduit par [Kitanidis \[1994\]](#) pour caractériser le mélange d'un panache de soluté de profil non-Gaussien advecté à travers un milieu poreux hétérogène à l'échelle de Darcy. L'indice de dilution est une des premières alternatives à la dispersion comme mesure classique du mélange. Cet indice dépend de l'entropie  $H(t)$  du champ scalaire hétérogène, qui est une mesure de la variabilité de concentration, définie

comme:

$$H(t) = - \int d\mathbf{x} p(\mathbf{x}, t) \ln[p(\mathbf{x}, t)] \quad (1.26)$$

avec  $p(\mathbf{x}, t) = c(\mathbf{x}, t) / \int d\mathbf{x} c(\mathbf{x}, t)$ . L'entropie  $H(t)$  peut être interprétée comme le logarithme du volume occupé par le soluté dans le milieu. L'indice de dilution n'est autre que l'exponentielle de l'entropie:

$$E(t) = \exp[H(t)] \quad (1.27)$$

qui mesure donc le volume occupé par le soluté, aussi appelé le volume de mélange. Plus la distribution de concentration est uniforme, et plus l'indice de dilution augmentera. La dynamique globale de mélange est quantifiée par le taux de variation du logarithme de l'indice de dilution:

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{1}{\phi} \int \frac{d\mathbf{x}}{p(\mathbf{x}, t)} [\nabla p(\mathbf{x}, t) \mathbf{D} \nabla p(\mathbf{x}, t)] \quad (1.28)$$

Cette dernière quantité évalue l'état des contrastes de concentration, affecté par un coefficient  $\mathbf{D}$  intégrant à la fois la diffusion moléculaire et la dispersion de la masse.

L'indice de dilution nous donne une estimation du volume de mélange, mais ne nous renseigne en rien sur son contenu, et donc sur les contrastes de concentration. L'information fournie par cette technique est donc relativement limitée.

- **Variance de concentration et Taux de Dissipation Scalaire:** Une autre mesure de la variabilité de concentration fortement usitée, notamment par Rothstein *et al.* [1999]; Stroock [2002], est la variance de concentration définie comme:

$$\sigma_c^2(t) = \int d^d x [x - \langle x(t) \rangle]^2 c(\mathbf{x}, t) \quad (1.29)$$

Kapoor et Kitanidis [1998] ont observé le taux de variation temporel de la variance de concentration, et en faisant l'hypothèse que la concentration moyenne est contrôlée par une ADE caractérisée par un coefficient de macrodispersion, ils dérivent l'équation suivante:

$$\frac{d\sigma_c^2(t)}{dt} = -\frac{2}{\phi} \int dx [\langle \nabla c'(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{D} \nabla c'(\mathbf{x}, t) \rangle - \nabla \langle c(\mathbf{x}, t) \rangle \cdot \mathbf{D} \nabla \langle c(\mathbf{x}, t) \rangle] \quad (1.30)$$

avec  $c'(\mathbf{x}, t) = c(\mathbf{x}, t) - \langle c(\mathbf{x}, t) \rangle$  les fluctuations de concentration. Le second terme varie en fonction de la concentration moyenne et du coefficient de macrodispersion. Il est positif et quantifie la création de gradient de concentration par la déformation du panache aux temps pré-asymptotiques. Nous retrouvons dans le premier terme de cette équation l'évolution de l'entropie (cf. équation 1.28), aussi appelé 'taux de

dissipation scalaire'  $\chi(t)$ :

$$\chi(t) = \int d\mathbf{x} \langle \nabla c'(\mathbf{x}, t) \mathbf{D} \nabla c'(\mathbf{x}, t) \rangle \quad (1.31)$$

Ce terme contribue négativement au taux de variance de concentration, quantifiant le taux auquel la variance de concentration devient nulle. [Le Borgne \*et al.\* \[2010\]](#) ont étudié numériquement l'évolution du taux de dissipation scalaire dans la cas de transport de soluté à l'échelle de Darcy, pour des champs de perméabilité avec différentes hétérogénéités. L'hétérogénéité du milieu est définie en terme de variance du logarithme de la perméabilité, dans une gamme de  $\sigma_{\ln K}^2 = 0.01$  à  $\sigma_{\ln K}^2 = 9$ . Pour une injection instantanée de soluté à l'entrée d'un milieu homogène, le taux de dissipation scalaire varie en loi de puissance  $\chi(t) \sim t^{-\alpha}$  avec  $\alpha = 3/2$ . Mais, pour les champs de perméabilité d'hétérogénéité modérée à élevée, l'exposant de la loi de puissance est trouvé supérieur à  $\alpha > 3/2$ . Cela démontre qu'il n'est pas possible d'utiliser un coefficient de macrodispersion pour caractériser le mélange. Cependant cette grandeur n'est qu'une estimation de l'état moyen du mélange, qui présume d'une opération de mélange uniformément efficace sur l'ensemble du domaine. Or pour des milieux très hétérogènes, ou pour des conditions particulières, des zones de mélange moins performantes peuvent persister (voir par exemple [\[Rothstein \*et al.\*, 1999\]](#)), ce qui nuit bien sûr à la qualité du mélange [\[Gouillart \*et al.\*, 2011\]](#). Dans ce cas, nous ne pouvons plus compter sur les seuls deux premiers moments de la distribution de concentration, mais devons extraire la distribution elle-même.

- **PDF de concentration:** L'état du mélange peut être totalement quantifié par l'évolution temporelle de la distribution de concentration (cf. figure 1.8). Sa forme change tout au long de l'opération de mélange : initialement distribuée sur une large gamme de concentration pour un mélange incomplet, elle tend vers un pic autour d'une concentration moyenne au fur et à mesure que la mixture s'homogénéise. Elle est construite par l'échantillonnage spatial des valeurs de concentration:

$$p_c(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \delta[c - c(\mathbf{x} + \mathbf{r}, t)] \quad (1.32)$$

La caractérisation du mélange par la PDF de concentration est justifiée par le fait que les distributions sont typiquement non-Gaussiennes dans les milieux naturels. Plusieurs études, [\[Duplat \*et al.\*, 2010; Duplat et Villiermaux, 2008; Villiermaux et Duplat, 2003\]](#) notamment, ont observé l'évolution temporelle de PDF de concentration pour des écoulements turbulents.

Dans la section suivante, nous exposons une étude numérique récente qui décrit analytiquement la PDF de concentration en considérant simplement les mécanismes de transport affectant la structure du champ scalaire.

### 1.2.2.3 Description Lagrangienne du mélange dans un milieu poreux 2D à l'échelle de Darcy: la théorie lamellaire

Les techniques de mesure décrites précédemment se bornent à une analyse à partir du produit global du mélange. Des études parues récemment ([Le Borgne *et al.*, 2013, 2015; Villermaux, 2012]) ont adopté une stratégie inverse, en reconstruisant la structure géométrique d'un champ scalaire advecté dans un milieu poreux à partir des concepts mécanistiques de base du transport que sont la déformation par l'écoulement hétérogène et la diffusion. Ce modèle reprend les principes de la 'Diffusive Strip Method', une méthode numérique développée par Meunier et Villermaux [2010] pour décrire l'évolution temporelle d'un champ scalaire advecté par un champ de vitesse connu, pour de forts Péclet. Cette méthode est inspirée de l'observation empirique que, lors du processus de mélange, le champ scalaire s'organise typiquement en un ensemble de lamelles, plus ou moins étirées et diffuses, et qui au bout d'un certain temps finissent par se chevaucher - on parle alors de 'coalescence' des lamelles. Ce constat est valable pour tout type d'écoulement généralement: qu'ils soient turbulents (cf. figure 1.9), chaotiques (cf. figure 1.9), mais aussi les écoulements à travers les milieux poreux (cf. figures 1.5, 1.6.a. et 1.15). Le régime de coalescence fait intervenir une théorie totalement distincte que nous n'aborderons pas dans cette thèse. La 'Diffusive Strip Method' permet de réduire la complexité importante du processus de mélange à la quantification d'une seule variable le long de chaque lamelle, ce qui est un gain certain en termes de temps de calcul. Le Borgne *et al.* [2013, 2015] appliquent la 'Diffusive Strip Method' aux écoulements à l'échelle de Darcy. Cette méthode peut se diviser en deux parties: la première étape consiste à retrouver la cinétique de déformation induite par un champ de vitesse eulérien, en y advectant une ligne de traceurs ponctuels passifs initialement perpendiculaire à la direction moyenne de l'écoulement (numériquement ou expérimentalement), tel que la ligne rouge visible sur les figures 1.15.a.b. La mesure des distances de séparation entre les particules adjacentes nous renseigne sur les élongations  $\rho(t)$  subies le long de la ligne de traceurs. La deuxième étape consiste à 'habiller' cette ligne d'une certaine épaisseur théorique  $s$  en fonction des élongations mesurées, et en intégrant le terme diffusif (quelque soit sa valeur), selon la méthode présentée ci-après.

### 1.2.2.4 Couplage entre déformation et diffusion au sein de la lamelle

Pratiquement, un traceur placé dans un écoulement hétérogène s'étire en forme de strie ou lamelle suite à une déformation subie dans une direction préférentielle, du fait des multiples fluctuations de vitesse. L'élongation de la lamelle est alors  $\rho(t) = \frac{l(t)}{l_0}$ , avec  $l(t)$  la longueur de la lamelle. Par conservation de la masse du fluide porteur, cet étirement des lignes matérielles portant le traceur est compensé par une compression dans la direction perpendiculaire  $s$ , soit  $s_0 l_0 = s(t) l(t)$ . Les taux d'élongation  $\gamma(t)$  et d'élargisse-

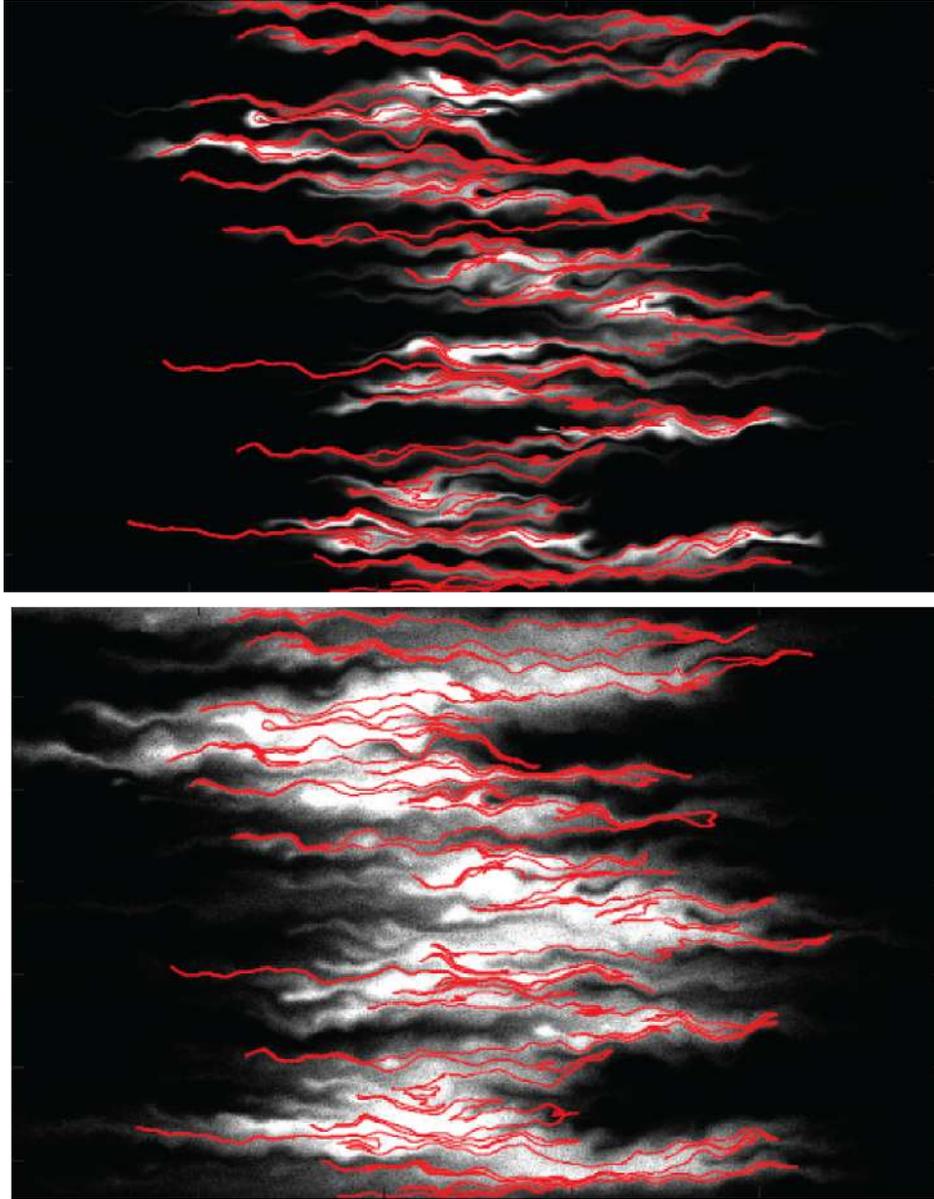


FIGURE 1.15 – Images issues de [Borgne *et al.*, 2016] du champ de concentration d'un soluté transporté à travers un milieu poreux hétérogène à l'échelle de Darcy pour (a)  $Pe = 800$  et (b)  $Pe = 80$ , sur lesquels est superposée une ligne constituée de traceurs ponctuels purement advectifs, en rouge.

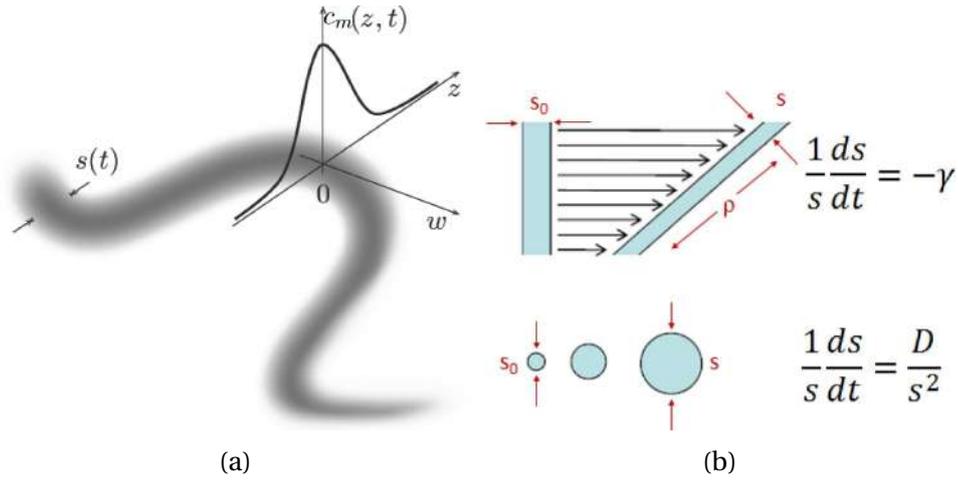


FIGURE 1.16 – (a) Schéma d'une lamelle, et son profil de concentration transverse Gaussien  $c_m(z, t)$ , issue de [Villermaux \[2012\]](#). (b) Schémas des deux principaux mécanismes contrôlant le devenir d'un champ de concentration pour un écoulement cisailant simple.

ment s'opposent alors (voir [1.16b](#)):

$$\frac{1}{s} \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = -\gamma(t) \quad (1.33)$$

accentuant par là même le gradient de concentration transverse. Le gradient de concentration dans la direction d'étirement de la lamelle est en comparaison considéré comme négligeable. Si l'on tient aussi compte de la diffusion moléculaire, l'évolution de l'épaisseur de striation  $s$  est alors régie par la compétition entre la déformation, qui tend à la réduire, et la diffusion qui, au contraire, l'accroît, et dont on peut négliger l'action dans la direction longitudinale du fait de l'hypothèse faite sur le gradient de concentration longitudinal. Le taux d'accroissement de  $s$  par diffusion est:

$$\frac{1}{s} \frac{ds}{dt} = \frac{D}{s^2} \quad (1.34)$$

En associant les deux phénomènes, nous avons finalement:

$$\frac{1}{s} \frac{ds}{dt} = \frac{D}{s^2} - \gamma(t) \quad (1.35)$$

L'étape suivante est la prédiction de la PDF de concentration à partir de la connaissance de la largeur  $s$  des lamelles, comme décrit par [Le Borgne et al. \[2013, 2015\]](#). Il est possible d'obtenir une solution analytique à l'équation d'advection-diffusion moyennant une transformation dans un nouveau système de coordonnées attaché à un élément de la lamelle, et dont les axes sont alignés selon les directions maximales d'étirement et de compression. Dans ce nouveau système, l'ADE s'écrit:

$$\frac{\partial c(z, t)}{\partial t} + \frac{\dot{s}(t)}{s(t)} z \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c(z, t)}{\partial z^2} \quad (1.36)$$

avec  $z$  la coordonnée perpendiculaire à la direction principale d'élongation de la lamelle, et  $\dot{s}(t) = ds(t)/dt$ . Cette dernière équation peut se simplifier davantage grâce au changement de variable suivant, développé initialement par Ranz [1979]:

$$\zeta = \frac{z}{s(t)} \quad \text{et} \quad \tau = \int_0^t \frac{D}{s(t')^2} dt' \quad (1.37)$$

En intégrant 1.37 dans 1.36, on aboutit finalement à une simple équation de diffusion:

$$\frac{\partial c(\zeta, t)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c(\zeta, t)}{\partial \zeta^2} \quad (1.38)$$

dont la solution, pour des conditions initiales  $c(\zeta, t = 0) = c_0 \exp(-\zeta^2)$ , est donnée par le profil Gaussien:

$$c(\zeta, t) = \frac{c_0 \exp\left[-\frac{\zeta^2 \rho(t)^2}{s_0^2(1+4\tau(t))}\right]}{\sqrt{1+4\tau(t)}} \quad (1.39)$$

La concentration maximale dans la lamelle  $c_m$  est ainsi donnée par:

$$c_m(t) = \frac{c_0}{\sqrt{1+4\tau(t)}} \quad (1.40)$$

La PDF de concentration de ce profil Gaussien est:

$$p(c|c_m) = \frac{1}{2c\sqrt{\ln(c_m/\epsilon)\ln(c_m/c)}} \quad (1.41)$$

avec  $\epsilon$  la concentration minimale. Cette relation atteste clairement de la dépendance de la PDF de concentration vis-à-vis de l'historique des élongations Lagrangiennes  $\rho(t)$ , par l'intermédiaire du temps adimensionnel  $\tau(t)$ .

### 1.2.2.5 Analyse statistique des élongations Lagrangiennes

Les élongations Lagrangiennes sont calculées par Le Borgne *et al.* [2013, 2015] en advection de traceurs ponctuels dans le champ de vitesse, et en mesurant la distance de séparation entre des paires de particules adjacentes  $l(t) = |\mathbf{x}(t|\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}) - \mathbf{x}(t|\mathbf{a})|$ , initialement localisées sur une ligne d'injection avec une distance de séparation initiale de longueur  $l_0 = |\delta\mathbf{a}|$ . Dans leur étude, il apparaît que la moyenne temporelle de ces élongations suit une loi de puissance:

$$\langle \rho(t) \rangle \propto \left( \frac{t}{\tau_a} \right)^\alpha \quad (1.42)$$

avec un exposant  $\alpha$  variant en fonction de l'hétérogénéité du milieu (ici la variance de perméabilité), de 0.65 à 1.15.

De plus, l'observation du taux d'élongation  $\gamma(t) = \frac{1}{\rho(t)} \frac{d\rho(t)}{dt}$ , qui fluctue autour d'une valeur moyenne et se caractérise par une très courte corrélation temporelle, argue de la nature stochastique du processus d'étirement. De ce fait,  $\gamma(t)$  peut être modélisé par

l'équation de Langevin, qui à la fois décrit ce processus stochastique, et satisfait au comportement en loi de puissance de la moyenne des élongations:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{\mu}{t} + \sqrt{\frac{2\nu}{t}} \xi(t) \quad (1.43)$$

où  $\xi(t)$  représente un bruit blanc Gaussien. Ce modèle implique que la PDF des élongations  $p_\rho(\rho)$  soit log-normale, d'où  $\langle \rho \rangle = e^{\langle \ln(\rho) \rangle + \sigma_{\ln(\rho)}^2 / 2}$ . Par intégration de 1.43,  $\rho$  devient:

$$\rho = \left( \frac{t}{\tau_a} \right)^\mu \exp \left[ \int_{\tau_a}^t dt' \sqrt{\frac{2\nu}{t'}} \xi(t') \right] \quad (1.44)$$

d'où l'on tire:

$$\langle \ln(\rho) \rangle = \mu \ln(t/\tau_a) \quad \text{et} \quad \sigma_{\ln(\rho)}^2 = 2\nu \ln(t/\tau_a) \quad (1.45)$$

aboutissant finalement à:

$$\langle \rho(t) \rangle = (t/\tau_a)^{\mu+\nu} \quad (1.46)$$

ce qui entraîne  $\alpha = \mu + \nu$ . En considérant les relations 1.45, la PDF des élongations s'écrit:

$$p_\rho(\rho) = \frac{1}{\rho} \frac{\exp \left\{ -\frac{[\ln(\rho) - \mu \ln(t/\tau_a)]^2}{4\nu \ln(t/\tau_a)} \right\}}{\sqrt{4\pi\nu \ln(t/\tau_a)}} \quad (1.47)$$

### 1.2.2.6 Temps et échelle de mélange

L'objectif est maintenant d'obtenir l'évolution moyenne de  $s$  en fonction de l'étirement moyen  $\langle \rho(t) \rangle$  et de la diffusion. Une autre mesure de l'épaisseur de la lamelle est l'échelle du mélange  $\epsilon_m(t)$ , définie comme la variance du profil de concentration transverse (Villermaux [2012]),  $\epsilon_m^2(t) = \frac{\int d\zeta \zeta^2 c(\zeta, t)}{\int d\zeta c(\zeta, t)}$ . En reprenant l'expression 1.39 pour  $c(\zeta, t)$ , nous obtenons:

$$\epsilon_m^2(t) = \frac{s_0^2}{2\rho(t)^2} + \frac{2s_0^2\tau(t)}{\rho(t)^2} \quad (1.48)$$

Connaissant maintenant l'évolution de  $\rho(t)$ , il est possible de réécrire  $\tau(t)$  (1.37) en fonction de  $\rho(t)$ . Le Borgne *et al.* [2015] montrent que  $\tau(t)$  peut se réécrire sous la forme:

$$\tau(t) = \frac{D}{s_0^2} \frac{\rho(t)^2 t}{1 + 2\mu + 4\nu} \quad (1.49)$$

En insérant 1.49 dans 1.48, cette dernière devient:

$$\epsilon_m^2(t) = \frac{s_0^2}{2\rho(t)^2} + \frac{2Dt}{1 + 2\mu + 4\nu} \quad (1.50)$$

En considérant finalement que l'épaisseur moyenne de lamelle est  $s_m(t) = \langle \epsilon_m(t) \rangle$ , et en reprenant l'évolution de  $\langle \rho(t) \rangle$  (1.46), on a :

$$s_m(t) \approx \sqrt{\frac{s_0^2}{2} \left(\frac{t}{\tau_a}\right)^{-2\mu+2\nu} + \frac{2Dt}{1+2\mu+4\nu}} \quad (1.51)$$

Le premier terme de cette équation représente la compression de la lamelle en réaction à son étirement. Le deuxième terme quant à lui exprime l'augmentation de son épaisseur par diffusion, affecté des paramètres  $\mu$  et  $\nu$  issus de la PDF des élongations. Dans l'étude de [Le Borgne \*et al.\* \[2015\]](#), une figure montre l'évolution de  $s_m(t)$  pour différents nombres de Péclet, visible en figure 1.17

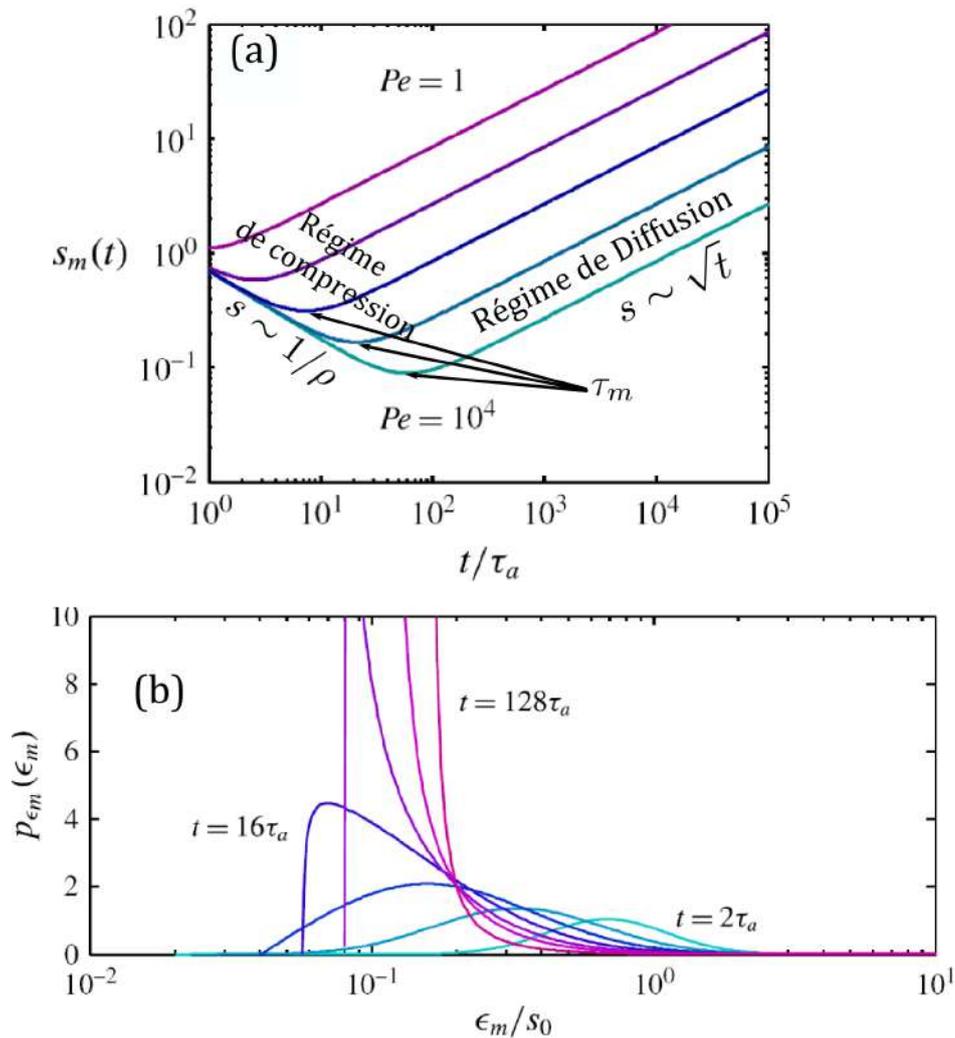


FIGURE 1.17 – (a) Evolution temporelle de  $s_m$  pour différents nombres de Péclet: 1, 10,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$ . Issu de [[Le Borgne \*et al.\*, 2015](#)]. (b) PDF de l'échelle du mélange  $p_{\epsilon_m}(\epsilon_m)$  pour  $Pe = 10^4$ , à différents temps  $t = 2\tau_a$ ,  $4\tau_a$ ,  $8\tau_a$ ,  $16\tau_a$ ,  $32\tau_a$ ,  $64\tau_a$ , et  $128\tau_a$ .

D'après la figure 1.17a., la partie décroissante de la courbe reflète la réduction de l'épaisseur des lamelles due à leur étirement par les fluctuations du champ de vitesse, selon  $s_m \sim \langle \rho \rangle^{-1} \sim t^{-\mu-\nu}$ . La déformation mécanique des lamelles est alors le premier phénomène dominant. Puis, la réduction de  $s_m$  a pour effet de renforcer les gradients de

concentration transverses à la lamelle, causant, à son tour, l'accélération du phénomène de diffusion. Ainsi, il arrive un temps, dénommé 'temps de mélange', où les deux mécanismes se compensent, avant que la dynamique ne s'inverse et que la diffusion prenne définitivement le pas sur la compression mécanique de la lamelle, se traduisant sur la figure par une courbe croissante en  $\sqrt{t}$ . Par ailleurs, le temps de mélange est visiblement dépendant du  $Pe$ .  $\tau_m$  peut se calculer à partir de  $\frac{ds_m(\tau_m)}{dt} = 0$ , ce qui donne:

$$\frac{\tau_m}{\tau_a} \propto Pe_0^{1/(1+2\mu-2\nu)} \quad (1.52)$$

avec  $Pe_0$  défini comme le 'nombre de Péclet lamellaire'  $Pe_0 = s_0^2/\tau_a D$ . Le temps de mélange  $\tau_m$  est un paramètre important du processus de mélange, qui donne une indication de son efficacité.

On peut également prédire la PDF de l'échelle du mélange  $\epsilon_m(t)$  à partir de la relation établie entre  $\epsilon_m(t)$  et  $\rho(t)$  1.48, et de la PDF de  $\rho(t)$ , 1.47:

$$p_{\epsilon_m}(\epsilon_m, t) = \frac{\epsilon_m \exp \left\{ -\frac{[\ln(\epsilon_m^2 - \frac{2Dt}{1+2\mu+4\nu}) - \ln(s_0^2/2) + 2\mu \ln(t/\tau_a)]^2}{16\nu \ln(t/\tau_a)} \right\}}{[\epsilon_m^2 - 2Dt/(1+2\mu+4\nu)] \sqrt{4\pi\nu \ln(t/\tau_a)}} \quad (1.53)$$

valable pour  $\epsilon_m \leq \sqrt{2Dt/(1+2\mu+4\nu)}$ . L'évolution temporelle d'une telle PDF est visible en figure 1.17b. Au début du processus,  $p_{\epsilon_m}(\epsilon_m)$  est relativement large, et reflète la grande diversité d'élongations le long de la ligne d'injection. Pour  $t < \tau_m$ , i.e, dans le régime dominé par l'étirement de la lamelle, le pic de la PDF se déplace vers des valeurs de  $\epsilon_m$  plus faibles, à mesure que la lamelle est compressée. Pour  $t > \tau_m$ , la diffusion l'emporte sur la compression, et impose un seuil de coupure  $\epsilon_m \leq \sqrt{2Dt/(1+2\mu+4\nu)}$  sur la PDF. Au bout d'un temps plus long, la PDF converge vers un pic de Dirac  $p_{\epsilon_m}(\epsilon_m) = \delta(\epsilon_m - \sqrt{2Dt/(1+2\mu+4\nu)})$ .

D'autres études ont également utilisé cette technique de caractérisation du mélange, établissant la relation directe entre la structure de l'écoulement et la déformation de fluide, par exemple [de Barros *et al.*, 2012; Dentz *et al.*, 2015]. Ainsi nous disposons d'une méthode de prédiction de l'état du mélange qui requiert uniquement au préalable la connaissance de la déformation Lagrangienne imposée au soluté par le champ de vitesse hétérogène. Encore faut-il connaître cette déformation Lagrangienne. Nous avons vu que la déformation à l'échelle de Darcy est essentiellement cisailante et suivait par conséquent une loi de puissance. Mais est-ce toujours le cas à l'échelle du pore, à la topologie si différente?

### 1.2.3 Advection/Mélange chaotique dans les milieux poreux 3D à l'échelle du pore

La mécanique des fluides dans l'espace des pores est décrite par l'équation de Stokes. Pour des valeurs du nombre de Reynolds typiques de ces écoulements (i.e.  $Re \ll 1$ ), les non-linéarités de l'écoulement restent limitées, voire négligeables, auquel cas on parle d'écoulements rampants. Ce type d'écoulements est classiquement - et intuitivement - considéré comme un mélangeur peu efficace par opposition aux écoulements turbulents ( $Re > 1000$ ). Pourtant, l'équation d'advection 1.23 régissant le mouvement de traceurs passifs dans les écoulements de Stokes est, sous certaines conditions, un système dynamique suffisamment riche pour pouvoir aussi arborer un comportement chaotique. Ce phénomène, jusqu'à présent connu dans d'autres systèmes que les écoulements en milieux poreux, est appelé 'advection chaotique' [Aref, 1984; Ottino, 1989; Wiggins et Ottino, 2004], induit un mélange rapide et complet, à l'instar de la turbulence [Sundararajan et Stroock, 2012]. Des travaux récents [Lester *et al.*, 2016, 2013] ont émis une théorie selon laquelle la topologie particulière de l'espace des pores y induit justement les conditions cinétiques propices à l'émergence de l'advection chaotique, remettant en cause les fondements des modèles conceptuels du mélange dans ces milieux.

Avant de rentrer dans les détails des mécanismes à l'origine du mélange chaotique dans les milieux poreux, nous introduisons brièvement le concept de mélange chaotique dans la section suivante.

#### 1.2.3.1 Fondamentaux du mélange chaotique

**Définition du mélange chaotique:** Un système chaotique est un système dynamique non-linéaire présentant une très grande sensibilité aux conditions initiales. Le mélange chaotique est la théorie du chaos appliquée à la mécanique des fluides. Pratiquement, deux particules de fluide placées initialement très proches l'une de l'autre dans un écoulement chaotique verront leur trajectoire diverger exponentiellement dans le temps, selon:

$$l(t) \sim l_0 e^{\lambda_\infty t} \quad (1.54)$$

$\lambda_\infty$  est l'exposant de Lyapunov et quantifie le taux de croissance exponentiel de la distance  $l(t)$  entre les particules à partir d'une distance initiale  $l_0$ :

$$\lambda_\infty \approx \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \frac{l(t)}{l_0} \quad (1.55)$$

L'exposant de Lyapunov est défini plus formellement à partir de la plus grande valeur propre  $v$  du tenseur de Cauchy-Green  $\mathbf{C}$  (un tenseur de déformation indépendant de la

rotation, décrit plus en détail dans le chapitre 3 de cette thèse) le long d'une trajectoire:

$$\lambda_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \ln v(t) \quad (1.56)$$

Toute déformation sub-exponentielle rendra un exposant de Lyapunov nul. Un exposant strictement positif est ainsi un marqueur du chaos (Ottino [1989]), dont la valeur quantifie l'amplitude du chaos. L'origine de cette déformation exponentielle est cinématique, entièrement prédite par l'équation d'advection 1.23. La capacité des écoulements turbulents à générer un mélange chaotique est bien connue Warhaft [2000]: dans ce cas ce sont les tourbillons irréguliers et instables à toutes les échelles d'espace qui vont déformer le fluide de manière exponentielle. L'épaisseur  $s$  d'un filament étiré dans un tel milieu décroît exponentiellement jusqu'à atteindre au temps de mélange  $\tau_m$  un équilibre à une échelle nommée l'échelle de Batchelor  $l_B = \sqrt{D/\gamma}$  (avec  $D$  le coefficient de diffusion moléculaire et  $\gamma$  le taux d'étirement introduit dans la section précédente), à laquelle l'étirement de la lamelle est parfaitement contrebalancé par la diffusion. Un étirement exponentiel étant défini par un taux d'étirement constant, ici le taux d'étirement est égal à l'exposant de Lyapunov  $\gamma = \lambda_\infty$ , ce qui implique  $l_B = \sqrt{D/\lambda_\infty}$ . Comme  $s$  ne varie plus ensuite, et que le filament continue de s'allonger, c'est maintenant la concentration maximale au sein de la lamelle qui décroît exponentiellement, et mène à un mélange très rapide.

**Mécanismes du mélange chaotique: la transformation du boulanger.** De façon totalement contre-intuitive, il est aussi possible d'atteindre un mélange chaotique très efficace pour des écoulements très lents, qui pourtant inhibent l'émergence de tourbillons. Un exemple concret couramment utilisé pour illustrer les mécanismes de base du mélange chaotique en écoulement laminaire est la transformation du boulanger [Ottino, 1989]. Cette opération reprend simplement les gestes effectués par le boulanger pétrissant sa pâte: le boulanger étire sa pâte jusqu'au double de sa longueur initiale, réduisant dans le même temps, par conservation de la masse, son épaisseur de moitié. Ensuite il coupe sa pâte au milieu, et superpose les deux moitiés. Les dimensions sont alors identiques aux dimensions de l'état initial, mais la longueur de l'interface de mélange, elle, a doublé. En reproduisant la même opération plusieurs fois, l'interface est à chaque fois doublée, ce qui est bien une dynamique de déformation exponentielle. Il n'y a d'ailleurs pas de moyens plus rapides pour aboutir à un mélange complet que cette transformation qui double périodiquement l'interface de contact, conjointement avec la diffusion. Cela se traduit par une limite théorique de l'exposant de Lyapunov égale à  $\lambda_\infty = \ln(2)$ . Toute autre opération du boulanger que celle-ci, telle qu'une succession d'allongements et de découpages aléatoires de la pâte par exemple, ne sera que moins efficace en terme de mélange.

Une version alternative topologiquement équivalente à la transformation du boulanger est la transformation du Fer à cheval de Smale (cf. figure 1.18a), où cette fois-ci l'élément fluide n'est plus découpé mais plié. La transformation du Fer à cheval est l'équi-

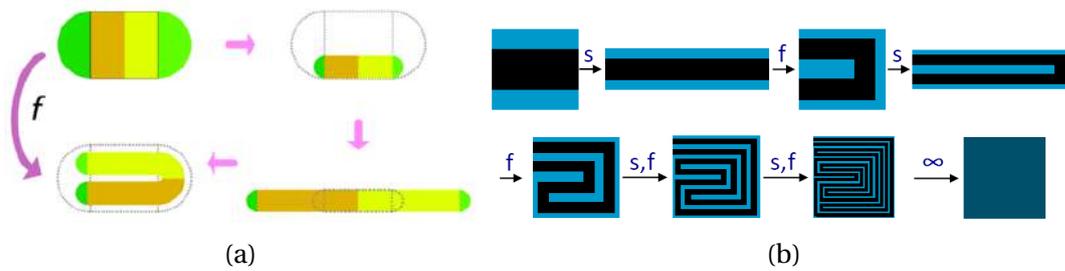


FIGURE 1.18 – (a) Schéma des étapes de la transformation du Fer à cheval de Smale. (b) Transformation du Fer à cheval répétée jusqu'à parvenir à un mélange complet ('s' pour 'stretching', 'f' pour 'folding')

valent continu de la transformation discrète du boulanger. Ce sont ces opérations successives d'étirement et de repliage (ou de découpage dans le cas discret) qui sont les mécanismes fondamentaux de l'advection/mélange chaotique, en introduisant une forte sensibilité aux conditions initiales. L'opération d'étirement sépare de manière exponentielle les particules de fluides, tandis que l'opération de repliage réorganise le fluide étiré dans le domaine fini, ce qui permet d'avoir à terme une déformation exponentielle même dans un milieu fini. Dans tout système dynamique continu chaotique, le mouvement purement cinématique des particules doit, d'une manière ou d'une autre, reproduire la transformation de Smale. Dans ce cas, l'homogénéisation du champ scalaire sera atteinte rapidement (cf. figure 1.18b). A l'origine d'un mélange très complexe, il y a donc paradoxalement un mécanisme très simple. A noter que découper plutôt que plier est plus efficace en termes de mélange.

**Manifestation de la transformation de Smale dans les systèmes dynamiques 2D périodiques:** Les conditions minimales d'émergence de l'advection chaotique sont contenues dans l'équation d'advection 1.23. La condition de base - mais non suffisante - est topologique et prédite par le théorème de Poincaré-Bendixson, selon lequel l'advection chaotique n'est possible que pour des flux possédant plus de deux degrés de liberté. Considérons par exemple un écoulement 2D stationnaire dans un domaine fini: les lignes de courant ne pouvant se croiser, on peut comprendre intuitivement que les trajectoires ne peuvent arborer que des comportements simples, avec un nombre de comportements différents très limité (voir un tel exemple en figure 1.19.c.). Dans un tel milieu, une opération telle que la transformation du Fer à cheval est impossible. La seule déformation permise dans ce cas est liée au cisaillement généré par les différences de vitesse entre les particules adjacentes. Un degré de liberté supplémentaire (en temps ou en espace) est nécessaire afin d'ajouter suffisamment de complexité pour créer les conditions d'émergence du chaos. Par exemple, Aref [1984] (à qui l'on doit le concept d'advection chaotique) démontre à l'aide d'une expérience numérique le changement drastique en terme de qualité du mélange selon qu'il soit causé par un écoulement stationnaire ou instationnaire, dans le même domaine fini. Il considère d'abord un écoulement généré par la rota-

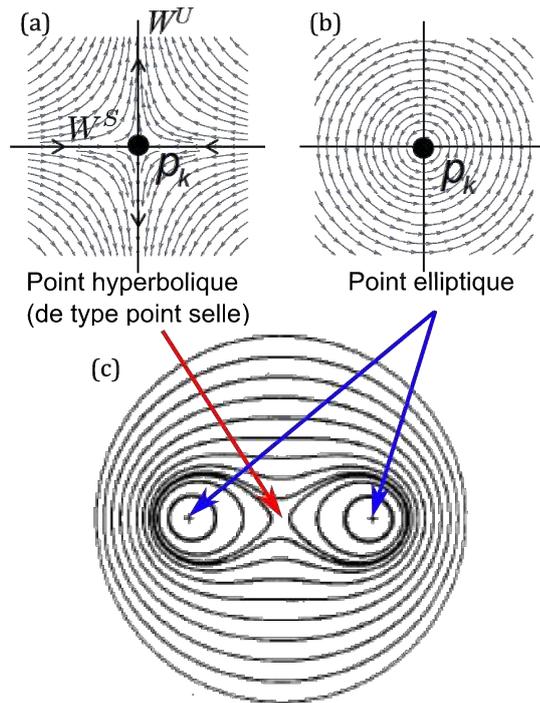


FIGURE 1.19 – (a) Point fixe hyperbolique de type selle. (b) Point fixe elliptique. (c) Ligne d'écoulement dans le cas où deux agitateurs à position fixe tournent en même temps et de manière continue (écoulement stationnaire). Tiré de Aref [1984].

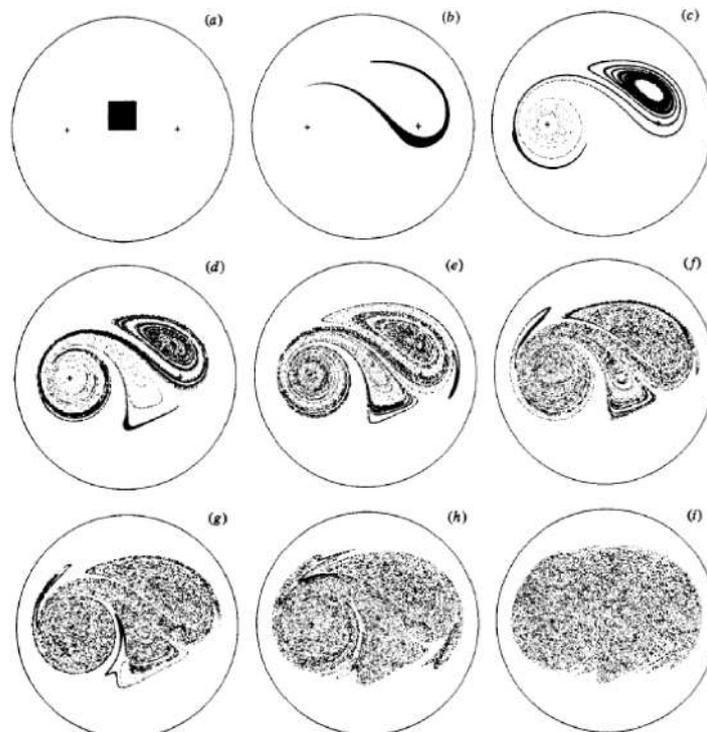


FIGURE 1.20 – Déformation chaotique ( $\lambda_\infty > 0$ , par un écoulement instationnaire, de 10000 particules non-Browniennes initialement disposées sur une grille régulière carrée. Les deux agitateurs (représentés par des points) sont mis en fonction alternativement. Le champ de concentration est représenté à plusieurs temps successifs (a)  $t=0$ ; (b)  $t=1$ ; (c)  $t=2$ ; (d)  $t=3$ ; (e)  $t=4$ ; (f)  $t=5$ ; (g)  $t=6$ ; (h)  $t=9$ ; (i)  $t=12$ . L'unité de temps est la période d'alternance  $T$ . Tiré de Aref [1984].

tion continue et simultanée de deux agitateurs fixes, séparés d'une certaine distance. Les lignes d'écoulements intégrées sur ce champ de vitesse stationnaire sont visibles figure 1.19.c. On comprend bien qu'un tel système, très régulier, ne peut engendrer de mélange complexe. Il étudie ensuite l'effet sur le mélange de la mise en fonction alternée des deux rotateurs, créant un champ de vitesse instationnaire (cf. figure 1.20), appelé le 'Blinking Vortex Flow'. L'impact sur le mélange est considérable puisque le traceur s'étire très rapidement sous forme de stries régulièrement redistribuées dans tout le domaine. L'épaisseur de ces lamelles diminue exponentiellement à mesure qu'elles s'allongent, jusqu'à n'être plus distinctes lorsque l'homogénéisation du soluté est atteinte. En conséquence, le caractère instationnaire de l'écoulement engendré par l'alternance de mise en fonction des agitateurs imprime au soluté une succession d'étirements et de repliements similaires à la transformation du Fer à cheval de Smale (figure 1.18a), qui mènent à une advection de nature chaotique. Aref [1984] montre qu'il est possible d'optimiser la zone de mélange chaotique à la fois en augmentant la période d'alternance entre les deux agitateurs et en jouant sur l'amplitude d'oscillation de l'agitateur.

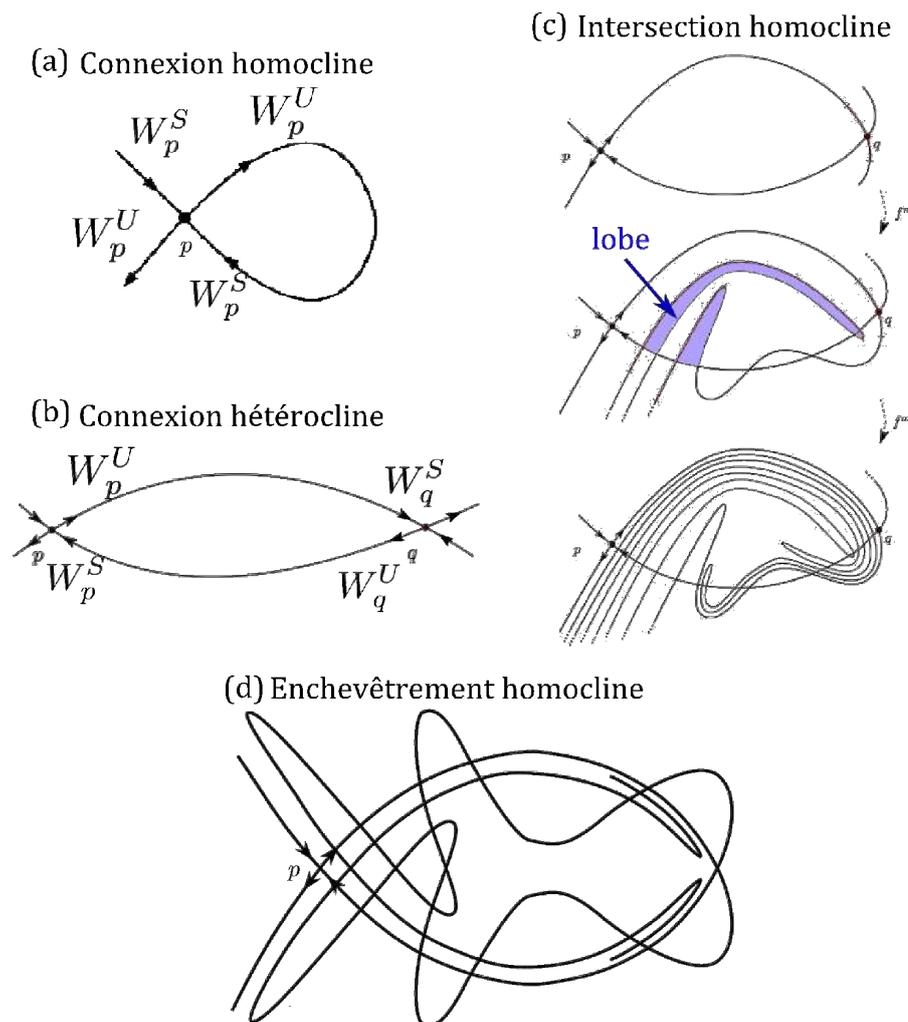


FIGURE 1.21 – (a) Connexion homocline. (b) Connexion hétérocline (c) Intersection homocline, issue de [Palis Junior et Takens, 1993]. (d) Enchevêtrement homocline.

Pour comprendre le mécanisme cinématique latent reproduisant la transformation du Fer à cheval de Smale dans les systèmes dynamiques à plus de deux degrés de liberté, nous devons nous intéresser à la structure même du système dynamique. Les systèmes dynamiques peuvent inclure des points dits 'fixes', ou point de stagnation  $\mathbf{x}_p$ , caractérisés par une vitesse nulle  $\mathbf{v}(\mathbf{x}_p, t)=0$ , et une dérivée indéfinie. Pour les écoulements 2D incompressibles, ceux-ci sont principalement de deux types: point 'hyperbolique' (point selle) et point 'elliptique', ou 'centre' (cf. figures 1.19.a. et 1.19.b., respectivement). L'incompressibilité prohibe les points nœuds, qui sont soit des points sources ou points puits. La nature des points fixes est déterminée par les valeurs propres de l'écoulement linéarisé en leur point. Pour un point fixe hyperbolique,  $\lambda_1 < 0 < \lambda_2$ . Pour un point elliptique, les valeurs propres associées sont purement imaginaires:  $\lambda_{\pm} = \pm i\omega$ . Des variétés stables  $W^S$  et instables  $W^U$  sont associées au point selle. Dans les systèmes dynamiques fermés, stationnaires et conservatifs (incompressible) tels que celui de la figure 1.19.c., les lignes de courant doivent se connecter de manière lisse. Ceci est valable également pour les lignes de courant particulières que sont les variétés. Pour que cela soit vrai, les variétés n'ont que deux options: former entre eux une connexion soit 'homocline' ( $W^S$  et  $W^U$  d'un même point hyperbolique sont connectées de manière lisse, cf. figure 1.21.a.), soit 'hétérocline' lorsque plusieurs points hyperboliques existent ( $W^S$  et  $W^U$  issues de deux points hyperboliques différents sont connectées de manière lisse, cf. figure 1.21.b.).

La figure 1.19.c. possède d'ailleurs un point hyperbolique en son origine, et deux connexions homoclines lui sont associées. Cette figure ne peut évidemment produire du mélange chaotique. Le mélange chaotique pourra intervenir lorsqu'une perturbation de type forçage périodique sera imposée au système (alternance des deux rotateurs dans ce cas), et suffisante pour engendrer une bifurcation de la connexion homocline/hétérocline (cf. figure 1.21a.b.) vers une intersection homocline/hétérocline [Doherty et Ottino, 1988; Ottino, 1989; Palis Junior et Takens, 1993] (cf. figure 1.21.c): les variétés ne se connectent plus alors de manière lisse, mais transverse (cf. première figure de 1.21.c.) en un 'point homocline/hétérocline', selon le type de connexion initiale. En fait, on peut montrer qu'il existe non pas un seul point homocline/hétérocline, mais une infinité de ces points: par définition, les points homoclines/hétéroclines appartiennent à deux ensembles invariants et par conséquent ne peuvent s'en échapper. Les points homoclines/hétéroclines sont attirés par le point fixe hyperbolique sur la variété stable (ou instable en remontant le temps). La variété instable prend alors une forme gondolée, qui s'accroît aux abords du point fixe, sous l'effet conjugué de la compression par  $W^S$  et de l'étirement par  $W^U$  (cf. seconde et troisième figures de 1.21.c.). Les régions délimitées par les variétés sont appelées 'lobes' [HORNER *et al.*, 2002]. Le même phénomène prend place sur la variété instable lorsqu'on remonte le temps. En superposant à la fois les lobes issus de l'intersection transverse passée et future des variétés, nous obtenons un enchevêtrement très complexe, dénoté 'enchevêtrement homocline/hétérocline' ('homoclinic/heteroclinic tangles'), assimilable topologiquement à la transformation du fer à cheval de Smale.

Bien que ces structures soient peu visibles sur la figure 1.20 en raison d'un manque de particules advectées, elles existent bel et bien et sont en grande partie responsables du caractère chaotique de ce système. Une série de vidéos accessibles depuis l'article de [Voth \*et al.\* \[2002\]](#) pour un écoulement 2D illustre clairement ce phénomène. Cette étude révèle les variétés stables et instables de points hyperboliques dans l'écoulement, qui coïncident avec les lignes d'étirement maximums futurs et passés. L'étude rend possible l'observation directe de l'évolution temporelle d'enchevêtrements hétéroclines.

### Mélange chaotique dans les systèmes dynamiques 3D: application en microfluidique.

Le mélange chaotique par les écoulements laminaires a suscité un intérêt profond dans le domaine de la microfluidique, pour lequel les dimensions de l'ordre du  $\mu\text{m}$  rendent vain tout espoir de créer un écoulement turbulent. Impossible donc de compter sur la turbulence pour obtenir un mélange efficace. Impossible aussi de se reposer sur la seule diffusion dans le cas par exemple de macromolécules telles que les protéines ou les peptides, qui ont un faible coefficient de diffusion (temps de mélange de l'ordre de dizaines de minutes). Pour mélanger des fluides dans ces géométries à petites échelles, et dans un laps de temps acceptable, des micro-mélangeurs statiques sont conçus de manière à générer un mélange transverse chaotique ([Khakhart \*et al.\* \[1987\]](#); [Ottino et Wiggins \[2004\]](#); [Stroock \[2002\]](#)). Beaucoup reproduisent les opérations de la transformation du boulanger

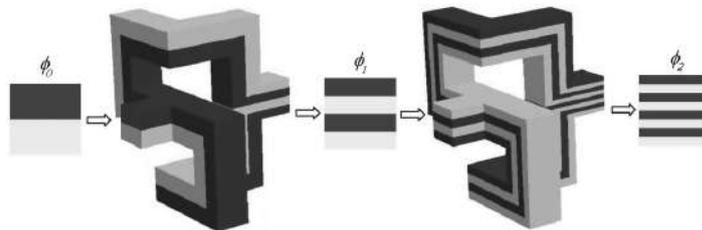


FIGURE 1.22 – Schéma de l'implémentation de la transformation du boulanger pour un écoulement tri-dimensionnel, appelé 'écoulement du boulanger', de [Carrière \[2007\]](#).

ger. Une implémentation de cette transformation pour un écoulement 3D est visible sur la figure 1.22, où le fluide subit successivement un découpage, puis un mouvement hélicoïdal créant une déformation nette lorsque les deux couches de fluides se rejoignent de nouveau. L'interface entre les traceurs blanc et noir est ainsi doublée après chaque itération. Le mouvement hélicoïdal du fluide garantit un nombre de degrés de liberté du système suffisant, i.e. supérieur à deux. D'autres micro-mélangeurs statiques incorporent une rugosité hétérogène sur ses parois ([Stroock \[2002\]](#)), dans le but de créer un mouvement hélicoïdal et permettre un mouvement secondaire transverse. La rugosité est régulièrement modifiée dans la direction longitudinale afin de provoquer une instabilité de l'écoulement transverse. On retrouve cette instabilité de l'écoulement transverse pour des écoulements dans des tubes incurvés générant des tourbillons de Dean [Jones \*et al.\* \[1989\]](#); [Kuan \*et al.\* \[2014\]](#).

### 1.2.3.2 Mécanismes à l'origine du mélange chaotique dans les milieux poreux

Pendant longtemps, les concepts de transport et de mélange dans les milieux poreux ont été fondés sur une vision bi-dimensionnelle de l'écoulement dans ces milieux, que ce soit à l'échelle de Darcy (voir théorie lamellaire décrite plus haut), ou à l'échelle du pore (voir mécanismes illustrés figure 1.14). L'hypothèse sous-jacente était que, pour com-

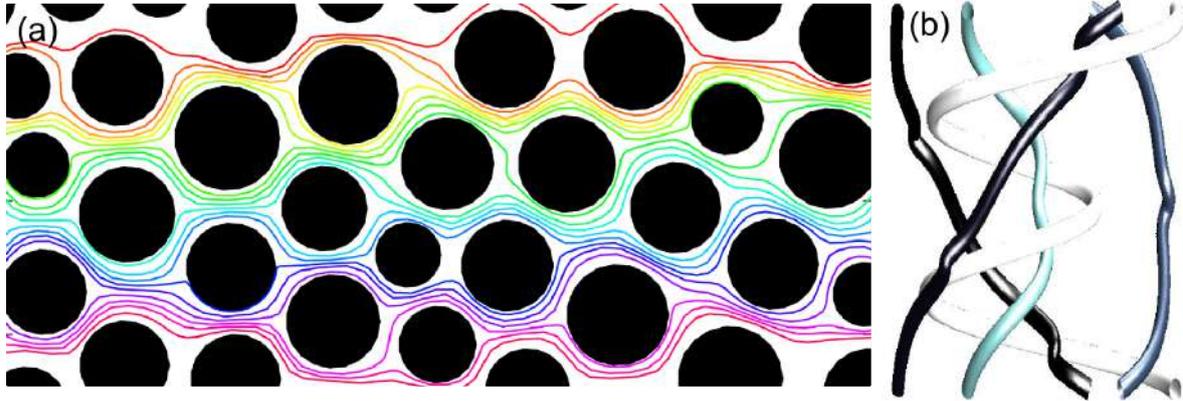


FIGURE 1.23 – (a) Lignes de courant d'un écoulement horizontal à travers un milieu poreux 2D. Le champ de vitesse est calculé numériquement à l'aide de Comsol. Les lignes de courants sont obtenues par la résolution de l'équation d'advection 1.23 dans ce champ de vitesse pour des conditions initiales données. A chaque particule est décernée une couleur de façon arbitraire. Cette géométrie de milieu poreux est la même que celle utilisé pour les expériences détaillées dans le chapitre 2. (b) Mouvement hélicoïdal typique entre plusieurs lignes de courant qu'octroie un degré de liberté supplémentaire par rapport à un écoulement bi-dimensionnel. Figure tirée de [Gouillart \*et al.\* \[2006\]](#), employée initialement pour montrer l'évolution temporelle d'un enchevêtrement d'îles elliptiques dans un écoulement chaotique.

prendre le mélange dans un écoulement 3D stationnaire, une simple 'extrusion' 3D des mécanismes de transport dans l'écoulement 2D (tout comme l'écoulement de Poiseuille dans un tube cylindrique est l'extrusion 3D de l'écoulement entre deux plaques) était suffisante. Dans ces modèles bi-dimensionnels, chaque ligne de courant est cloisonnée dans une région délimitée par ses lignes de courant voisines puisque ces dernières ne peuvent se croiser. Ce fait est clairement illustré par la figure 1.23(a). En conséquence, si la présence des obstacles à l'écoulement à l'échelle du pore impose un déplacement latéral des particules fluides (cf. figure 1.14), cette dispersion transverse apparente n'est que provisoire, et les particules retrouvent en moyenne leur séparation transverse initiale en aval des obstacles. Ainsi, la diffusion est le seul véritable moyen pour les particules de fluide de se déplacer sans aucune limite d'espace dans la direction transverse à l'écoulement moyen.

Or, si l'on se réfère à la théorie des systèmes dynamiques, la transition du 2D vers le 3D est critique, car un système à deux degrés de liberté impose de fortes contraintes topologiques (en vertu du théorème de Poincaré-Bendixson), tandis qu'un système avec au moins trois degrés de liberté peut produire une dynamique bien plus riche et complexe, procurant les conditions minimales - mais non suffisantes - à l'émergence de l'advec-

tion chaotique. Dans ce cas, du fait de leur mouvement hélicoïdal, les lignes de courant peuvent librement s'enchevêtrer pour former des sortes de 'tresses' (cf. figure 1.23(b)) qui étirent et plient le fluide dans la direction transverse à l'écoulement, même pour un écoulement incompressible. La question se pose donc pour les écoulements dans les milieux poreux: la vision bi-dimensionnelle du transport et du mélange est-elle fondée ou, au contraire, réductrice?

A l'échelle de Darcy, la topologie particulière de l'écoulement dans un milieu isotropique (même hétérogène) ne permet pas l'émergence de l'advection chaotique (cf. paragraphe 1.1.1.3). Cependant, les conditions propices à l'advection chaotique sont à nouveau réunies pour un écoulement de Darcy, ou bien transitoire ([Lester *et al.*, 2009; Metcalfe *et al.*, 2010; Trefry *et al.*, 2012]), ou pour un écoulement stationnaire anisotropique, car le terme de perméabilité  $\mathbf{K}(\mathbf{x})$ , maintenant tensoriel, implique une densité d'hélicité non nulle. Effectivement, plusieurs études ([Chiogna *et al.*, 2014; Cirpka *et al.*, 2015; Ye *et al.*, 2015]) démontrent à la fois expérimentalement et numériquement l'existence de trajectoires hélicoïdales dans un milieu poreux anisotropique à l'échelle de Darcy. Ils en concluent que ce mouvement hélicoïdal augmente très significativement le mélange transverse par rapport au seul effet de diffusion autorisé dans le concept bi-dimensionnel. Néanmoins, ces études ne font jamais explicitement état du caractère potentiellement chaotique de l'advection, en calculant par exemple l'exposant de Lyapunov, ou en détectant les éventuelles intersections homoclines ou hétéroclines qui sont les marqueurs du chaos.

Bien que ces résultats à l'échelle de Darcy participent d'une meilleure compréhension du mélange par les milieux poreux, il n'en reste pas moins que les mécanismes fondamentaux du mélange impliquent un couplage entre la déformation de fluide et la diffusion moléculaire (voir paragraphe sur les mécanismes du mélange plus haut), processus prenant place à l'échelle submicrométrique. La caractérisation du mélange prioritairement à cette échelle, pour ensuite réaliser un 'upscaling' et en tirer les conséquences à l'échelle d'intérêt, est par conséquent cruciale.

A l'échelle du pore, la cinématique de l'écoulement décrite par l'équation de Navier-Stokes (voir paragraphe 1.1.1.2) est très différente de l'écoulement de Darcy, car cette équation admet à présent une densité d'hélicité non-nulle, ainsi que des points de stagnation (un point où la vitesse locale du fluide est indéfinie) associés à la présence d'obstacles et de conditions de non-glissement aux bords: cela se traduit par une topologie de l'écoulement beaucoup plus complexe, totalement différente de l'écoulement de Darcy. Mais cette topologie particulière assure-t-elle vraiment une advection chaotique? Et si oui, quels en sont les mécanismes à l'origine?

Une première constatation expérimentale du caractère chaotique du mélange à l'échelle du pore a été faite par Tsuda *et al.* [2011, 2002], qui ont étudié la pénétration de particules fines dans les poumons. Les poumons sont constitués d'une multitude d'alvéoles, faisant office de pores, qui sont autant d'interfaces d'échange de l'oxygène pour son transfert

dans les vaisseaux sanguins. Jusqu'alors la complexité topologique du réseau d'alvéoles était considérée comme peu importante, seule comptait la surface d'échange inhérente à cette structure pour un transfert optimal de l'oxygène. En effet, dans ce cas la diffusion de l'oxygène dans le poumon est suffisamment élevée pour primer sur l'advection en terme de mélange ( $Pe \ll 1$ ). La structure complexe du poumon n'a donc que peu d'effet: il est communément admis que le poumon est considéré comme un réservoir vide dans lequel l'oxygène est apporté par le mouvement du diaphragme, et s'y homogénéise par diffusion uniquement. Toutefois, ce modèle n'est plus valable lorsqu'on cherche à comprendre le pouvoir de pénétration des particules fines issues de la pollution urbaine dans les poumons, car dans ce cas les particules sont suffisamment grandes pour n'être que peu affectées par les effets de diffusion. Dans ce cas, l'advection hétérogène contrôlée par la structure complexe du poumon joue un rôle central, qui doit être caractérisé. Dans ce but, Tsuda *et al.* [2011] ont injecté deux colorants différents dans un poumon de rat. Les colorants sont choisis très visqueux afin de limiter les effets de diffusion, et ont pour particularité de durcir après un certain temps, pétrifiant le mélange en action. Ils ont en-

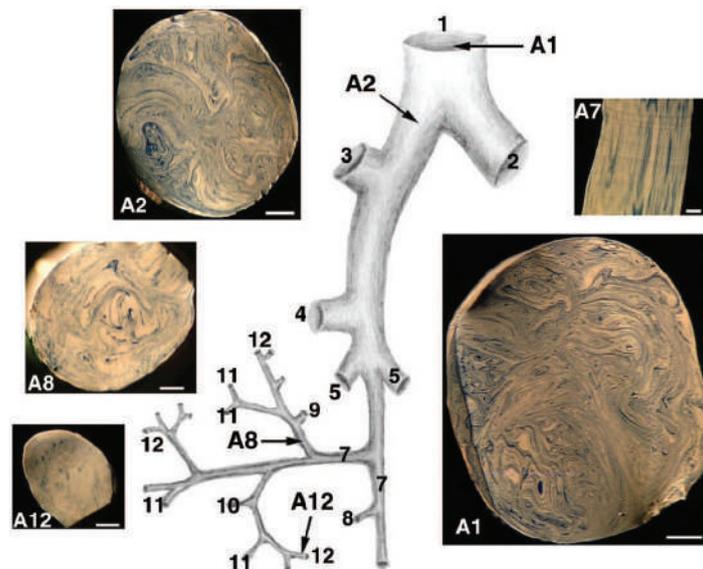


FIGURE 1.24 – Images du mélange transverse chaotique dans un poumon, dans différentes sections de la trachée ( $Pe = 10^2$ ).

suite prélevé des coupes des fluides solidifiés à différents embranchements de la trachée, afin d'observer l'état du mélange (figure 1.24). La visualisation de ces coupes révèle une structure étirée et repliée fractale de l'interface entre les deux traceurs, symptomatique du mélange chaotique. Ils aboutissent à la conclusion que l'advection chaotique est le mécanisme clé du transport de macroparticules à l'intérieur d'un poumon. La démonstration est cependant essentiellement visuelle et ne fait pas de lien avec la topologie particulière inhérente aux milieux poreux. Du moins peut-on conclure que le modèle de mélange et de dispersion à l'échelle du pore bâti sur des mécanismes 2D illustrés à la figure 1.14 est très insuffisant pour expliquer la structure fractale du scalaire. D'autres mécanismes, purement cinématiques, doivent être à l'œuvre pour expliquer cette advection chaotique.

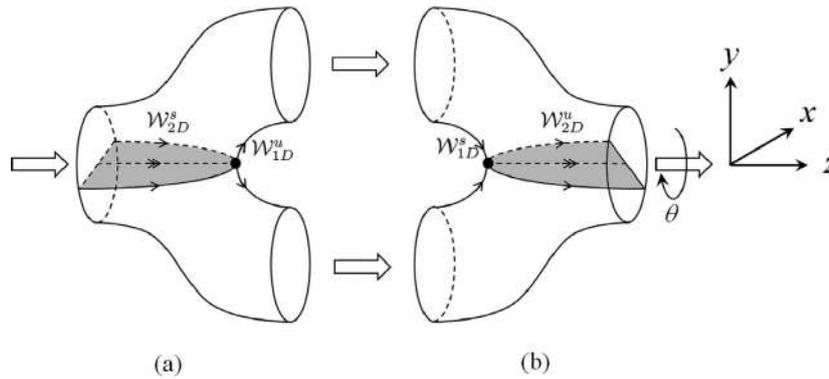


FIGURE 1.25 – Schéma des éléments (a) séparateur de pore et (b) fusionneur de pore, avec affichés les points de stagnation de type selle et leur variété 2D associée ( $W_{2D}^S$  pour stable,  $W_{2D}^U$  pour instable) qui agissent comme des barrières à l'écoulement. Issu de [Lester *et al.*, 2013]

Une première réponse théorique a été apportée par Lester *et al.* [2013] qui relie topologie, mécanismes cinématiques à l'origine du chaos, et estimation de l'amplitude du chaos via le calcul de l'exposant de Lyapunov, pour une géométrie de milieu poreux à l'échelle du pore hautement simplifiée. Ils considèrent une structure simple basée sur deux éléments distincts (figure 1.25): un séparateur de pore qui divise l'écoulement dans deux branches/chenaux différents, et un fusionneur de pore, qui joint les deux chenaux. Les deux branches de chaque élément sont emboîtées tout en subissant une torsion selon un certain angle  $\theta$ . A noter que, pour un  $\theta = 90^\circ$ , on retrouve l'écoulement du boulanger de la figure 1.22. Ils considèrent ensuite un réseau de pores infini à partir d'une suite de ces éléments connectés entre eux selon une orientation  $\theta$  aléatoire, afin de se rapprocher davantage de la nature désordonnée des milieux poreux naturels. Ils démontrent analytiquement que la déformation engendrée par cette structure particulière est exponentielle, avec un exposant de Lyapunov égal à 0.11. La figure 1.26 illustre la dynamique

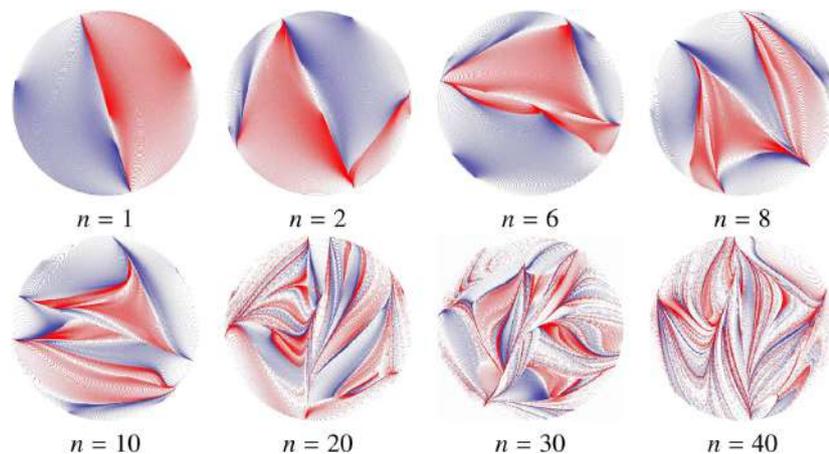


FIGURE 1.26 – Evolution temporelle de positions transverses de particules parcourant un réseau de pores 3D infini orienté aléatoirement, avec  $n$  le nombre de pores. Tiré de Lester *et al.* [2013]

de mélange transverse de deux traceurs colorés non diffusifs, initialement ségrégués dans l'espace, après avoir traversé plusieurs pores.

Le fait est que ce réseau de pores, bien que géométriquement simple, préserve la topologie complexe inhérente à tous les milieux poreux (qu'ils soient homogènes ou hétérogènes). On peut également y calculer la connectivité du réseau de pores, via le genre topologique (1.1), et relier cette valeur au nombre et type de points de stagnation, grâce au théorème de Poincaré-Hopf (1.9). La continuité du fluide pour un écoulement stationnaire impose l'existence d'un point de séparation sur la face amont de séparateur de pore, et d'un point de réattachement sur la face aval du fusionneur de pore, aux endroits précis où la friction du fluide sur les grains est nulle.

MacKay [1994] montre que, de ces points de stagnation, des variétés bi-dimensionnelles se projettent dans l'espace des pores. Les points de stagnation et leur variétés associées ( $\mathbf{W}_{1D}^S$  et  $\mathbf{W}_{2D}^S$  pour les variétés en amont de l'obstacle,  $\mathbf{W}_{1D}^U$  et  $\mathbf{W}_{2D}^U$  en aval) 'arrimés' au séparateur et diviseur de pore sont visibles sur la figure 1.25. Ces surfaces agissent comme des surfaces de flux transverse minimum, autrement dits des barrières à l'écoulement qui, bien que faisant partie intégrante du fluide, divisent l'écoulement aussi sûrement que les obstacles solides que sont les grains. La classification du type de variétés, ainsi que leurs conditions d'apparition sont précisées dans Surana *et al.* [2006]. L'ensemble de ces barrières de fluide constitue en quelque sorte le squelette de l'écoulement, agissant de manière analogue aux structures cohérentes Lagrangiennes évoquées par Haller [2001]. En plus de compartimenter le flux,  $\mathbf{W}_{2D}^S$  et  $\mathbf{W}_{2D}^U$  déforment le fluide environnant:  $\mathbf{W}_{2D}^S$  repousse exponentiellement le fluide dans la direction perpendiculaire à sa surface, ce qui l'étire transversalement, tandis que  $\mathbf{W}_{2D}^U$  attire à lui le fluide environnant et donc contracte exponentiellement le fluide (voir le sens des flèches sur les variétés 1D de la figure 1.25). Pour  $\theta = 0$ , l'écoulement est symétrique,  $\mathbf{W}_{2D}^S$  et  $\mathbf{W}_{2D}^U$  deviennent parallèles, et leur déformation respective se compensent parfaitement (une configuration qui est analogue à celle de l'écoulement autour d'un cylindre). Par contre, pour tout  $\theta \neq 0$ , les variétés 2D s'intersectent de manière transverse, générant une intersection hétérocline entre les deux variétés 2D. Cette intersection hétérocline transverse assure une déformation nette du fluide à chaque itération de l'ensemble séparateur-fusionneur de pores, tout en garantissant la nature chaotique de l'advection dans ce réseau de pores.

Bien sûr, le réseau de pores (milieu poreux continu) possède une géométrie extrêmement simplifiée par rapport aux milieux poreux naturels, qui sont majoritairement granulaires. La question est: à quel point cette théorie de la nature chaotique de l'advection est-elle valable pour les milieux poreux naturels?

De plus, il n'est pas tenu compte dans cette étude de la rugosité, souvent importante dans les milieux poreux naturels, et qui d'après Stroock [2002] suffit à elle seule à générer un écoulement transverse hélicoïdal, et potentiellement de l'advection chaotique. Un exposant de Lyapunov calculé dans un milieu sans rugosité constitue alors une limite inférieure à l'exposant de Lyapunov réel.

### 1.3 Conclusion – Questions ouvertes et objectifs de la thèse

Comme nous l'avons déjà mentionné, les milieux poreux sont au centre de multiples enjeux tant industriels que sociétaux. La principale entrave à la mise en place de ces activités est notre connaissance limitée de la façon dont ces milieux opaques et hautement complexes dispersent, diluent et mélangent les fluides. Peut-être serons-nous capables un jour de réaliser ce vieux rêve de l'humanité - sinon d'hydrogéologue: être en mesure de prédire, pour une topologie et géométrie données (en fonction par exemple de la connectivité des pores ou de la distribution de la taille des grains), sa capacité à transporter et à mélanger les fluides qui le traversent, et l'efficacité globale d'un transport réactif en son sein. Evidemment, cette thèse ne prétend aucunement apporter une réponse exhaustive à ce problème quelque peu chimérique. Mais encore aujourd'hui, le lien si fondamental entre l'architecture complexe définissant l'espace des pores et ses implications sur la cinématique de l'écoulement y transitant n'est pas bien compris. [Lester \*et al.\* \[2013\]](#) ont récemment prédit le caractère potentiellement chaotique de l'advection dans les milieux poreux impliquant une dynamique exponentielle de la déformation induite par l'écoulement, qui contraste avec les dynamiques de déformation en loi puissance généralement admises auparavant. Si cette théorie est avérée, l'impact en terme de mélange et de transport réactif est extrêmement significatif. Cependant jusqu'à présent aucune démonstration expérimentale ou numérique n'est venue étayer cette hypothèse. Deux grands axes de recherche se dégagent alors et forment le cœur de ce travail:

- Quelles sont les dynamiques de déformation Lagrangiennes pour un écoulement à travers un milieu poreux granulaire 2D ou 3D? En premier lieu, nous devons déterminer les lois d'étirements dans ces deux cas, et valider notamment la loi d'étirement exponentielle pour le 3D prouvant la nature chaotique de l'advection, prédites par [Lester \*et al.\* \[2013\]](#).
- Quel est l'impact de l'hétérogénéité locale, quantifiée à partir des lois d'étirements, sur le mélange et la réaction? Pour répondre à cette question, nous tenterons d'appliquer à l'échelle du pore la théorie lamellaire développée par [Le Borgne \*et al.\* \[2013\]](#), qui permet de prédire l'état de mélange à partir de la seule connaissance de la déformation induite par l'écoulement.

Tout ce travail se focalise exclusivement sur l'échelle du pore, car il a été démontré que l'échelle de Darcy est d'une part inapte à décrire le mélange lorsqu'il est incomplet à l'échelle du pore, et d'autre part les hypothèses sur lesquelles est fondée la description des écoulements à cette échelle réduisent topologiquement l'écoulement à un flux 2D qui intrinsèquement ne permet pas l'émergence du chaos.

Pour tenter de répondre à ces questions, ce travail a été divisé comme suit:

Le chapitre 2 porte sur la caractérisation expérimentale du mélange dans un milieu poreux 2D. Deux expériences sont réalisées dans ce même milieu poreux. La première est

une expérience de 'Particle Tracking', qui nous permet d'obtenir les lois d'étirements en mesurant les élongations entre des paires de particules non-diffusives à mesure que celles-ci pénètrent dans le milieu. Ensuite nous prédisons l'état de mélange en calculant les PDF de gradient de concentrations en adaptant la théorie lamellaire à l'échelle du pore. La deuxième expérience est une expérience de traçage diffusive, qui nous sert à valider nos prédictions.

Le chapitre 3 est consacré au développement d'outils numériques pour la détermination des lois d'étirement dans un milieu poreux 3D, avec arrangement de grains selon des structures cristallines cubiques. L'objectif de cette étude est de montrer que l'advection chaotique peut survenir même dans des milieux poreux très ordonnés. Par la même occasion, cette étude doit nous apporter une meilleure compréhension générale des mécanismes à l'origine de l'advection chaotique.

Le chapitre 4 détaille et discute les résultats obtenus pour l'analyse numérique décrite dans le chapitre précédent.

Le chapitre 5 décrit la mise en place de plusieurs expériences cherchant à prouver la thèse de la nature chaotique de l'advection dans des milieux poreux 3D, en révélant à la fois les variétés bi-dimensionnelles dans l'écoulement, et en calculant l'exposant de Lyapunov.

Enfin, le dernier chapitre fait le bilan des principaux résultats obtenus par rapport aux problématiques initiales, et propose des perspectives de travail futur.

## 1.4 Références

- AREF, H. (1984). Stirring by chaotic advection. *Journal of Fluid Mechanics*, 143(-1):1. [v](#), [18](#), [34](#), [36](#), [37](#), [38](#)
- BATTIATO, I., TARTAKOVSKY, D. M., TARTAKOVSKY, A. M. et SCHEIBE, T. (2009). On breakdown of macroscopic models of mixing-controlled heterogeneous reactions in porous media. *Advances in Water Resources*, 32(11):1664–1673. [24](#)
- BEAR, J. (1972). *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Numéro 1 de Dover Classics of Science and Mathematics. Dover. [8](#), [12](#)
- BEAR, J. et VERRUIJT, A. (1987). *Modeling groundwater flow and pollution*. [iv](#), [22](#)
- BERKOWITZ, B., CORTIS, A., DENTZ, M. et SCHER, H. (2006). Modeling non-Fickian transport in geological formations as a continuous time random walk. *Reviews of Geophysics*, 44(2):RG2003. [24](#)

- BERKOWITZ, B. et SCHER, H. (1998). Theory of anomalous chemical transport in random fracture networks. *Physical Review E*, 57(5):5858–5869. [24](#)
- BORGNE, T. L., HUCK, P. D., DENTZ, M. et VILLERMAUX, E. (2016). Scalar Gradients in Stirred Mixtures and the Deconstruction of Random Fields. [iv](#), [28](#)
- CARRIÈRE, P. (2007). On a three-dimensional implementation of the baker’s transformation. *Physics of Fluids*, 19(11):118110. [v](#), [40](#)
- CHAIKEN, J., CHEVRAY, R., TABOR, M. et TAN, Q. M. (1986). Experimental Study of Lagrangian Turbulence in a Stokes Flow. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 408(1834):165–174. [18](#)
- CHIOGNA, G., HOCHSTETLER, D. L., BELLIN, A., KITANIDIS, P. K. et ROLLE, M. (2012). Mixing, entropy and reactive solute transport. *Geophysical Research Letters*, 39(20):1–6. [2](#)
- CHIOGNA, G., ROLLE, M., BELLIN, A. et CIRPKA, O. A. (2014). Helicity and flow topology in three-dimensional anisotropic porous media. *Advances in Water Resources*, 73:134–143. [42](#)
- CIRPKA, O., CHIOGNA, G., ROLLE, M. et BELLIN, A. (2015). Transvers mixing in three-dimensional nonstationary anisotropic heterogeneous porous media. *Water Resources Research*, 51(1):241–260. [42](#)
- CIRPKA, O. a. et VALOCCHI, A. J. (2007). Two-dimensional concentration distribution for mixing-controlled bioreactive transport in steady state. *Advances in Water Resources*, 30(6-7):1668–1679. [2](#)
- CULLIMORE, D. R. (2008). *Practical manual of groundwater microbiology*. Taylor & Francis. [2](#)
- CUSHMAN, J. H., HU, X. et GINN, T. R. (1994). Nonequilibrium statistical mechanics of preasymptotic dispersion. *Journal of Statistical Physics*, 75(5-6):859–878. [2](#), [24](#)
- DAGAN, G. (1987). Theory of Solute Transport By Groundwater. *Ann. Rev. Fluid Mech*, 19:183–215. [2](#)
- DANCKWERTS, P. (1952). Continuous flow systems. Distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, 50(24):3857–3866. [2](#)
- de ANNA, P., JIMENEZ-MARTINEZ, J., TABUTEAU, H., TURUBAN, R., LE BORGNE, T., DERRIEN, M. et Y., M. (2014). Mixing and reaction kinetics in porous media: An experimental pore scale quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 48:508–516. [iii](#), [2](#), [10](#), [23](#), [24](#)

- de ANNA, P., LE BORGNE, T., DENTZ, M., TARTAKOVSKY, A. M., BOLSTER, D. et DAVY, P. (2013). Flow Intermittency, Dispersion, and Correlated Continuous Time Random Walks in Porous Media. *Phys. Rev. Lett.*, 110(18):184502. [23](#)
- de BARROS, F. P. J., DENTZ, M., KOCH, J. et NOWAK, W. (2012). Flow topology and scalar mixing in spatially heterogeneous flow fields. *Geophysical Research Letters*, 39(8):n/a—n/a. [33](#)
- DELGADO, J. (2007). Longitudinal and Transverse Dispersion in Porous Media. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(9):1245–1252. [2](#)
- DENTZ, M., LE BORGNE, T., ENGLERT, A. et BIJELJIC, B. (2011). Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: a brief review. *Journal of contaminant hydrology*, 120-121:1–17. [2](#), [24](#)
- DENTZ, M., LE BORGNE, T., LESTER, D. R. et de BARROS, F. P. J. (2015). Scaling forms of particle densities for Lévy walks and strong anomalous diffusion. *Phys. Rev. E*, 92(3):32128. [33](#)
- DOHERTY, M. F. et OTTINO, J. M. (1988). Chaos in deterministic systems: Strange attractors, turbulence, and applications in chemical engineering. *Chemical Engineering Science*, 43(2):139–183. [39](#)
- DUPLAT, J., JOUARY, A. et VILLERMAUX, E. (2010). Entanglement rules for random mixtures. *Physical Review Letters*, 105(3):8–11. [26](#)
- DUPLAT, J. et VILLERMAUX, E. (2008). Mixing by random stirring in confined mixtures. *Journal of Fluid Mechanics*, 617(November 2008):51. [iv](#), [13](#), [14](#), [26](#)
- FETTER, C. W. C. W. (2008). *Contaminant hydrogeology*. Waveland Press, Inc. [2](#)
- FIORI, A. et DAGAN, G. (2000). Concentration fluctuations in aquifer transport : a rigorous first-order solution and applications. pages 139–163. [2](#)
- GEHR, P., BACHOFEN, M. et WEIBEL, E. R. (1978). The normal human lung: ultrastructure and morphometric estimation of diffusion capacity. *Respiration Physiology*, 32(2):121–140. [iii](#), [4](#)
- GELHAR, L. W. et AXNESS, C. L. (1983). Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers. *Water Resources Research*, 19(1):161–180. [2](#)
- GENNES, P. G. D. (1983). Hydrodynamic dispersion in unsaturated porous media. pages 189–200. [2](#)
- GOUILLART, E., DAUCHOT, O. et THIFFEAULT, J. L. (2011). Measures of mixing quality in open flows with chaotic advection. *Physics of Fluids*, 23(1):1–12. [26](#)

- GOUILLART, E., THIFFEAULT, J.-L. et FINN, M. D. (2006). Topological mixing with ghosts rods. *Physical Review E*, 73:36311. [v](#), [41](#)
- GRAMLING, C. M., HARVEY, C. F. et MEIGS, L. C. (2002). Reactive Transport in Porous Media: A Comparison of Model Prediction with Laboratory Visualization. *Environmental Science & Technology*, 36(11):2508–2514. [23](#), [24](#)
- HALLER, G. (2001). Distinguished material surfaces and coherent structures in three-dimensional fluid flows. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 149(4):248–277. [45](#)
- HOLZNER, M., MORALES, V. L., WILLMANN, M. et DENTZ, M. (2015). Intermittent Lagrangian velocities and accelerations in three-dimensional porous medium flow. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 92(1):1–6. [iii](#), [4](#), [23](#)
- HORNER, M., METCALFE, G., WIGGINS, S. et OTTINO, J. M. (2002). Transport enhancement mechanisms in open cavities. *Journal of Fluid Mechanics*, 452:199–229. [39](#)
- HUBBARD, S. S. et LINDE, N. (2010). *Hydrogeophysics*. [iv](#), [19](#)
- JONES, S. W., THOMAS, O. M. et AREF, H. (1989). Chaotic advection by laminar flow in a twisted pipe. *Journal of Fluid Mechanics*, 209:335–357. [40](#)
- KAPOOR, V. et KITANIDIS, P. K. (1998). Concentration fluctuations and dilution in aquifers. *Water Resources Research*, 34(5):1181. [25](#)
- KHAKHART, D. V., FRANJIONE, J. G. et OTTINO, J. M. (1987). a Case Study of Chaotic Mixing in Deterministic Flows : the Partitioned-Pipe Mixer. 42(12):2909–2926. [40](#)
- KITANIDIS, P. K. (1994). The concept of the Dilution Index. *Water Resources Research*, 30(7):2011–2026. [2](#), [24](#)
- KITANIDIS, P. K. P. K., MCCARTY, P. L. et ABRIOLO, L. M. (2012). *Delivery and mixing in the subsurface : processes and design principles for in situ remediation*. Springer. [2](#)
- KUAN, B. T., LESTER, D. R., YANG, W. et METCALFE, G. (2014). Chaotic Mixing in a Twisted Pipe : Optimisation of Heat , Mass Transfer and RTD. (December):5–8. [40](#)
- LE BORGNE, T., DENTZ, M., BOLSTER, D., CARRERA, J., de DREUZY, J. R. et DAVY, P. (2010). Non-Fickian mixing: Temporal evolution of the scalar dissipation rate in heterogeneous porous media. *Advances in Water Resources*, 33(12):1468–1475. [26](#)
- LE BORGNE, T., DENTZ, M., DAVY, P., BOLSTER, D., CARRERA, J., DE DREUZY, J. R. et BOUR, O. (2011). Persistence of incomplete mixing: A key to anomalous transport. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 84(1):1–4. [iii](#), [9](#), [24](#)
- LE BORGNE, T., DENTZ, M. et VILLERMAUX, E. (2013). Stretching, Coalescence, and Mixing in Porous Media. *Physical Review Letters*, 110(20):204501. [2](#), [27](#), [29](#), [30](#), [46](#)

- LE BORGNE, T., DENTZ, M. et VILLERMAUX, E. (2015). The lamellar description of mixing in porous media. *Journal of Fluid Mechanics*, 770:458–498. [iv](#), [27](#), [29](#), [30](#), [31](#), [32](#)
- LESTER, D. R., DENTZ, M. et BORGNE, T. L. (2016). Chaotic Mixing in Three-Dimensional Porous Media. *Journal of Fluid Mechanics*, in review. [34](#)
- LESTER, D. R., METCALFE, G. et TREFRY, M. G. (2013). Is Chaotic Advection Inherent to Porous Media Flow? *Phys. Rev. Lett.*, 111(17):174101. [v](#), [34](#), [44](#), [46](#)
- LESTER, D. R., METCALFE, G., TREFRY, M. G., ORD, A., HOBBS, B. et RUDMAN, M. (2009). Lagrangian topology of a periodically reoriented potential flow: Symmetry, optimization, and mixing. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 80(3). [42](#)
- MACKAY, R. S. (1994). Transport in 3D volume-preserving flows. *Journal of Nonlinear Science*, 4(1):329–354. [8](#), [45](#)
- MANNEVILLE, P. (2004). *Instabilities, Chaos and Turbulence: An Introduction to Nonlinear Dynamics and Complex Systems*. [18](#)
- MEILE, C. et TUNCAY, K. (2006). Scale dependence of reaction rates in porous media. *Advances in Water Resources*, 29(1):62–71. [2](#)
- METCALFE, G., LESTER, D., ORD, A., KULKARNI, P., TREFRY, M., HOBBS, B. E., REGENAURLIEB, K. et MORRIS, J. (2010). A partially open porous media flow with chaotic advection: towards a model of coupled fields. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 368(1910):217–30. [42](#)
- MEUNIER, P. et VILLERMAUX, E. (2010). The diffusive strip method for scalar mixing in two dimensions. *Journal of Fluid Mechanics*, 662:134–172. [27](#)
- NEUFELD, Z. et HERNÁNDEZ-GARCÍA, E. (2009). *Chemical and biological processes in fluid flows*. [2](#)
- OTTINO, J. M. (1989). The Kinematics of Mixing: Stretching, Chaos, and Transport. page 364. [iv](#), [17](#), [34](#), [35](#), [39](#)
- OTTINO, J. M. (1990). Mixing, Chaotic Advection, and Turbulence. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 22(1):207–254. [17](#)
- OTTINO, J. M. et WIGGINS, S. (2004). Introduction: mixing in microfluidics. *Philos. Trans. R. Soc. London A*, 362(1818):923–935. [40](#)
- PALIS JUNIOR, J. et TAKENS, F. (1993). *Hyperbolicity and sensitive chaotic dynamics at homoclinic bifurcations : fractal dimensions and infinitely many attractors*. Cambridge University Press. [v](#), [38](#), [39](#)

- RAJE, D. S. et KAPOOR, V. (2000). Experimental study of bimolecular reaction kinetics in porous media. *Environmental Science and Technology*, 34(7):1234–1239. [23](#), [24](#)
- RANZ, W. E. (1979). Applications of a stretch model to mixing, diffusion, and reaction in laminar and turbulent flows. *AIChE Journal*, 25(1):41–47. [30](#)
- ROTHSTEIN, D., HENRY, E. et GOLLUB, J. P. (1999). Persistent patterns in transient chaotic fluid mixing. *Nature*, 401(October):770–772. [25](#), [26](#)
- SPOSITO, G. (1997). On steady flows with {L}amb surfaces. *International Journal of Engineering Science*, 35(3):197–209. [9](#)
- SPOSITO, G. (2001). Topological groundwater hydrodynamics. *Advances in Water Resources*, 24(7):793–801. [9](#)
- STROGATZ, S. H. (2001). Nonlinear dynamics and chaos. [7](#)
- STROOCK, A. D. (2002). Chaotic Mixer for Microchannels. *Science*, 295(5555):647–651. [18](#), [25](#), [40](#), [45](#)
- SUNDARARAJAN, P. et STROOCK, A. D. (2012). Transport Phenomena in Chaotic Laminar Flows. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3(1):473–496. [34](#)
- SURANA, A., GRUNBERG, O. et HALLER, G. (2006). Exact theory of three-dimensional flow separation. Part 1. Steady separation. *Journal of Fluid Mechanics*, 564. [8](#), [45](#)
- TAYLOR, G. I. (1953). Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 219:186–203. [20](#)
- TREFRY, M. G., LESTER, D. R., METCALFE, G., ORD, A. et REGENAUER-LIEB, K. (2012). Toward enhanced subsurface intervention methods using chaotic advection. *Journal of Contaminant Hydrology*, 127(1–4):15–29. [42](#)
- TSUDA, A., LAINE-PEARSON, F. E. et HYDON, P. E. (2011). Why chaotic mixing of particles is inevitable in the deep lung. *Journal of Theoretical Biology*, 286(1):57–66. [42](#), [43](#)
- TSUDA, A., ROGERS, R. A., HYDON, P. E. et BUTLER, J. P. (2002). Chaotic mixing deep in the lung. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 99(15):10173–10178. [42](#)
- VILLERMAUX, E. (2012). Mixing by porous media. *Comptes Rendus Mécanique*, 340(11–12):933–943. [iv](#), [27](#), [29](#), [31](#)
- VILLERMAUX, E. et DUPLAT, J. (2003). Mixing as an Aggregation Process. *Phys. Rev. Lett.*, 91(18):184501. [26](#)

- VOGEL, H. J. (2002). Topological Characterization of Porous Media. In MECKE, K. et STOYAN, D., éditeurs : *Morphology of Condensed Matter*, volume 600 de *Lecture Notes in Physics*, pages 75–92. Springer Berlin Heidelberg. [4](#), [8](#)
- VOTH, G. a., HALLER, G. et GOLLUB, J. P. (2002). Experimental measurements of stretching fields in fluid mixing. *Physical review letters*, 88(25 Pt 1):254501. [40](#)
- WARHAFT, Z. (2000). Passive scalars in turbulent flows. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 32:203–240. [35](#)
- WELANDER, P. (1955). Studies on the General Development of Motion in a Two-Dimensional, Ideal Fluid. *Tellus*, 7(2):141–156. [iv](#), [16](#)
- WIGGINS, S. et OTTINO, J. M. (2004). Foundations of chaotic mixing. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 362(1818):937–970. [34](#)
- YE, Y., CHIOGNA, G., CIRPKA, O. A., GRATHWOHL, P. et ROLLE, M. (2015). Experimental Evidence of Helical Flow in Porous Media. *Phys. Rev. Lett.*, 115(19):194502. [42](#)



# Chapitre 2

## Caractérisation expérimentale du mélange dans un milieu poreux 2D à l'échelle du pore

### Sommaire

---

<b>2.1 Introduction: Présentation du modèle lamellaire et validation pour un écoulement cisaillement simple</b> . . . . .	<b>56</b>
2.1.1 Application de la théorie lamellaire à une injection continue . . . . .	58
<b>2.2 Description des expériences de transport en milieu poreux 2D</b> . . . . .	<b>61</b>
2.2.1 Fabrication du milieu poreux quasi-2D par la technique de lithographie . . . . .	61
2.2.2 Caractérisation du taux de mélange à partir de la mesure des champs de concentration . . . . .	63
2.2.3 Caractérisation de la déformation induite par l'écoulement: expérience de transport purement advectif par suivi de particules non-browniennes . . . . .	72
<b>2.3 Prédiction de la dynamique de mélange à partir de la mesure de la déformation</b> . . . . .	<b>84</b>
<b>2.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>91</b>
<b>2.5 Références</b> . . . . .	<b>91</b>

---

## 2.1 Introduction: Présentation du modèle lamellaire et validation pour un écoulement cisaillement simple

Dans ce chapitre, nous tentons d'apporter une réponse aux deux questions majeures posées à la fin de l'introduction pour le cas d'un écoulement à travers un milieu poreux 2D. Pour ce faire, nous caractérisons expérimentalement le lien entre déformation et mélange dans un milieu poreux 2D, à l'échelle du pore. Contrairement aux études s'intéressant à la mesure du produit du mélange, nous tentons d'établir le lien direct existant entre la structure complexe du milieu poreux et le mélange que celui-ci génère, par l'intermédiaire de la mesure de la déformation du fluide. Pour cela, nous reprenons le concept des 'lamelles' développé par [Le Borgne \*et al.\* \[2013, 2015\]](#); [Villermaux \[2012\]](#) dans un milieu poreux 2D à l'échelle de Darcy, pour l'appliquer à l'échelle du pore. L'approche lamellaire est basée sur l'observation que le front de soluté advecté dans un milieu poreux s'étire typiquement en une structure lamellaire dans la direction de l'écoulement, à l'échelle de Darcy (cf. figure 1.15) comme à l'échelle du pore (cf. figure 1.5). Dans un milieu poreux 2D en écoulement stationnaire, la fluctuation des vitesses est essentiellement longitudinale, car les trajectoires ne peuvent se croiser. Seule la diffusion permet un déplacement transversal net des particules de soluté. Ainsi, l'étirement en lamelles est principalement dû au contraste des vitesses lagrangiennes existant entre les lignes de courant, selon que les particules stagnent dans des zones de très faibles vitesses, ou, au contraire, sont accélérées dans des chenaux rapides. La déformation du front de soluté est finalement l'effet résultant de la succession de zones de faibles et fortes vitesses que celui-ci visite lors de sa progression à l'intérieur du milieu poreux. Dans son évolution vers un champ de concentration homogène, la structure lamellaire passe essentiellement par deux régimes, faisant appel à des théories différentes. Dans le premier régime, les lamelles sont bien distinctes, et un bilan de masse tenant compte des effets couplés d'étirement et de diffusion à l'échelle d'une lamelle permet de prédire le maximum du profil de concentration transverse gaussien. En reproduisant la même opération sur chaque lamelle, il est possible de prédire l'ensemble du champ de concentration de la structure lamellaire. Dans le second régime, une coalescence des lamelles est constatée (les lamelles se chevauchent et ne sont donc plus distinctes) sous l'effet conjugué de la croissance rapide de la longueur des lamelles dans la zone de dispersion, et de la diffusion transverse accélérée qui tend à unir les lamelles en dissipant les gradients de concentration. Dans ce régime, la concentration maximale dans une lamelle est prédite par une distribution gamma.

Nous nous proposons d'appliquer le modèle lamellaire à l'échelle du pore dans un milieu poreux 2D, pour la caractérisation expérimentale du mélange. Alors que les milieux poreux naturels sont typiquement tri-dimensionnels, cette étude en milieu poreux 2D est principalement motivée par deux raisons:

- Premièrement le lien entre déformation et mélange n'a jamais été prouvé expéri-

mentalement dans le cadre des milieux poreux, que ce soit en 2D ou 3D. Qui plus est, l'approche lamellaire pourra ensuite être généralisée aux milieux 3D car elle peut s'appliquer quelque soit la dimension du problème, puisque seule la distribution de la déformation de fluide est requise pour toute variable d'entrée du modèle. Dans le cadre de systèmes 2D, nous considérons une ligne initialement rectiligne se déformant en forme de lamelles, mais nous pouvons tout aussi bien considérer un plan se déformant lorsqu'on étend le problème en trois dimensions.

- Deuxièmement, la caractérisation du mélange requiert de mesurer de faibles contrastes de concentration, ce qui est beaucoup plus aisé dans un milieu 2D que dans un milieu 3D, typiquement opaque.

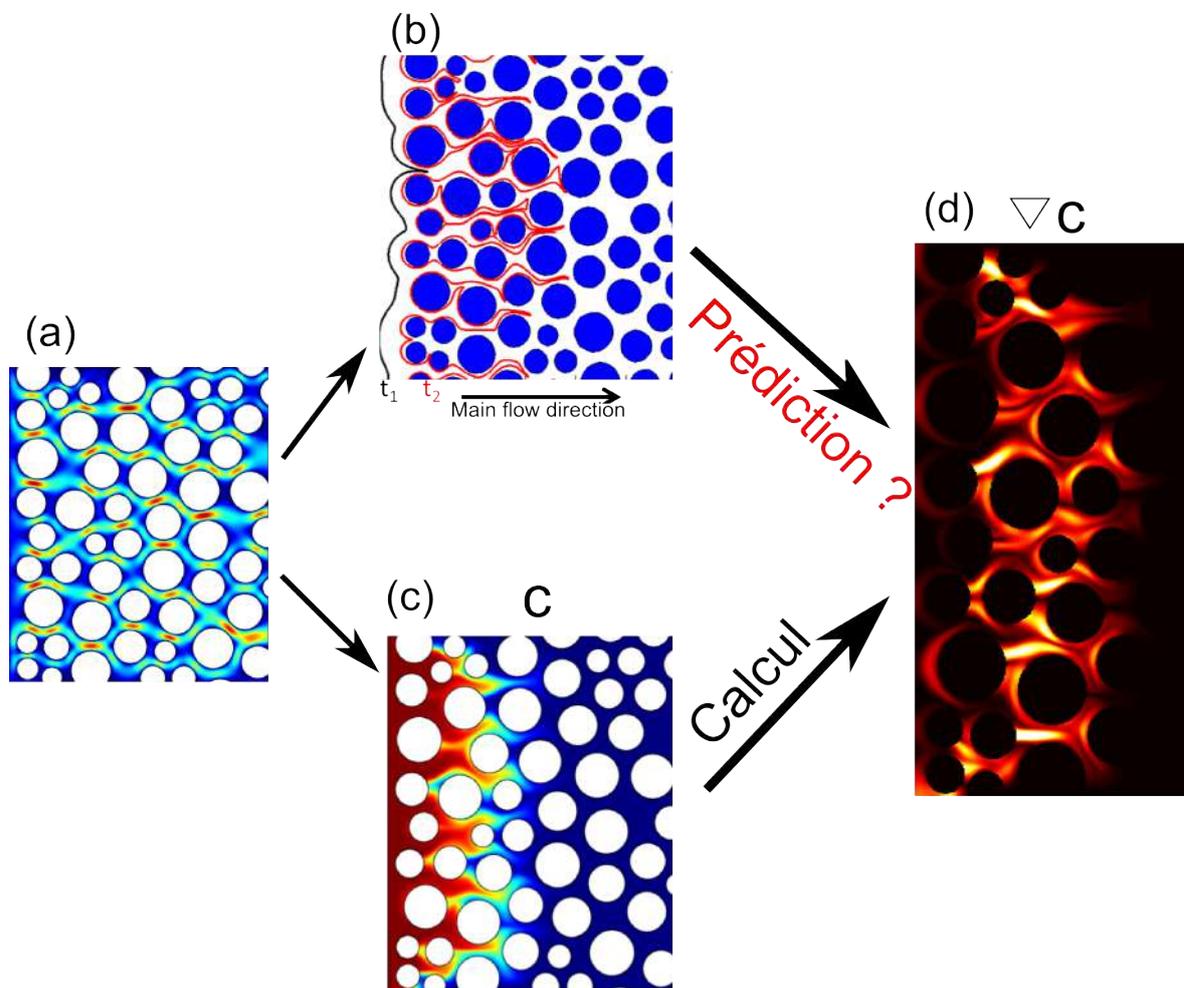


FIGURE 2.1 – Simulations numériques d'écoulement et de transport dans un milieu poreux 2D illustrant notre problème, réalisées à l'aide du logiciel Comsol. a. Norme du champ de vitesse. b. Advection d'une ligne constituée de traceurs ponctuels par ce même champ de vitesse. (c) Transport conservatif d'un traceur diffusif. Vue du front de mélange. (d) Gros plan sur le champ de gradient de concentration  $\nabla c$  calculé à partir de (c).

Pour caractériser le lien entre déformation et mélange, nous avons mis en place deux expériences complémentaires de transport dans un milieu poreux 2D, à l'échelle du pore. La première est une expérience de transport purement advectif qui permet d'estimer la

déformation lagrangienne (cf. Figure 2.1.b.) induite par le champ de vitesse hétérogène sous-jacent (cf. Figure 2.1.a.), à partir de quoi nous prédisons le taux et l'état de mélange en appliquant la théorie des lamelles. La seconde est une expérience de transport de soluté (cf. Figure 2.1.c.) qui nous permet de mesurer directement le taux de mélange par l'intermédiaire de la mesure de  $\langle \nabla c(t) \rangle$ , et le de comparer à nos prédictions, afin de valider notre théorie. Une des principales inconnues dans ces milieux est l'impact, sur le mélange dans le plan du milieu (horizontal), du confinement vertical par les parois horizontales.

## 2.1.1 Application de la théorie lamellaire à une injection continue

### 2.1.1.1 Gradients de concentration

Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif (cf. 1.2.2.3), les mécanismes de base du mélange que sont l'advection et la diffusion sont en compétition pour, soit réduire, soit augmenter la largeur  $s$  de la lamelle, d'après la relation:

$$\frac{\dot{s}(t)}{s(t)} = -\frac{\dot{\rho}(t)}{\rho(t)} + \frac{D}{s(t)^2} \quad (2.1)$$

avec  $\rho(t) = l(t)/l_0$ . Dans notre cas, toutefois, l'injection n'est pas instantanée, mais continue. Dans ce cadre, il n'existe pas de lamelles avec un volume bien défini dans l'espace, ce qui nécessite quelques ajustements à la théorie. Ici, le profil de concentration transverse à la lamelle n'est plus décrit par une Gaussienne 1.39, mais par une fonction d'erreur:

$$c(t) = \frac{c_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x - vt}{\sqrt{2}s} \right) \right] \quad (2.2)$$

Pour obtenir  $\nabla c$  à partir de  $s$ , nous partons du constat que la fonction d'erreur 2.2 est linéaire sur une certaine gamme de concentration, ce qui conduit à l'approximation suivante:

$$\nabla c \sim \frac{c_0}{s} \quad (2.3)$$

Ainsi, nous disposons d'une relation simple prédisant le gradient de concentration à partir de la mesure des élongations des lamelles.

### 2.1.1.2 Application de l'approche lamellaire au cas de l'écoulement cisailant simple

Dans un premier temps, nous validons notre méthode, et plus précisément l'équation modélisant  $\langle \nabla c(t) \rangle$  pour le cas de l'écoulement cisailant simple. Sous l'effet du taux de cisaillement  $\gamma = \partial v_x / \partial y \neq 0$ , une ligne de traceur de longueur initiale  $l_0$  s'étire suivant  $l(t) = l_0 \sqrt{1 + (\gamma t)^2}$  (cf. figure 2.2). A l'aide du logiciel de simulation numérique Comsol, nous modélisons la propagation d'un traceur diffusif dans le même écoulement, avec un gradient de concentration initial  $\nabla c_0$ , et ce pour différents taux de cisaillement  $\gamma$ , et par

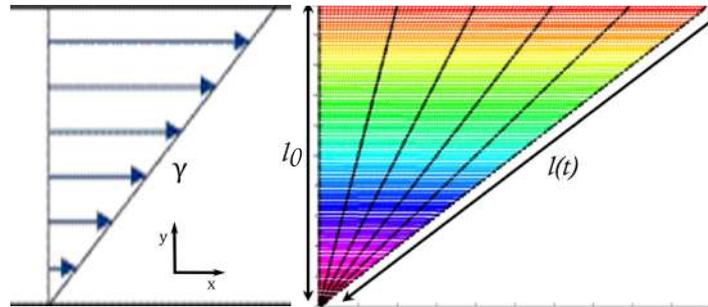


FIGURE 2.2 – Illustration de la déformation d'une ligne de particules dans un écoulement cisailant. Les couleurs sont fonction du champ de vitesse.

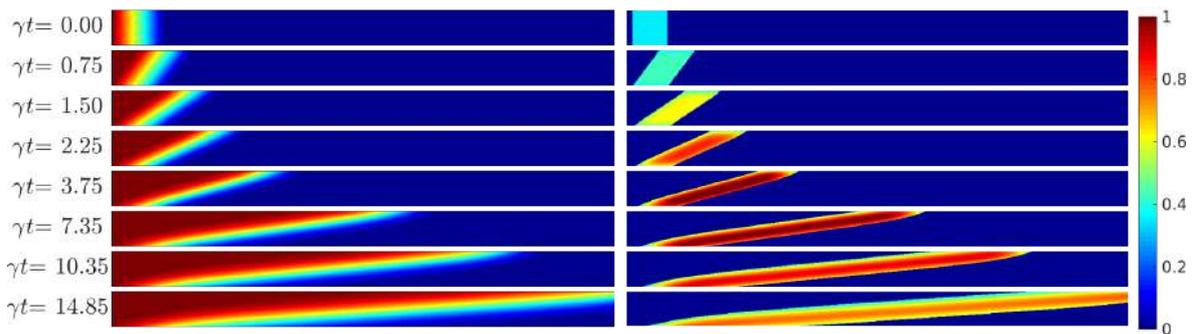


FIGURE 2.3 – Images du champ de concentration advecté dans un écoulement cisaillement simple (cf. figure 2.2) à plusieurs temps successifs (figure de gauche), et du champ de gradient de concentration associé (à droite). L'écoulement est de gauche à droite. La vitesse est maximale au bord supérieur, minimale au bord inférieur. Seules les valeurs de gradients de concentration dont la concentration associée est localisée dans la zone  $0.2c_0 < c < 0.8c_0$  sont représentées.

là même différents nombres de Péclet lamellaire  $Pe_\gamma = \gamma s_0^2 / D_m$ . Le nombre de Péclet lamellaire  $Pe_\gamma = \tau_{D0} / \tau_\gamma$  compare le temps caractéristique de cisaillement  $\tau_\gamma = 1/\gamma$  au temps caractéristique de mélange sur la taille initiale du filament  $\tau_{D0} = s_0^2 / D_m$ . La déformation subie par le soluté, ainsi que sa diffusion progressive dans l'espace, est visible sur la figure 2.3. Le calcul de  $\nabla c$  n'est effectué que dans la zone délimitée par  $0.2c_0 < c < 0.8c_0$ , correspondant à la partie approximativement linéaire de la fonction d'erreur, afin que la relation  $\nabla c \sim \frac{c_0}{s}$  reste vraie. Au vu des champs de  $\nabla c$ , les effets conjugués de la déformation et de la diffusion sur  $\nabla c$  apparaissent clairement:  $\nabla c$  augmente dans un premier temps dans la lamelle jusqu'à atteindre un maximum coïncidant avec l'épaisseur minimale de la lamelle, avant de diminuer plus lentement lorsque la diffusion prend le pas sur la compression mécanique des lamelles et dissipe les gradients. Nous calculons ensuite  $\langle \nabla c(t) \rangle$  à partir de ces images, que nous comparons au modèle prédisant  $\langle \nabla c(t) \rangle$  à partir de la dynamique d'élongation (cf. modèle 1.51). Pour cet exemple,  $\mu = 1$  et  $\nu = 0$ , et de ce fait:

$$s_m(t) \approx \sqrt{\frac{s_0^2}{2(1 + (\gamma t)^2)} + \frac{2Dt}{3}}. \quad (2.4)$$

Nous observons sur la figure 2.4 que le modèle prédit bien le gradient de concentration

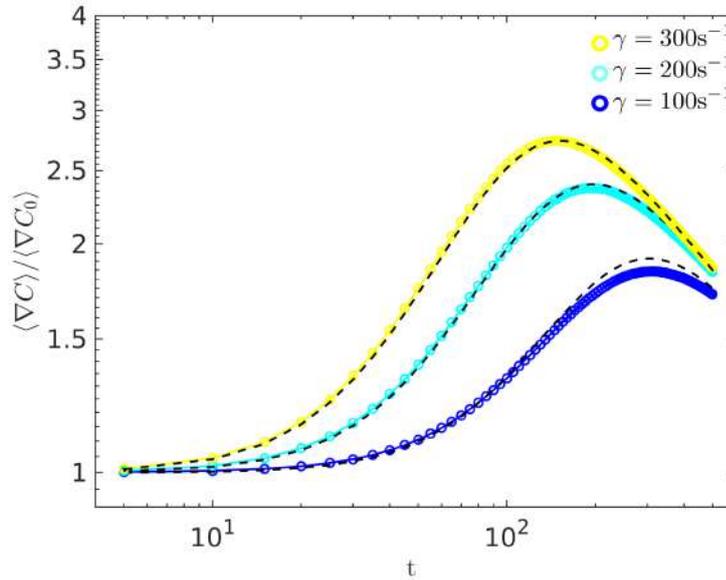


FIGURE 2.4 – Evolution temporelle de  $\langle \nabla c(t) \rangle$  pour plusieurs taux de cisaillement  $\gamma = 100, 200$  et  $300 \text{ s}^{-1}$ .

moyen mesuré dans le front de mélange. Le temps de mélange varie en fonction du taux de cisaillement  $\gamma$ , et intervient d'autant plus tôt que  $\gamma$  est grand: plus on étire la lamelle, et plus tôt les effets de diffusion se feront ressentir. Pour le cisaillement simple, le temps de mélange 1.52, qui correspond au temps où  $\langle \nabla c(t) \rangle$  atteint un pic, évolue comme:

$$\tau_m = \frac{1}{\gamma} Pe_\gamma^{1/3}, \quad (2.5)$$

avec  $Pe_\gamma = \gamma s_0^2/D$ . Cet écoulement conceptuellement très simple est en fait une introduction appropriée à la déformation de fluide dans les milieux poreux, puisque nous nous attendons dans ce cas à une déformation du même type localement (i.e. à l'échelle d'un élément fluide). En effet, nous avons vu dans le chapitre introductif que la déformation transverse nette était nulle pour les écoulements 2D. Le seul type de déformation pouvant alors survenir est le cisaillement. Celui-ci est dû au profil parabolique des vitesses entre deux grains, auquel s'ajoute une fluctuation longitudinale des vitesses lagrangiennes imposée par la présence des grains. La question est de savoir quelle sera la déformation moyenne résultante de ces distributions de cisaillement locaux dans ces milieux.

## 2.2 Description des expériences de transport en milieu poreux 2D

Dans cette partie, en premier lieu nous décrivons brièvement la technique de lithographie employée pour fabriquer nos milieux poreux 2D. Ensuite, nous détaillons les deux expériences de transport réalisées dans ce même milieu poreux 2D, impliquant un traceur non-diffusif pour l'une et un traceur diffusif pour l'autre. La première servira de point de départ à la prédiction du taux de mélange, tandis que la deuxième nous permettra de mesurer directement ce taux de mélange, dans l'optique de le confronter directement à nos prédictions.

### 2.2.1 Fabrication du milieu poreux quasi-2D par la technique de lithographie

Pour fabriquer les milieux poreux bi-dimensionnels, nous suivons la procédure décrite par [de Anna et al. \[2014\]](#). Le milieu poreux 2D consiste en une mono-couche de grains cylindriques répartis aléatoirement entre deux plaques de verre parallèles. La distance de séparation des plaques  $a$  est aussi la hauteur des cylindres. L'emplacement des grains et leur rayon sont complètement contrôlés par un modèle numérique faisant intervenir une distribution des tailles de grains. Dans le cas où  $a$  est très petit comparativement à la taille moyenne des grains, ce système est connu sous le nom de cellule Hele-Shaw. Les conditions de non-glissement aux parois imposent un profil parabolique de vitesse entre ces derniers. Ainsi, le champ de vitesse est contrôlé localement par la plus petite distance entre les parois. Dans notre cas, cette plus petite distance peut être soit la distance entre deux grains  $h$  (taille moyenne d'une 'constriction' ou 'goulot d'étranglement', ici  $h \simeq 1\text{mm}$ ), soit l'épaisseur de la cellule  $a$ . Si la cellule est très étroite en comparaison de la taille caractéristique d'une constriction  $a \ll h$ , alors le profil de vitesse est parabolique dans l'épaisseur (voir cas 1 de la Figure 2.5.a), et 'plat' entre les cylindres, ce qui réduit significativement l'hétérogénéité du champ de vitesse dans le plan de l'écoulement. Dans

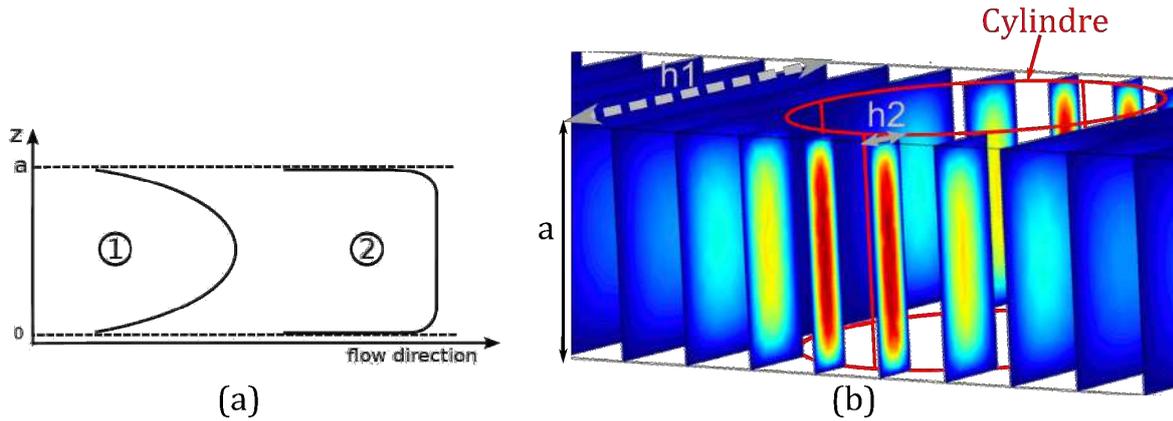


FIGURE 2.5 – (a) Schéma du profil de vitesse dans l'épaisseur du milieu poreux pour 2 cas extrêmes : Cas 1:  $a/h \ll 1$ . Cas 2:  $a/h \gg 1$ . (b) Illustration de la réduction du ratio  $a/h$ , pour un champ de vitesse dans un conduit rectangulaire, avec un cylindre ajouté en son centre faisant obstacle à l'écoulement.

ce cas, la déformation est essentiellement due au cisaillement dans l'épaisseur, ce qui n'est guère souhaitable. Si, au contraire  $a \gg h$ , le profil de vitesse est plat sur presque toute l'épaisseur, à l'exception de deux couches-limites au voisinage des cloisons (cf. cas 2 de la Figure 2.5.a). Ce phénomène est bien illustré à la figure 2.5.b, pour un écoulement dans une conduite rectangulaire de hauteur  $a$  et de largeur  $h = h_1$ , dans lequel est ajouté en son centre un cylindre solide. Au niveau du cylindre, la largeur de la section par laquelle transite l'écoulement est réduite à  $h = 2h_2$ , avec  $h_2 < h_1$ . Pour  $h = h_1$ , la configuration correspond au cas 1 décrit précédemment, et le profil de vitesse est parabolique dans l'épaisseur, et plat sur la largeur. Par contre,  $h = h_2$  correspond au cas 2, où le profil parabolique des vitesses est maintenant orienté dans le plan de l'écoulement. Le profil des vitesses dans l'épaisseur est quasi-plat. Par conséquent, pour obtenir un écoulement quasi-2D, il faut soit augmenter l'épaisseur du milieu, soit réduire la taille des pores. Or, un milieu plus épais est plus difficile à réaliser techniquement. Dans la limite de la faisabilité technique, nous optons pour une épaisseur  $a = 1\text{mm}$  qui nous place dans une configuration intermédiaire pour laquelle le profil vertical de vitesse a un impact non négligeable mais non prépondérant sur la répartition des vitesses dans le plan horizontal.

Le protocole de fabrication de ce milieu poreux 2D, schématisé à la figure 2.6.a., est le suivant: après qu'on a défini la géométrie, un masque du milieu poreux est créé par impression du négatif de l'image du milieu sur un film transparent, à très haute résolution (voir la figure 2.6.b.). Le masque est placé au-dessus d'une plaquette de colle photosensible aux UV (de 320 à 380nm) placée entre deux plaques en verre séparées d'une distance de 1mm. L'espace entre les deux plaques est rempli de colle photosensible aux UV (Norland Optical Adhesive 81). Le tout est exposé à une source de lumière collimatée (Thor-Labs M365L2) émettant à une longueur d'onde de 365nm. Les zones blanches du masque de la figure 2.6b. délimitant les grains sont en réalité transparentes et laissent passer la

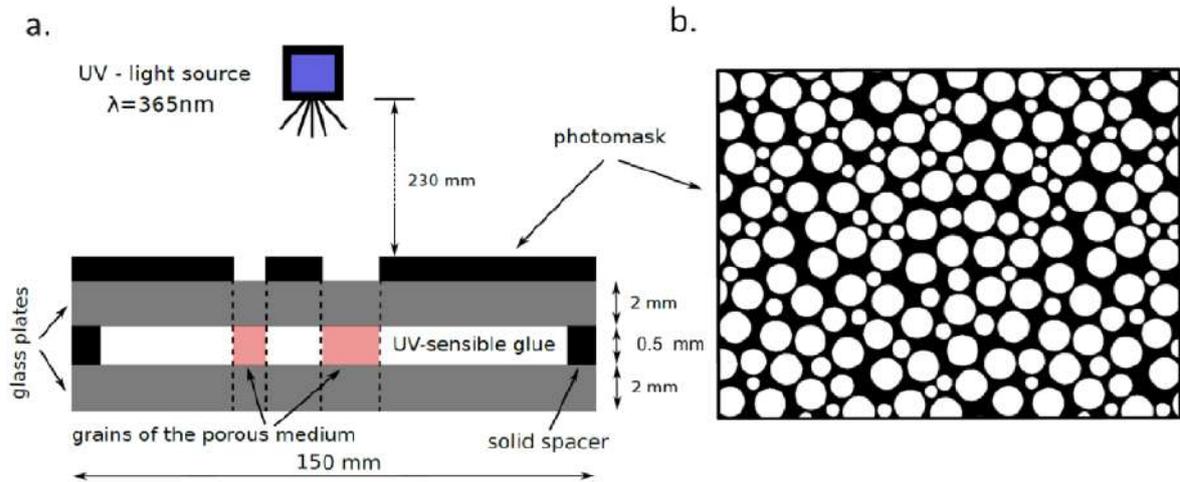


FIGURE 2.6 – a. Schéma de la conception du milieu poreux 2D par lithographie. b. Partie du masque du milieu poreux qui est imprimé dans la colle photosensible. Figures issus de [de Anna et al. \[2014\]](#).

lumière, au contraire des zones noires représentant les pores. Ainsi, seules les zones de la colle exposées à la lumière polymérisent. La colle restée liquide est évacuée en utilisant successivement de l'acétone et de l'éthanol. De cette manière, seuls demeurent les cylindres de colle solidifiée, formant le milieu poreux 2D. Puis, le milieu poreux est fermé sur les côtés. Enfin, pour achever la fabrication de la cellule d'écoulement, on adjoint à chaque extrémité du milieu poreux deux plaques en verre de forme triangulaire séparées de la même ouverture  $a$  que dans le milieu poreux, qui font office de système d'injection, fournissant une répartition horizontale quasi-homogène des vitesses fluides à l'entrée du milieu poreux. Le milieu poreux a une longueur de 150mm, et une largeur de 100mm. La taille moyenne d'un pore est  $\lambda = 3\text{mm}$ . Cette même technique a été utilisée pour la caractérisation du mélange dans un milieu poreux semblable, mais en condition insaturée (coexistence de deux phases dans les pores, l'une liquide et l'autre gazeuse), dans une étude de [Jiménez-Martínez et al. \[2015\]](#) (voir aussi en annexe A.2).

## 2.2.2 Caractérisation du taux de mélange à partir de la mesure des champs de concentration

L'objectif de cette étude est de caractériser le taux et l'état de mélange d'un traceur advecté dans le milieu poreux 2D. Le taux de mélange est quantifié par le taux de dissipation scalaire  $\chi(t)$  (cf. 1.31), lui-même déduit de  $\nabla c(\mathbf{x}, t)$  calculé à partir de l'image du champ de concentration. L'état de mélange est évalué par le calcul des PDFs de  $\nabla c(\mathbf{x}, t)$ . L'expérience est présentée schématiquement à la figure 2.7a, ainsi qu'une photo de l'ensemble du dispositif expérimental en figure 2.8. Son principe est le suivant: un traceur fluorescent (fluorescéine) est injecté en continu dans un écoulement à travers le milieu poreux. Le débit  $Q$  est contrôlé par un pousse-seringue (Harvard Apparatus PHD 2000), par suction. Une caméra suit le déplacement du front de soluté, et capture toutes les variations spatiales d'intensité de fluorescence  $I_f$  émise par le champ scalaire.

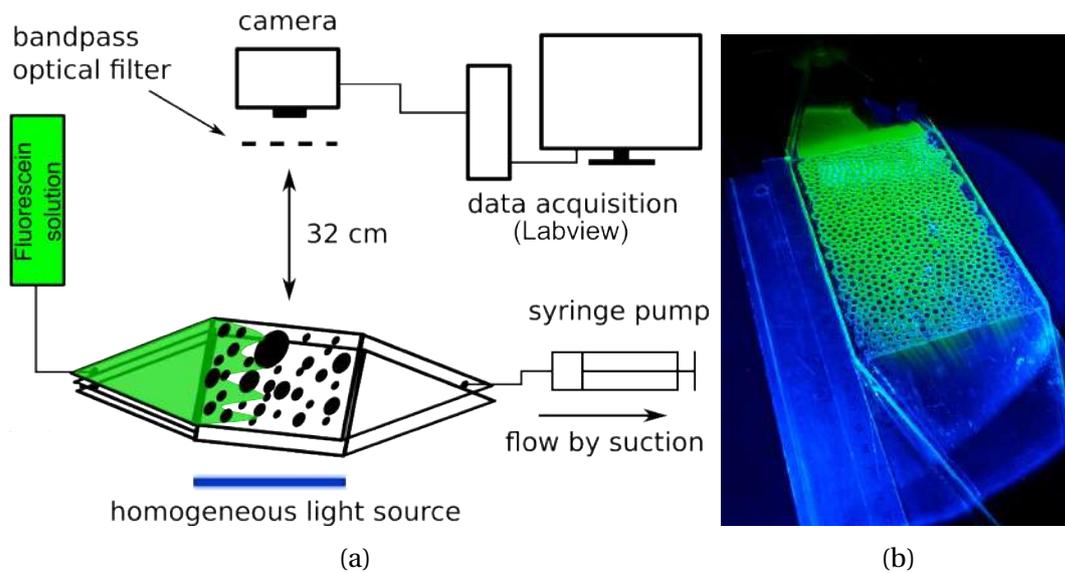


FIGURE 2.7 – (a) Schéma du dispositif expérimental pour l'étude du transport de soluté. (b) Cliché de la cellule d'écoulement contenant une solution de fluorescéine saturant presque totalement le milieu poreux, illuminée par le dessus (configuration exceptionnelle) par une LED bleue ( $\lambda = 470\text{nm}$ ).

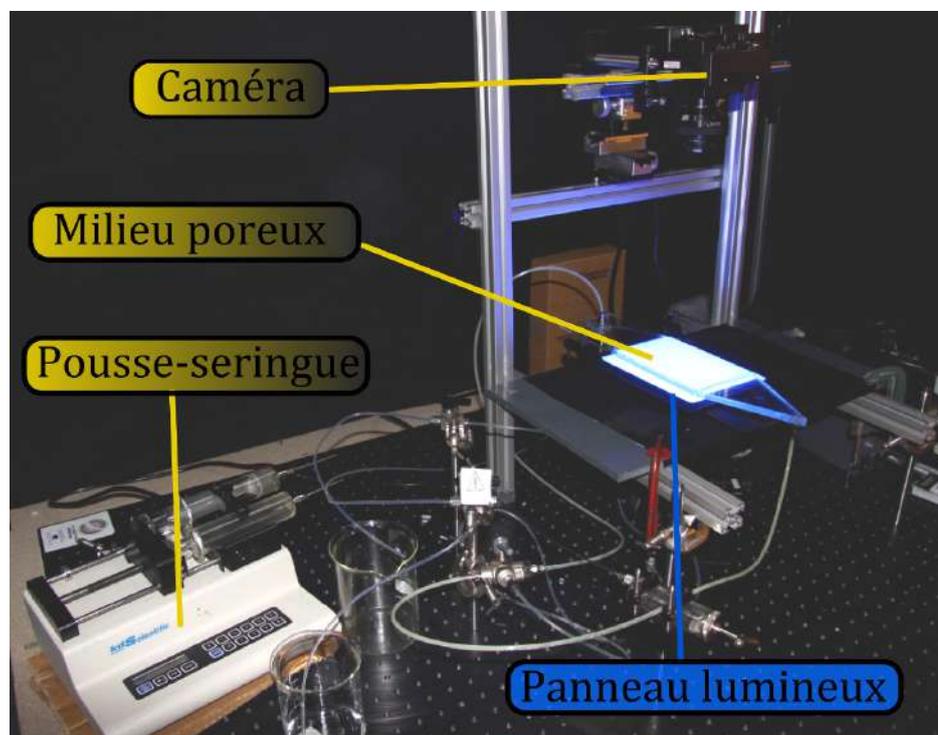


FIGURE 2.8 – Photo du dispositif pour l'expérience de transport diffusif dans un milieu poreux 2D, avec indiqués en jaune les trois principaux composants communs aux deux expériences. L'usage du panneau lumineux est réservé à l'expérience de transport de soluté.

### 2.2.2.1 Dispositif optique et acquisition des données

L'enjeu de cette expérience réside en la mesure des fluctuations du champ de concentration. Pour ce faire, nous exploitons la technique de fluorescence. La fluorescence est la capacité d'une substance à émettre de la lumière à une certaine longueur d'onde d'émission  $\lambda_{em}$ , de façon isotrope, en réaction à l'absorption d'une onde lumineuse incidente à une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex}$ . Plus précisément nous tirons parti d'une propriété générale des fluorophores qui est d'émettre une intensité lumineuse proportionnellement à leur concentration, et ce sur une grande gamme de concentrations. Par conséquent, nous pouvons remonter au champ de concentration sans perte d'information, par l'intermédiaire d'une calibration effectuée au préalable convertissant l'intensité de fluorescence  $I_f$  perçue par la caméra en valeurs de concentration. Par rapport aux techniques de colorimétrie classiques, fondées sur une absorption de type Beer-Lambert, cette technique a l'avantage de présenter une réponse quasi-linéaire vis-à-vis des concentrations que l'on cherche à mesurer, et ce sur une grande partie de la gamme de mesure du capteur optique. Les principaux composants du dispositif optique sont brièvement décrits ci-dessous:

**Le fluorophore:** Nous avons sélectionné la fluorescéine, en raison de ses nombreuses qualités optiques: forte brillance, résistance au photoblanchiment (ou 'photobleaching', i.e. la perte de fluorescence de la molécule lorsque exposée à une excitation lumineuse trop longue ou intense). Les pics des spectres d'excitation et d'émission de la fluorescéine sont respectivement  $\lambda_{ex}^{flu0} = 490\text{nm}$  (bleu) et  $\lambda_{em}^{flu0} = 520\text{nm}$  (vert), voir Figure 2.7b. Nous avons soumis la fluorescéine à un test de photoblanchiment, en éclairant pendant près d'une heure (soit le double de la durée de notre plus longue expérience) une solution de fluorescéine de concentration  $c_0$  donnée saturant une cellule de Hele-Shaw, sans écoulement, avec une intensité d'éclairage utilisée dans les expériences. Le résultat est qu'en moyenne, l'intensité de fluorescence  $I_f$  a diminué de 10% environ, ce qui fait que, pour la durée moyenne de nos expériences de transport, le photoblanchiment peut être considéré comme négligeable.

**Le système d'illumination:** Le traceur est excité par un panneau lumineux de lumière bleue situé en-dessous de la cellule d'écoulement (panneau lumineux CCS LFL-180-B22,  $\lambda = 470 \pm 30\text{nm}$ , proche de  $\lambda_{ex}^{flu0}$ ), voir Figure 2.8. L'intensité de fluorescence  $I_f$  étant aussi proportionnelle, pour des solutions suffisamment diluées, à l'intensité de la lumière incidente  $I_0$ , il est crucial d'illuminer l'ensemble du milieu poreux avec une intensité uniforme. Ce panneau lumineux a été choisi dans ce but car il émet une lumière avec une intensité uniforme à  $\pm 10\%$  sur toute sa surface.

**La caméra et le filtre optique:** La caméra (Princeton Instrument Megaplus EC11000) est dotée d'un capteur CCD de 11 megapixel ( $4008 \times 2672$ ), et retranscrit les fluctuations d'in-

tensité lumineuse en image de 4096 nuances de gris (soit une profondeur de 12 bit). En outre, cette caméra comprend un système de refroidissement par effet Peltier qui maintient un bas niveau de bruit électronique. Avec le milieu poreux placé à une trentaine de centimètres de la caméra, chaque pixel sur l'image correspond à une longueur réelle de 30 $\mu$ m environ. Cette distance représente la résolution spatiale de notre image, soit, pour un pore de 1mm, une résolution au 1/30 $\text{ème}$  de pore. Pour répondre à nos exigences précises en terme de fréquence d'acquisition et de sauvegarde des images, ainsi que de réglage des paramètres inhérents à la caméra (temps d'exposition, gain...), nous avons interfacé la caméra sous Labview, un logiciel largement utilisé pour le contrôle d'instruments. Un filtre optique passe-bande  $\lambda > 550\text{nm}$  vissé à l'objectif de la caméra transmet à cette dernière les longueurs d'ondes émises par le fluorophore, tout en absorbant la lumière bleue provenant du panneau lumineux. De cette manière, seuls des photons émis par le fluorophore atteignent le capteur de la caméra.

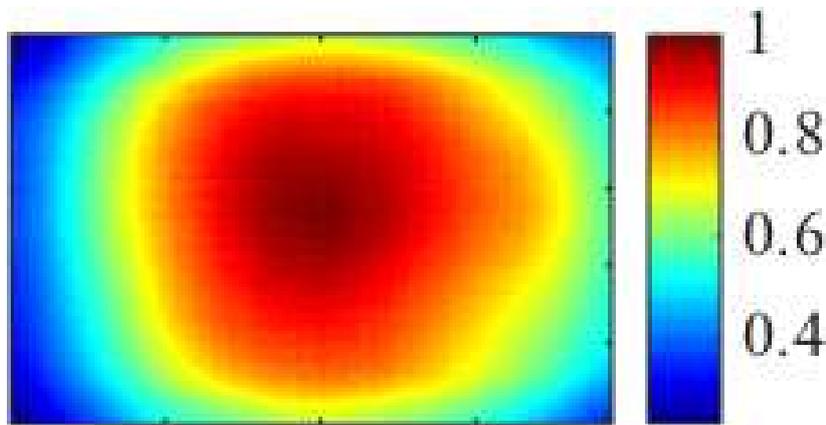


FIGURE 2.9 – Champ de l'intensité lumineuse émise par une solution de fluorescéine de concentration uniforme dans une cellule de Hele-Shaw, lorsque éclairé par le panneau lumineux

Il faut aussi noter que, si l'intensité d'éclairage est bien homogène, la capture des photons de fluorescence, elle, ne l'est pas: en témoigne l'image de la fluorescence (Figure 2.9) produite par une solution homogène de fluorescéine, qui révèle un gradient concentrique de l'intensité de fluorescence  $I_f$ . Ce phénomène est simplement lié à la distance entre chaque point de la cellule et la caméra qui varie aussi concentriquement. Mais il n'est nullement préjudiciable car peut être corrigé en divisant pixel par pixel toutes les images montrant la propagation du soluté par la dernière image correspondant au soluté saturant tout le milieu.

Enfin, nous ajustons les paramètres optiques - niveaux d'éclairages et temps d'exposition - de manière à optimiser la qualité des données. Pour cela, il faut considérer principalement deux critères: le caractère dynamique du processus étudié, et l'étendue de la gamme d'intensité sur l'image. En effet, pendant tout le temps que l'obturateur de la caméra reste 'ouvert' pour récolter les photons, le soluté continue d'avancer. C'est pourquoi le temps d'exposition doit être fixé le plus petit possible. Pour compenser ce faible temps d'exposition, nous augmentons le niveau d'éclairage, pour une certaine concentration

$c_0$  qui sera la concentration d'injection (trouvée à partir de la calibration...) jusqu'à ce que l'intensité lue sur l'image soit proche du niveau de saturation. Cette configuration est maintenue inchangée par la suite. Avant d'analyser les images rendues par la caméra, une conversion de l'intensité lumineuse en concentration  $c = f(I_f)$  est requise.

### 2.2.2.2 Etalonnage entre intensité mesurée et concentration

Pour effectuer la calibration, nous nous plaçons dans la même configuration optique (conditions d'éclairage, distance de la caméra à la cellule, temps d'exposition de la caméra...) que l'expérience de traçage proprement dite. Une série de 16 solutions de différentes concentrations en fluorescéine sont préparées, de  $c = 0.2\text{mg/l}$  à  $c = 500\text{mg/l}$ . Ces solutions sont successivement injectées par ordre croissant de concentration dans une cellule Hele-Shaw (sans grains) de 1mm d'épaisseur, éclairées par le dessous. A chaque injection, nous prenons une image, puis calculons l'intensité moyenne dans une même zone délimitée au centre de chaque image. A partir de ces images (présentées à la figure

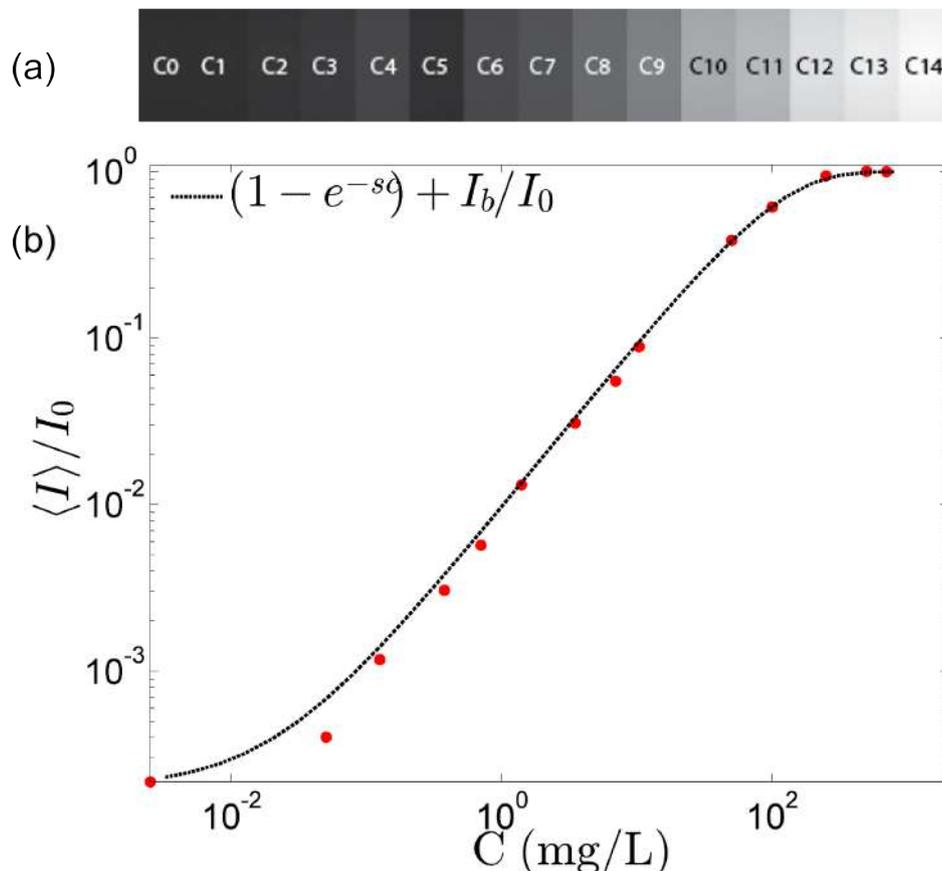


FIGURE 2.10 – (a) Images de l'intensité lumineuse émise par la fluorescéine pour diverses concentrations uniformes, rangées par ordre croissant, sur lesquelles est basée la calibration  $I = f(c)$ . A noter que la diminution apparente de luminosité sur C5 n'est qu'artificielle, car relatif à un problème ponctuel de gain sur la caméra. (b) Courbe d'étalonnage de l'intensité moyenne en fonction de la concentration construite à partir des images de (a).

2.10.a.), nous construisons le graphe  $I_f = f(c)$  (figure 2.10.b.). Sur les images, l'augmentation de luminosité apparaît constante. En théorie, l'intensité de fluorescence  $I_f$  est pro-

portionnelle à l'absorbance du milieu  $I_f = KA = K(I_0 - I(c))$  avec  $I_0$  l'intensité lumineuse incidente initiale, et  $I$  l'intensité de la lumière incidente après traversée de la cellule saturée d'une solution de fluorescéine. Pour une concentration suffisamment diluée, l'évolution de l'intensité de la lumière incidente  $I(c)$  est décroissante et proche d'une loi de Beer-Lambert  $I(c) = I_0 e^{-sc}$ . On s'attend donc à ce que l'intensité de fluorescence  $I_f$  soit proche d'une loi d'équation:

$$I_f = KI_0(1 - e^{-sc}) \quad (2.6)$$

Nous voyons sur la figure 2.10 que le graphe  $I_f = f(c)$ , normalisé par  $I_0$ , est cohérent avec cette loi, à l'exception du premier point qui correspond au bruit  $I_b$  de la caméra. La plus petite valeur de concentration que peut détecter la caméra est ainsi  $c = 0.05\text{mg/l}$ . La courbe  $I_f = f(c)$  est globalement linéaire pour des concentrations comprises entre  $c_{\min} = 0.05\text{mg/l} < c < c_{\max} = 100\text{mg/l}$ , soit un ratio de  $\frac{c_{\max}}{c_{\min}} = 2500$ .  $I_f$  saturant au-delà de  $c = 100\text{mg/l}$ , c'est donc aussi cette valeur de concentration  $c_0$  que nous utiliserons par la suite pour la solution de fluorescéine à injecter.

### 2.2.2.3 Cellule d'écoulement et Protocole expérimental

Une fois établie la relation entre intensité de fluorescence et concentration, nous pouvons lancer les expériences de transport de soluté. La principale difficulté de cette expérience est d'injecter un front net de colorant sur l'ensemble de la ligne d'entrée du milieu: en effet, puisque notre objectif est de caractériser l'impact de l'hétérogénéité du milieu poreux sur les gradients de concentration, il serait dommageable de générer artificiellement des gradients de concentration en amont du milieu poreux. La configuration idéale serait d'avoir au temps  $t_0$  le triangle d'injection rempli d'une solution de fluorescéine de concentration  $c_0 = 100\text{mg/l}$ , et une concentration nulle dans le milieu. En réalité, les tubes et triangle d'injection par lesquelles transite le soluté dispersent le soluté longitudinalement par la dispersion de Taylor, ce qui a tendance à diluer la concentration  $c_0$  avant même que le soluté n'atteigne le milieu poreux. Pour pallier cette difficulté et favoriser l'injection d'un front net et uniforme sur la largeur du milieu, nous avons fabriqué un triangle d'injection à deux étages. Son principe est détaillé par un schéma à l'image 2.11.

- Etape 1: l'ensemble de la cellule d'écoulement est saturée en eau.
- Etape 2: nous injectons une solution de fluorescéine dans l'étage inférieur du triangle d'injection. La solution est aspirée dans le triangle supérieur, par lequel elle est évacuée. De cette manière, nous créons une sorte de 'rouleau' qui empêche le soluté de pénétrer à l'intérieur du milieu poreux, et assure, au bout d'un certain temps, une concentration  $c_0$  à l'entrée du milieu.
- Etape 3: lorsque le front de soluté à l'entrée du milieu semble homogène, nous lançons l'injection du soluté à travers le milieu en commutant le sens de l'écoulement. L'acquisition des images démarre au même moment.

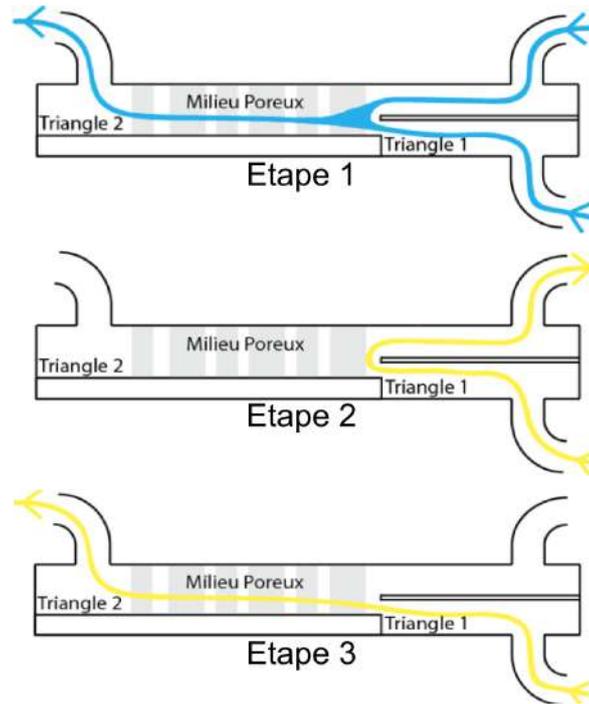


FIGURE 2.11 – Schéma des trois étapes de l'injection du soluté.

Nous réalisons plusieurs injections avec différents débits d'écoulement (en prenant garde d'avoir  $Re < 1$ ), avec l'objectif de sonder l'impact du nombre de Péclet ( $Pe = \frac{hv}{D_m}$  avec  $D_m = 5,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  et avec  $h \simeq 1 \text{ mm}$  la taille caractéristique des constriction dans l'espace des pores) sur l'évolution du gradient de concentration moyen  $\langle \nabla c \rangle$  et le temps de mélange  $\tau_m$ . Nous explorons ce lien pour une gamme de  $Pe$  allant de  $Pe = 107$  à  $3600$ . La fréquence d'acquisition est adaptée en fonction du débit, et varie de  $0.65$  à  $0.06$  image/s. L'éclairage et le temps d'exposition sont gardés les mêmes que pour la calibration. Au débit maximum correspond une vitesse maximum de  $5 \text{ mm/s}$ . Pour un temps d'exposition de  $200 \text{ ms}$ , cela signifie que la mesure du champ de concentration est intégré sur un déplacement maximum de  $1 \text{ mm}$ , soit la taille caractéristique d'une constriction, ce qui reste convenable.

#### 2.2.2.4 Résultats de l'expérience de transport de soluté

Pour chaque expérience, nous avons une série d'images en intensité de fluorescence montrant la progression du soluté dans le milieu, dont quelques exemples sont visibles à la figure 2.12a. Les images brutes sont transformées en images de concentration (2.12b.) en inversant la relation  $I_f = f(c)$  (2.6), avec  $s$  donné par la calibration:

$$c = -\frac{1}{s} \ln\left(1 - \frac{I_f - I_b}{I_0}\right) \quad (2.7)$$

A ceci près que  $I_0$  n'est plus ici une moyenne de l'intensité maximale, mais est mesurée dans l'image du milieu poreux saturé en fluorescéine (qui est aussi la dernière image de

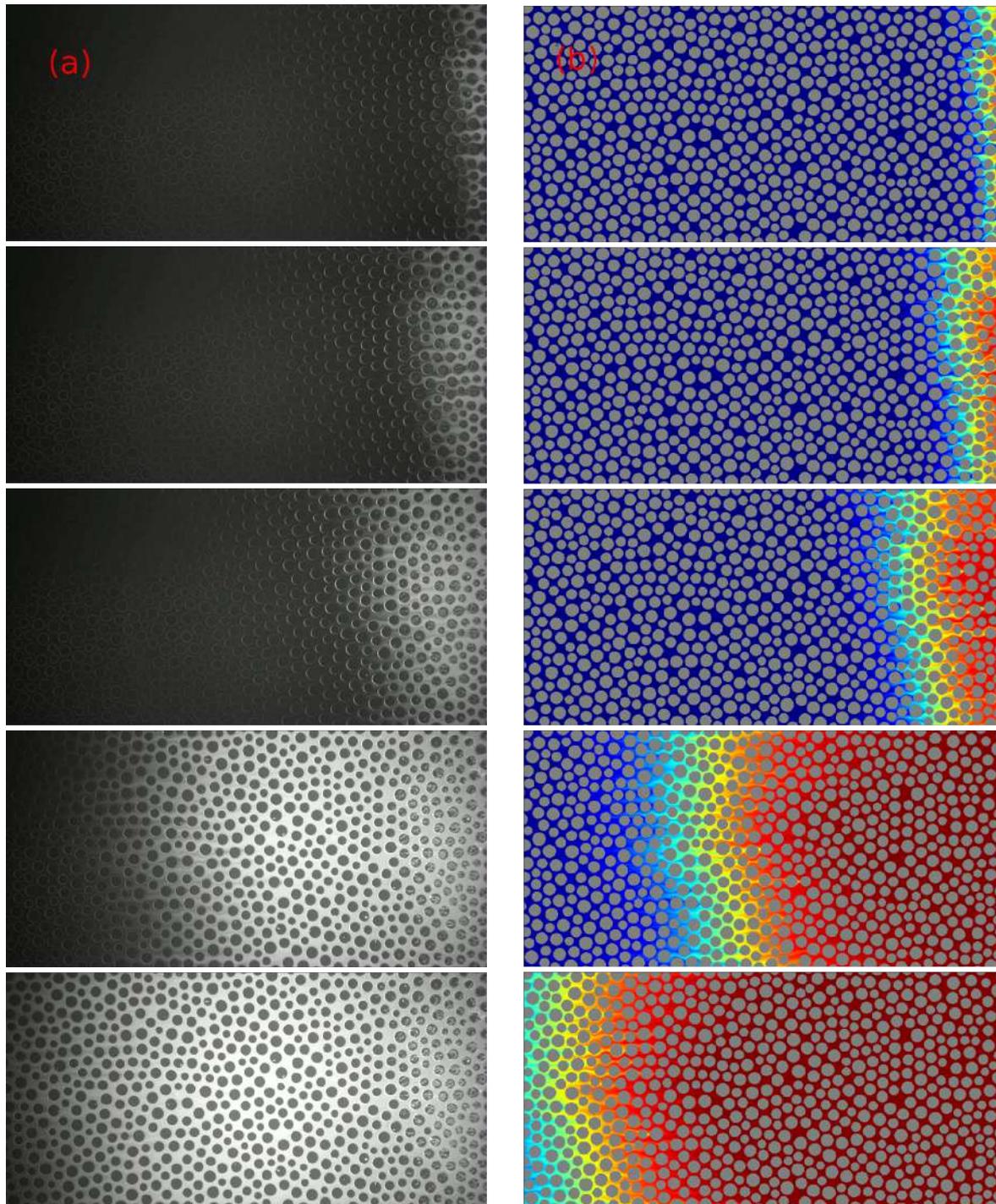


FIGURE 2.12 – (a) Images brutes rendues par la caméra à plusieurs temps d'une expérience de transport de soluté, avec un écoulement de droite à gauche. (b) Mêmes images après traitement et conversion de l'intensité de fluorescence en valeurs de concentration. Le masque expérimental (grains) est colorié en gris.

l'expérience de traçage). Ainsi en normalisant chaque image par la dernière de la série  $I_0$ , nous corrigeons les effets d'hétérogénéité spatiale de concentration associés à la figure 2.9.  $I_b$  est 'l'image de fond', i.e. l'image du milieu poreux sans fluorescéine. Enfin, nous retrouvons le masque expérimental en détectant les grains dans l'image, et en les distinguant du champ de concentration. Ce masque est appliqué à toute la série d'images, et toute l'analyse est faite ensuite sur les pixels qui ne font pas partie des grains.

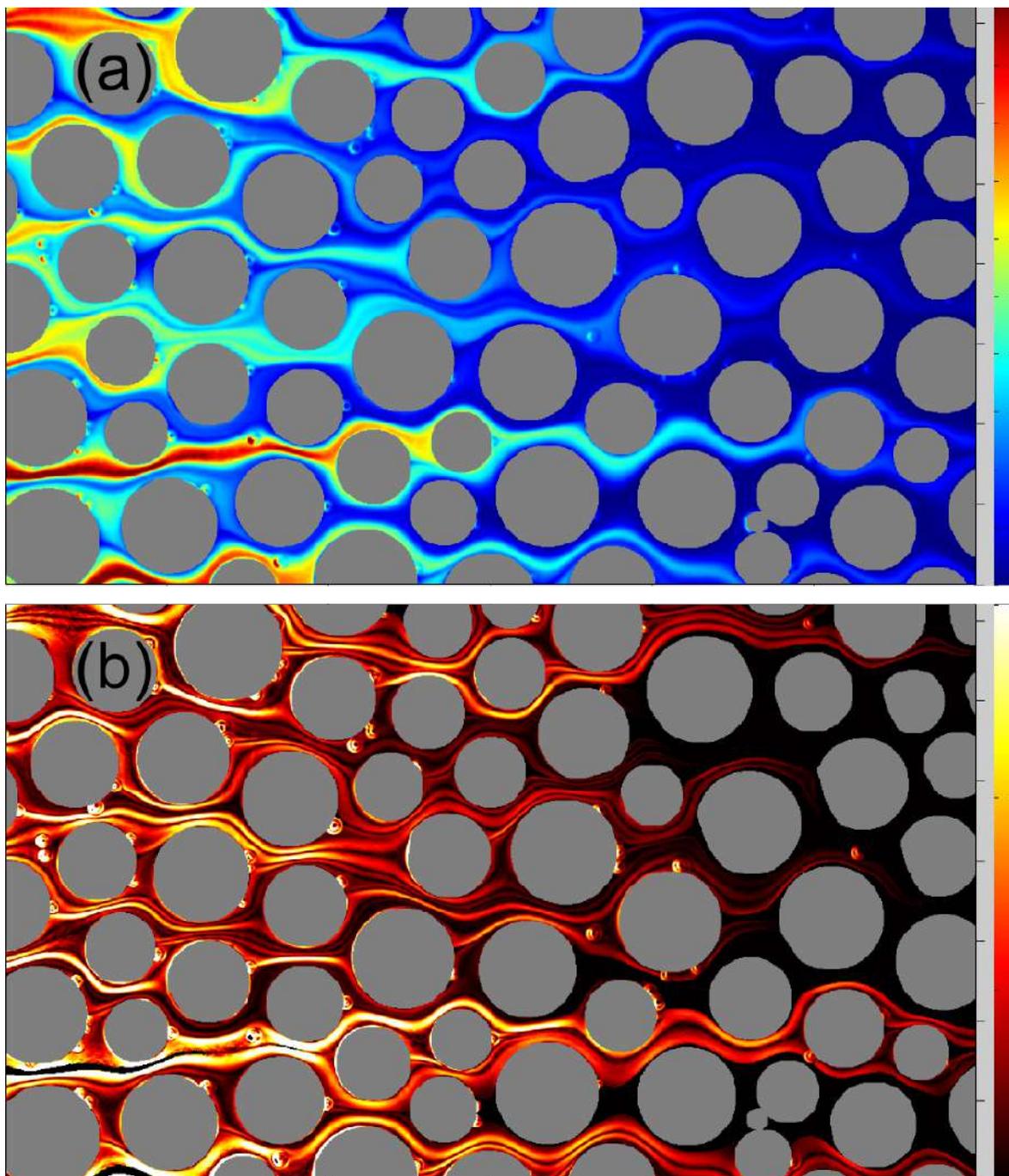


FIGURE 2.13 – (a) Zoom sur le champ de concentration (l'écoulement est ici de gauche à droite). (b) Gradient de concentration calculé à partir de (a).

Nous calculons ensuite le gradient sur les images des champs de concentration. Comme convenu, nous nous restreignons à la zone du champ de concentration délimitée par

$0.2c_{\min} < c < 0.8c_{\max}$ . Le calcul du gradient de concentration n'est pas direct, et nécessite un post-traitement sur l'image, car calculer un gradient amplifie généralement le bruit. Nous effectuons alors, préalablement au calcul des gradients, un lissage des images afin d'atténuer le bruit, en faisant la convolution de l'image avec un filtre gaussien de largeur 3 pixels. Sur la figure 2.13 est affiché un zoom sur une image du champ de concentration en (a), et l'image associée de  $\nabla c(\mathbf{x})$  en (b). L'organisation en structure lamellaire de  $\nabla c(\mathbf{x})$  est ici clairement perceptible. Notons d'ailleurs le contraste très important existant entre les forts gradients de concentration transverses aux lamelles, et les gradients de concentration longitudinaux, qui sont négligeables en comparaison. Chaque grain agit comme un obstacle à l'écoulement en séparant le front de soluté en deux, de part et d'autre des variétés 1D arrimées à leur point de stagnation. En aval de l'obstacle, le front ne se reconstitue pas complètement, et il subsiste une fine bande de fluide qui coïncide avec la variété 1D instable, qui ne contient pas de soluté: cela signifie que de nouvelles lamelles se sont formées. En s'étirant celles-ci feront augmenter  $\langle \nabla c(t) \rangle$  dans un premier temps. Puis, à force d'être étirées, la diffusion transverse va dominer la dynamique d'évolution de l'épaisseur de la lamelle, et faire diminuer  $\langle \nabla c(t) \rangle$ . Enfin, à force d'épaissir, les lamelles finiront par coalescer, ce qui constituera un nouveau régime d'évolution de  $\langle \nabla c(t) \rangle$ .

Nous calculons  $\langle \nabla c(t) \rangle$  et comparons ces résultats aux prédictions permises par la mesure de la déformation.

### 2.2.3 Caractérisation de la déformation induite par l'écoulement: expérience de transport purement advectif par suivi de particules non-browniennes

L'objectif ici est de mesurer les élongations entre particules non-browniennes (non-diffusives) advectées dans le champ de vitesse hétérogène (cf. 1.2.2.3), afin de prédire l'état de mélange et de confronter ces prédictions aux mesures issues de l'expérience de transport diffusif. Pour cela, nous réalisons une expérience de suivi de particules ('Particle Tracking'). Son principe est simple: de petites particules solides sont incorporées dans l'écoulement, leur déplacement purement advectif (et donc représentatif du déplacement des particules fluides de l'écoulement) est enregistré par une caméra. Leurs trajectoires sont ensuite reconstruites en reliant les positions successives de chaque particule.

Pour l'expérience de suivi de particules, trois modifications sont apportées au dispositif expérimental utilisé pour l'étude du transport de soluté:

- La fluorescéine est remplacée par une solution contenant des particules fluorescente d'un diamètre de 106-125 $\mu\text{m}$ .
- La cellule d'écoulement est positionnée verticalement, ce qui limite les éventuels déplacements par gravité des traceurs (lorsqu'un contraste de densité existe entre

le fluide et ces derniers). La caméra est logiquement placée horizontalement, face à la cellule.

- Le système d'illumination: nous éclairons cette fois-ci la cellule d'écoulement par-devant à l'aide d'une LED bleue ( $\lambda = 470\text{nm}$ ) placée non loin de la caméra.

### 2.2.3.1 Les microparticules, traceurs purement advectifs



FIGURE 2.14 – Microparticules (Cospheric) utilisée dans le cadre de l'expérience de suivi de particules.

Dans l'idéal, le comportement des particules doit s'apparenter le plus possible à celui d'éléments fluides, pour que leur mouvement soit représentatif de l'écoulement. Pour cette raison, le choix des particules est soumis à plusieurs conditions:

- L'écart de densité entre le fluide et la particule doit être minime, afin d'éviter tout effet gravitaire. Dans le cas contraire, la particule se rapprocherait d'une paroi et, d'après la figure 2.5, sa vitesse s'en trouverait profondément modifiée, et ce sans aucun lien avec la présence des grains; l'écoulement ne pourrait plus être considéré bi-dimensionnel.
- la taille des particules doit être à la fois suffisamment petite pour explorer l'ensemble du champ de vitesse et ne pas perturber le flux, et à la fois suffisamment grande pour que non seulement les effets liés à la diffusion soient négligeables sur la durée de l'expérience, mais également que la particule soit visible par la caméra.

Considérant ces critères, nous avons sélectionné des microparticules sphériques de polyéthylène (Cospheric) d'un diamètre de  $106\text{-}125\mu\text{m}$ , et de densité proche de celle de l'eau (le fluide utilisé ici), i.e.  $1\text{g}/\text{cm}^3$ . Ces particules sont fluorescentes, émettant dans le vert ( $\lambda = 505\text{nm}$ ) lorsque excitées par une lumière bleue ( $\lambda = 470\text{nm}$ ), voir la figure 2.14. Il faut noter que la fluorescence est un avantage par rapport aux particules opaques, car elles produisent une tâche plus importante sur l'image, permettant de les localiser avec plus de précision.

Dans les faits, la densité de ces particules est plutôt distribuée autour d'une valeur moyenne légèrement supérieure à  $1\text{g}/\text{cm}^3$ . Pour réduire l'écart de densité entre les particules et l'eau, nous utilisons une solution eau+glycérol avec une proportion en masse de glycérol

de l'ordre de 4.3%. La distribution relativement large de densité est plus problématique car elle ne permet pas d'ajuster les densités pour toutes les particules, ce qui cause un déplacement dans l'épaisseur, et une modification de leur vitesse au voisinage des plaques de verre. Pour éviter cela, nous sommes contraints de modifier le dispositif expérimental par rapport à l'expérience de transport de soluté, en plaçant la cellule d'écoulement dans une position verticale (la caméra lui faisant face, placée horizontalement). Dans cette configuration la gravité agit longitudinalement, ce qui rend négligeable son impact sur le mouvement advectif à l'échelle du milieu poreux.

Le coefficient de diffusion  $D_p$  de ces microparticules peut être estimé par l'équation de Stokes-Einstein (cf. 5.5), et trouvé égal à  $D_p = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{mm}^2/\text{s}$ . Une particule mettant en moyenne  $t_{\text{tot}} = 400\text{s}$  à parcourir le milieu poreux, sur cette durée celle-ci se déplacera au maximum par diffusion de  $l_D = \sqrt{2D t_{\text{tot}}} \simeq 1,8 \mu\text{m}$ , soit  $6 \cdot 10^{-4}$  fois la taille moyenne d'un pore, ce qui bien sûr est largement négligeable.

### 2.2.3.2 Protocole expérimental

La première étape est la saturation du milieu poreux avec la solution eau+glycérol. Une solution de fluide+microparticules est par la suite injectée dans l'écoulement stationnaire à travers le milieu. La méthode de Particle Tracking implique d'identifier chaque particule sur une image, et de la suivre individuellement d'une image à l'autre. Cela impose alors certaines contraintes expérimentales: les particules doivent être suffisamment éloignées les unes des autres pour que nulle confusion n'apparaisse lors de la reconstruction des trajectoires. Plus précisément, nous tâchons de respecter au mieux la condition

$$\Delta X_{\text{max}} < \Delta L_{\text{moy}} \quad (2.8)$$

avec  $\Delta X_{\text{max}}$  le déplacement maximum des particules entre deux images (qui dépend de la vitesse maximale advectante que la particule peut potentiellement expérimenter, mais aussi du pas de temps fixé entre les enregistrements de deux images successives) et  $\Delta L_{\text{moy}}$  l'écart moyen entre les particules (fonction de la densité de particules dans la solution).

Ainsi nous disposons de trois leviers pour nous aider à respecter la condition 2.8: le débit d'injection et la fréquence de prise d'images contrôlent  $\Delta X_{\text{max}}$ , et la densité de particules en solution contraint  $\Delta L_{\text{moy}}$ . Nous ajustons ces trois paramètres au besoin. Finalement, la fréquence de prise d'image de la caméra est fixée à 2 secondes. Un débit  $Q = 20\text{ml/h}$  est imposé dans le milieu. La concentration de particules en solution est diluée si nécessaire. En tout, environ 5000 particules sont introduites dans l'écoulement à travers le milieu poreux. Nous fondons notre analyse statistique des élongations sur l'analyse de ces 5000 trajectoires.

### 2.2.3.3 Traitement des images et reconstruction des trajectoires

Les images sont traitées à l'aide d'un code open source Matlab<sup>1</sup>, que nous avons modifié pour l'occasion. Ce programme est divisé en 2 parties: une première partie effectue un pré-traitement des images, à partir desquelles les positions des particules sont extraites. La seconde partie est le code de Particle Tracking proprement dit, qui reconstruit les trajectoires à partir des positions des particules extraites à chaque image.

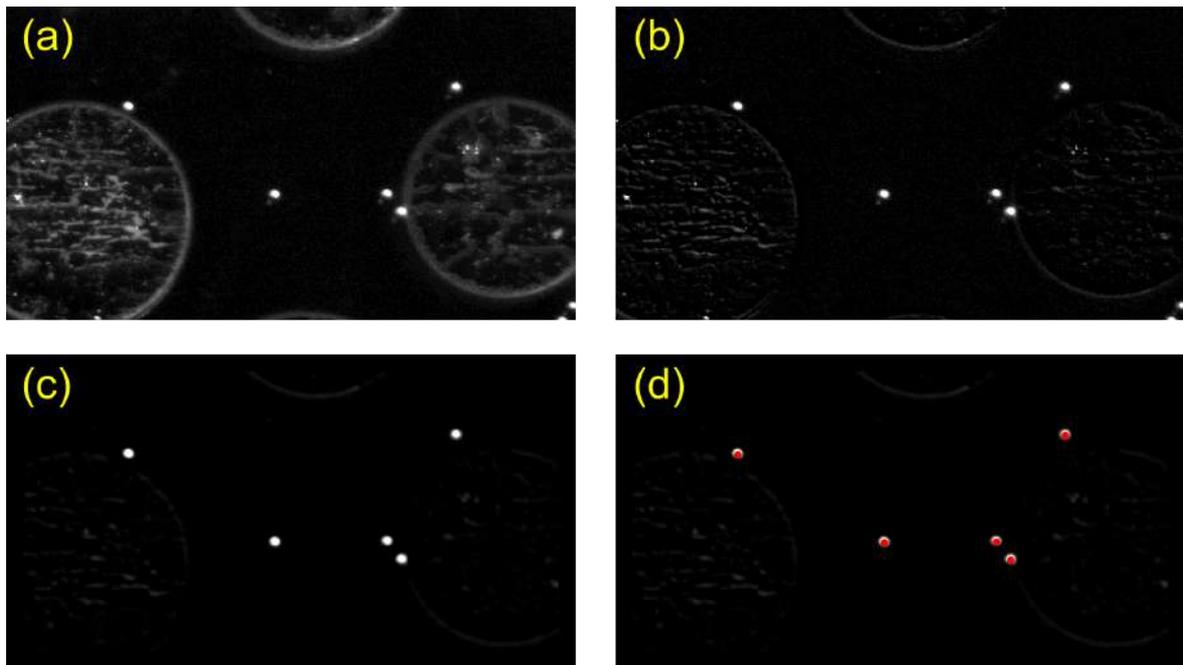


FIGURE 2.15 – (a) Exemple d'image brute du milieu poreux dans lequel circulent des microparticules. (b) Même image après soustraction de la première image de la série, prise avant l'injection de particules. (c) Image après filtrage gaussien isotrope. (d) Les positions des particules détectées dans l'image sont marquées par des points rouges.

La première partie du code est organisée comme suit:

- L'image, se présentant comme un ensemble de points blancs (images de microparticules, réflexions lumineuses parasites, ou bruit...) disséminés sur fond noir, est chargée dans Matlab (voir Figure 2.15.a.).
- De chaque image de la série est soustraite la première image afin que seuls les objets en mouvement par rapport à la première image soient détectés (voir Figure 2.15.b.).
- Le bruit est réduit après convolution entre l'image et un filtre Gaussien isotrope 2D de la même largeur que le diamètre des particules. Après ce traitement les particules sont les objets se détachant le plus nettement sur l'image (voir Figure 2.15.c.).
- Les particules sont ensuite identifiées à l'aide d'un seuillage sur l'intensité (tous les pixels dont le niveau de gris est supérieur à cette valeur seuil sont retenus).

1. <http://www.physics.emory.edu/weeks/idl/>

- La position de chaque particule est estimée en calculant le centre de masse des amas de pixels en tenant compte des différents niveaux de gris imageant la particule, offrant une précision sub-pixel (voir Figure 2.15.d.).

Cette première partie du code fournit donc les coordonnées de la position des particules détectées dans chaque image. L'objectif est maintenant de reconstruire les trajectoires à partir de ces positions. La deuxième partie du code fonctionne de la manière suivante: Le

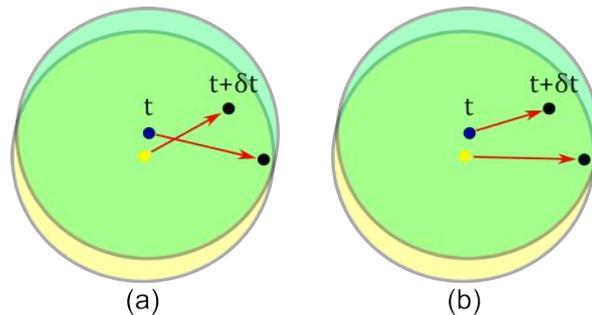


FIGURE 2.16 – Schéma du principe de sélection des paires de particules entre deux images successives, par le code de suivi de particules. (a) 'Mauvaise' combinaison de paires de particules. (b) 'Bonne' combinaison.

code considère les coordonnées des positions des particules à un certain temps  $t$ , et au temps suivant  $t + \delta t$  (i.e. 2 images successives). Pour chaque position d'une particule au temps  $t$ , le programme recherche la nouvelle position de la même particule au temps  $t + \delta t$  dans un rayon égal au déplacement maximum estimé, autour de son actuelle position. Il existe 3 cas de figures :

- Seule une particule est localisée à l'intérieur du cercle au temps suivant: celle-ci est considérée comme la nouvelle position de la même particule.
- Plusieurs particules ont été détectées à l'intérieur d'un même cercle au temps suivant (cas de figure illustré par le schéma de la figure 2.16): le code énumère toutes les particules présentes dans le cercle aux temps  $t$  et  $t + \delta t$ , relève toutes les combinaisons possibles de paires de particules, et somme les distances de séparation pour chaque combinaison. La combinaison qui minimise cette distance cumulée est sélectionnée, limitant fortement la probabilité que les trajectoires ne se croisent (satisfaisant en cela la topologie des lignes de courant 2D). Des confusions entre trajectoires peuvent survenir lorsque trop de particules sont présentes dans la même zone de recherche. C'est pourquoi il faut s'assurer que la densité de particule ne soit pas trop élevée, par rapport à la distance de déplacement maximal.
- Aucune nouvelle position de la particule n'est comprise dans le cercle: la reconstruction de la trajectoire est interrompue. Deux raisons principales à cela: ou bien la particule n'a pas été détectée par la caméra au pas de temps suivant, ou son déplacement entre les deux images est supérieur au diamètre de la zone de recherche.

### 2.2.3.4 Résultats de l'expérience de transport purement advectif

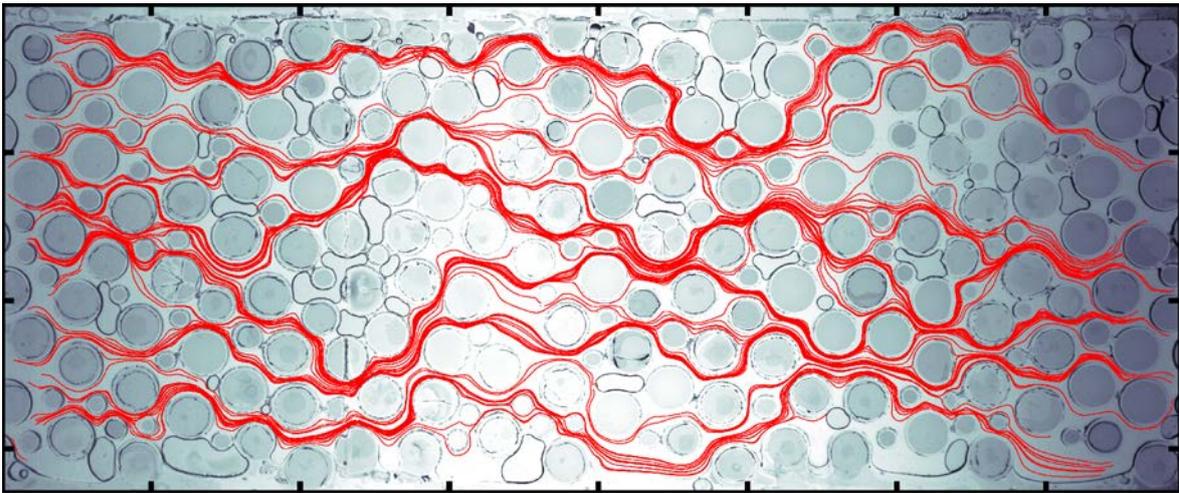


FIGURE 2.17 – Exemples de trajectoires reconstruites grâce au code Matlab de Particle Tracking, toutes superposées sur l'image brute (sans traitement de l'image) du milieu poreux. A noter que dans cet exemple des bulles d'air observables dans l'image s'étaient subrepticement glissées dans le milieu pour cette expérience, obstruant quelques pores.

**Trajectoires:** À l'issue de ce traitement, nous pouvons reconstruire les trajectoires. Quelques exemples de trajectoires sont visibles en figure 2.17, superposées à l'image brute d'un milieu poreux 2D, où nous observons qu'elles explorent l'ensemble de l'espace des pores disponible. En outre, ces trajectoires respectent une propriété essentielle de la topologie des lignes de courant d'un écoulement 2D, en ce qu'elles ne se croisent jamais. Il découle de cette propriété que la déformation transverse est globalement nulle. Dans la direction transverse à l'écoulement, nous voyons effectivement que les distances de séparation respectives entre les positions des particules à l'entrée et à la sortie du milieu poreux n'excèdent guère le diamètre moyen d'un grain. Si déformation persistente il y a, celle-ci ne peut être imputable qu'au cisaillement provoqué par la différence de vitesse entre les trajectoires. Le taux de cisaillement est estimé à partir du gradient de vitesse, lui-même évalué à partir du champ de vitesse.

**Champ de vitesse:** Pour cette raison, nous calculons les vitesses Lagrangiennes à partir des positions successives des 5000 particules, relevées à intervalle de temps régulier. À partir de ces données Lagrangiennes, nous élaborons une carte Eulérienne du champ de vitesse en attribuant à chaque pixel une vitesse moyennée sur le nombre de trajectoires à l'avoir traversé (voir figure 2.18). Sur le zoom du champ de vitesse, nous pouvons observer les zones de stagnation et les zones étroites à proximité des grains de couleur bleu foncé, indicateur de faibles vitesses, ainsi que des chenaux d'écoulement préférentiel de vitesse plus élevée, en rouge. Ce champ de vitesse nous donne une première idée du taux de déformation de la ligne d'injection de particules, avec une estimation du gradient de vitesse maximal de l'ordre de  $\gamma = \nabla v_{\max} = v_{\max}/h \simeq 1s^{-1}$  avec  $h \simeq 1\text{mm}$  la taille caracté-

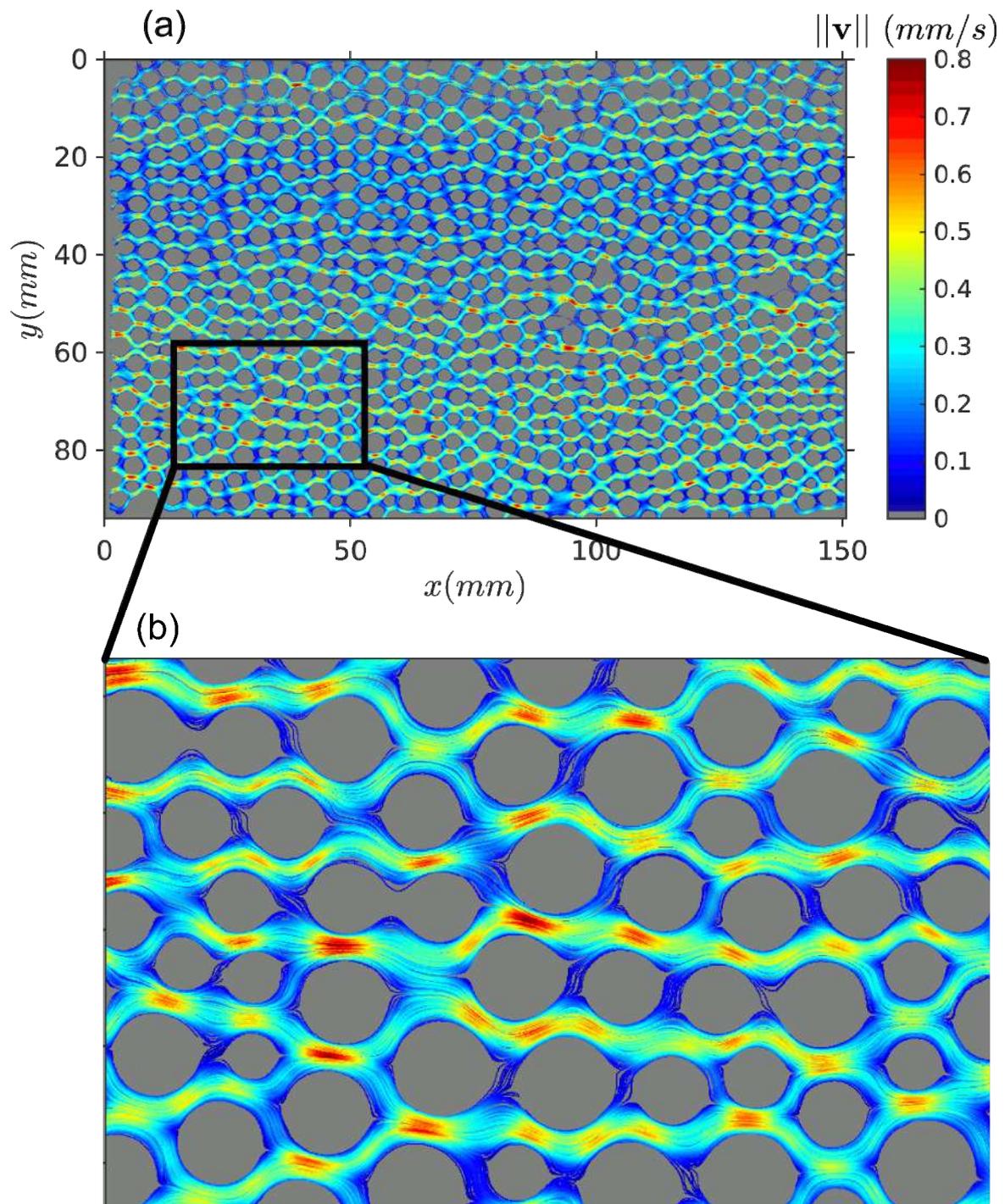


FIGURE 2.18 – (a) Carte du module de la vitesse obtenue à partir du calcul des vitesses Lagrangiennes, sur 5000 trajectoires. Les régions inexplorées sont coloriées en gris. (b) Zoom sur une partie du champ de vitesse.

ristique des constriction, et  $v_{\max} \simeq 1\text{mm/s}$  la vitesse maximale mesurée au centre de ces goulots. Par ailleurs, les effets du profil de vitesse imparfaitement plat dans l'épaisseur sont perceptibles en certains endroits de l'image zoomée du champ de vitesse, notamment par les zones à fortes vitesses en rouges qui sont parfois zébrées de jaune, indiquant des contrastes significatifs de vitesse dans une même région. Il est probable que certaines particules étaient plus proches d'une des parois planes de la cellule que de l'autre. Ce phénomène était donc attendu, mais son impact est supposé modéré car il ne s'applique qu'à peu de particules en proportion (la vitesse étant globalement uniforme dans une région centrale du profil de vitesse représentant une proportion non négligeable de l'épaisseur). Ces observations soulignent l'existence d'un gradient de vitesse inévitable proche des parois, mais ne remettent pas en question l'hypothèse selon laquelle les contrastes de vitesse dans l'épaisseur amoindrissent significativement les contrastes de vitesse dans le plan de l'écoulement.

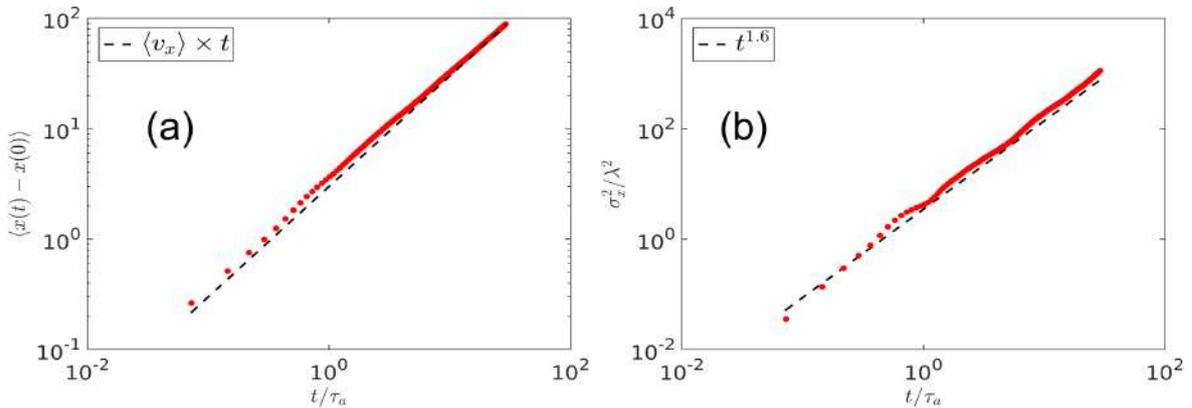


FIGURE 2.19 – (a) Déplacement moyen des particules dans la direction longitudinale. (b) Variance du déplacement des particules.

**Déplacement moyen et Variance longitudinale du déplacement des particules:** Nous vérifions que le champ de vitesse est bien stationnaire en s'assurant de la linéarité du déplacement moyen des particules dans le temps, ce qui est confirmé par la figure 2.19.a. D'autre part, la variance du déplacement des particules (affichée Figure 2.19.b. suit une loi de puissance en  $t^{1.6}$ , typique d'un régime de dispersion anormale [de Anna *et al.*, 2013], et par là-même d'un régime de mélange incomplet [Dentz *et al.*, 2011], justifiant l'intérêt de la présente étude.

**Propriété d'intermittence des vitesses Lagrangiennes:** Lorsqu'on suit le trajet d'une particule dans le milieu (cf. figure 2.20.a.), on remarque que celle-ci expérimente une alternance de faibles et fortes vitesses, avec une forte corrélation en temps pour les faibles vitesses (voir figure 2.20.b. et 2.20.c.), selon qu'elle passe par des chenaux rapides, ou à l'opposé rencontre des zones de stagnation. Ce phénomène, désigné sous le nom d' 'intermittence' des vitesses, a été étudié par de Anna *et al.* [2013] et Holzner *et al.* [2015] dans

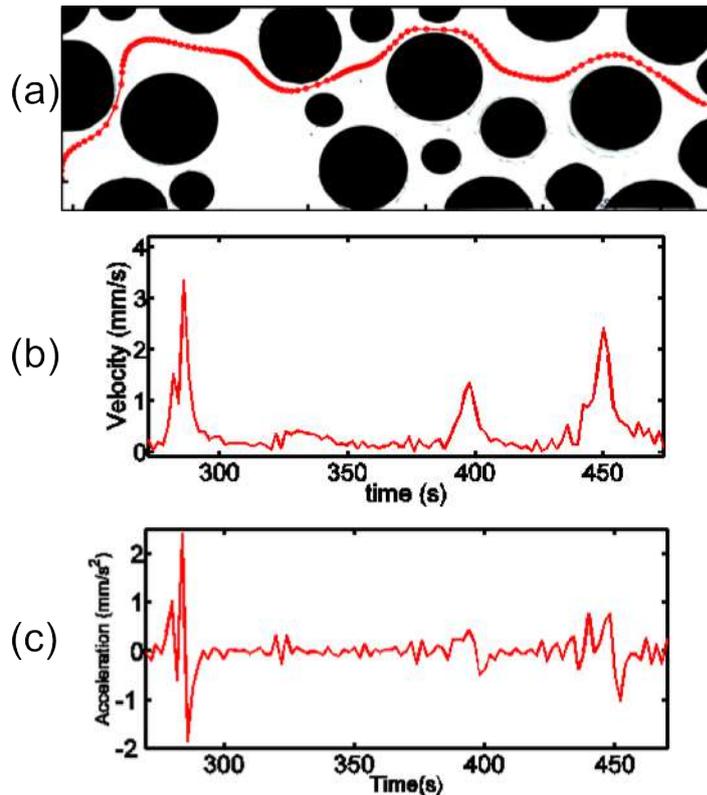


FIGURE 2.20 – (a) Positions successives d'une particule à intervalle de temps régulier, le long de sa trajectoire. (b) Evolution de la vitesse mesurée de la particule le long de la trajectoire de (a). (c) Accélération associée subie par la particule.

des géométries de milieux poreux respectivement 2D (très proche de la présente géométrie) et 3D, pour son lien étroit avec la dispersion anormale. Or, le phénomène d'intermittence a aussi un impact considérable sur les élongations entre particules, car c'est la corrélation des vitesses qui, en s'associant au contraste de vitesse entre deux particules, crée une déformation persistante dans le temps.

**Déformation d'une ligne de particules:** Visualisons maintenant la déformation d'une ligne d'injection constituée de microparticules. Nous reconstituons cette ligne purement advective en synchronisant le temps d'arrivée de toutes les particules à un unique temps initial. La figure 2.21 montre cette ligne, zoomée sur quelques pores, et à plusieurs temps. Bien que la ligne soit à l'origine légèrement bruitée (la première position des particules détectées par la caméra n'étant pas forcément répartie sur une même ligne verticale parfaite), nous observons sa déformation rapide lors de sa progression en quelques pores seulement, sa géométrie arborant déjà une structure lamellaire. Sur cette figure, nous voyons clairement la façon dont le champ de vitesse hétérogène déforme la ligne d'advection. A première vue, deux mécanismes principaux semblent œuvrer à l'étirement de la ligne de particules: le premier est le cisaillement par le profil parabolique des vitesses dans les constriction. Le second est le cisaillement dû à la présence des grains sur le chemin de la ligne qui oblige les particules à en faire le tour, de part et d'autre des points de

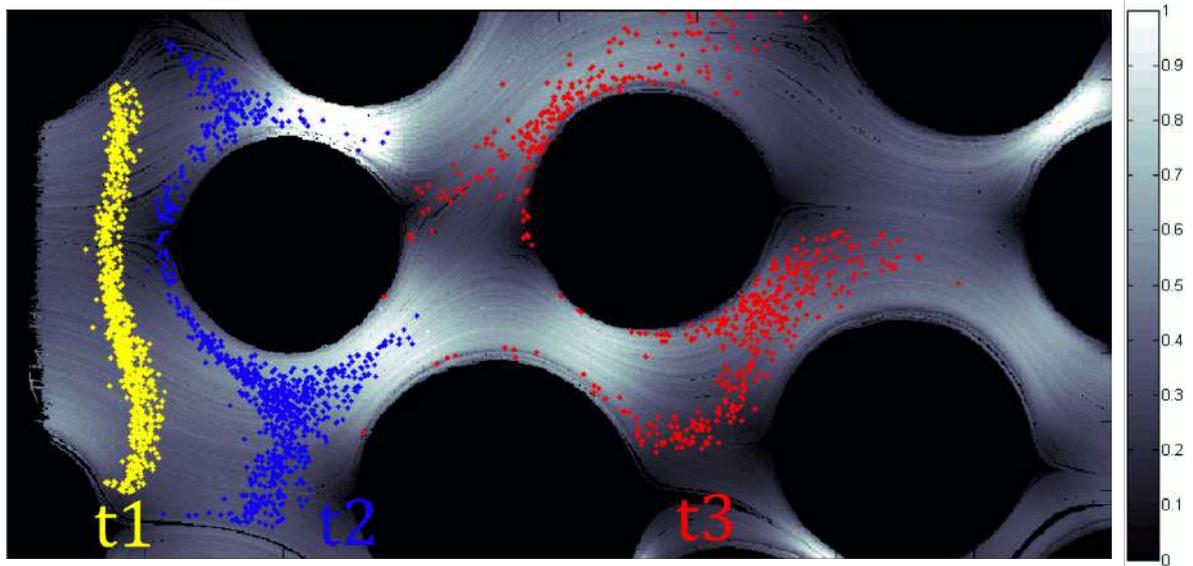


FIGURE 2.21 – Evolution temporelle de la ligne d'injection constituée de traceurs non-diffusifs, montrée à  $t_1 = 0.75\tau_a$ ,  $t_2 = 1.5\tau_a$  et  $t_3 = 3.8\tau_a$ . Les positions des particules à ces trois temps sont superposées au module du champ de vitesse (en niveau de gris) déterminé à partir du déplacement de ces mêmes particules.

stagnation.

**Elongations:** Nous évaluons la déformation induite par l'écoulement en calculant les élongations entre paires de particules sur l'ensemble de la ligne d'injection pénétrant dans le milieu illustré par la figure 2.18. La PDF des élongations  $p(\rho(t))$  suit une distribution log-normale à l'instar des résultats obtenus à l'échelle de Darcy par *Le Borgne et al.* [2013]. La figure 2.22 est cohérente avec ces résultats puisque  $p(\ln(\rho(t)))$  suit bien une distribution normale, et ce depuis peu après le temps d'injection, jusqu'à  $t = 15.1\tau_a$  (correspondant au temps au bout duquel les premières particules commencent à sortir du milieu poreux), avec  $\tau_a = \lambda/\nu$  le temps advectif, où  $\lambda$  correspond la taille moyenne d'un pore, et  $\nu$  est la vitesse interstitielle moyenne. Il s'ensuit que  $\langle \rho(t) \rangle$  évolue selon une loi de puissance  $(1 + \gamma t)^\alpha$  pour  $t > 1/\gamma$  (voir Figure 2.23), avec  $\gamma = \nabla v_{\max} = 1 s^{-1}$  et  $\alpha = \mu + \nu$ , avec  $\mu = 0.87$  et  $\nu = 0.13$  extraits des fits respectivement de la moyenne et de la variance de la PDF de  $\ln(\rho(t))$  (voir encarts de la Figure 2.23). Par conséquent,  $\langle \rho(t) \rangle$  évolue dans ce cas comme  $\langle \rho(t) \rangle = 1 + \gamma t$ . Si cette loi de puissance est bien caractéristique d'une déformation cisailante, le fait que l'exposant soit précisément l'unité signifie que la dynamique de la moyenne des élongations s'apparente à celle d'un écoulement cisailant avec un profil parabolique des vitesses, qui lui-même peut se réduire à un écoulement cisailant simple tel que présenté à la figure 2.2 (tous deux évoluant linéairement après  $t > 1/\gamma$ ). Ainsi, en terme d'élongation moyenne, toute la complexité du champ de vitesse peut se réduire à un cisaillement simple. La dynamique du temps de mélange en fonction du Péclet devrait donc être proche de la loi  $\tau_m = (1/\gamma)Pe_Y^{1/3}$ . Sur la base de cette hypothèse, nous intégrerons cette dynamique de déformation linéaire dans le modèle 1.51 prédisant l'échelle du

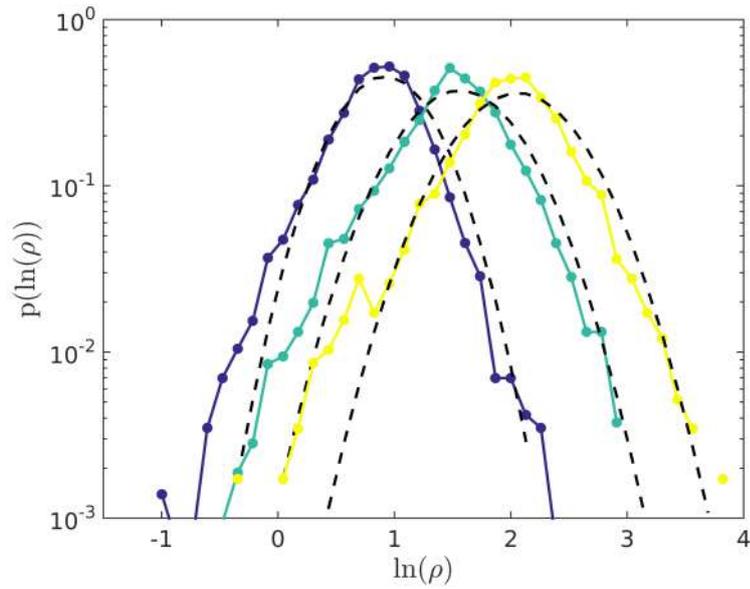


FIGURE 2.22 – PDF du logarithme des élongations  $\rho$ , pour les temps  $t = 0.7\tau_a$ ,  $t = 3.5\tau_a$  et  $t = 15.1\tau_a$ .

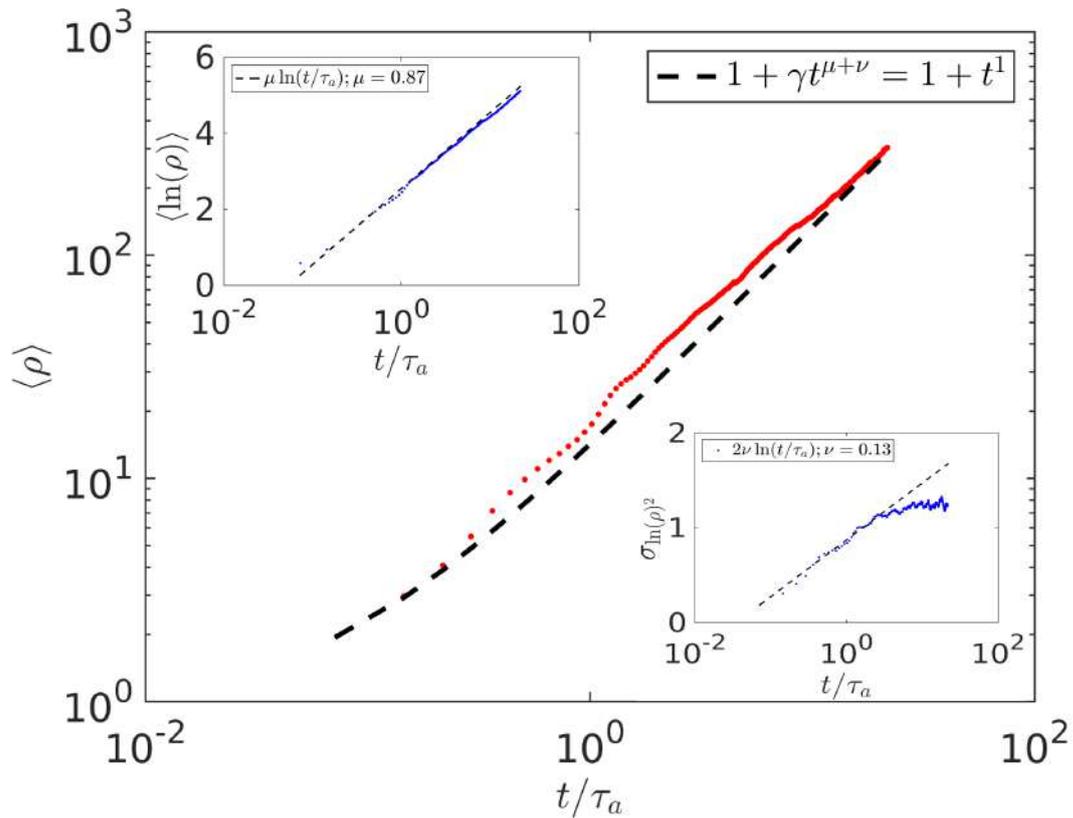


FIGURE 2.23 – Evolution temporelle de la moyenne des élongations  $\langle \rho(t) \rangle$ , à laquelle est fitté une loi de puissance  $1 + \gamma t^{\mu+\nu}$  avec  $\gamma = 1s^{-1}$  et  $\mu + \nu = 1$ . Encart en haut à gauche: Evolution temporelle de  $\langle \ln(\rho) \rangle$ . Encart en bas à droite: Evolution temporelle de  $\sigma_{\ln(\rho)}^2$ .

mélange et, par suite,  $\langle \nabla C(t) \rangle$ .

## 2.3 Prédiction de la dynamique de mélange à partir de la mesure de la déformation

Nous confrontons nos prédictions de  $\langle \nabla C(t) \rangle$  déduites de la seule connaissance de  $\langle \rho(t) \rangle$ , au  $\langle \nabla C(t) \rangle$  calculé à partir des mesures de champs de concentration, pour une première série d'expériences de transport de soluté avec différents nombre de Péclet.  $\nabla C$  est calculé ici sur la gamme de concentration délimitée par  $0.05c_0 < c < 0.95c_0$ , qui diffère de celle utilisée dans le cas du cisaillement simple  $0.2c_0 < c < 0.8c_0$  (cf. section ), car une gamme de concentrations plus restreinte induit un bruit plus important. Cette modification n'affecte que l'amplitude de  $\langle \nabla C(t) \rangle$ , et non pas son taux de variation.

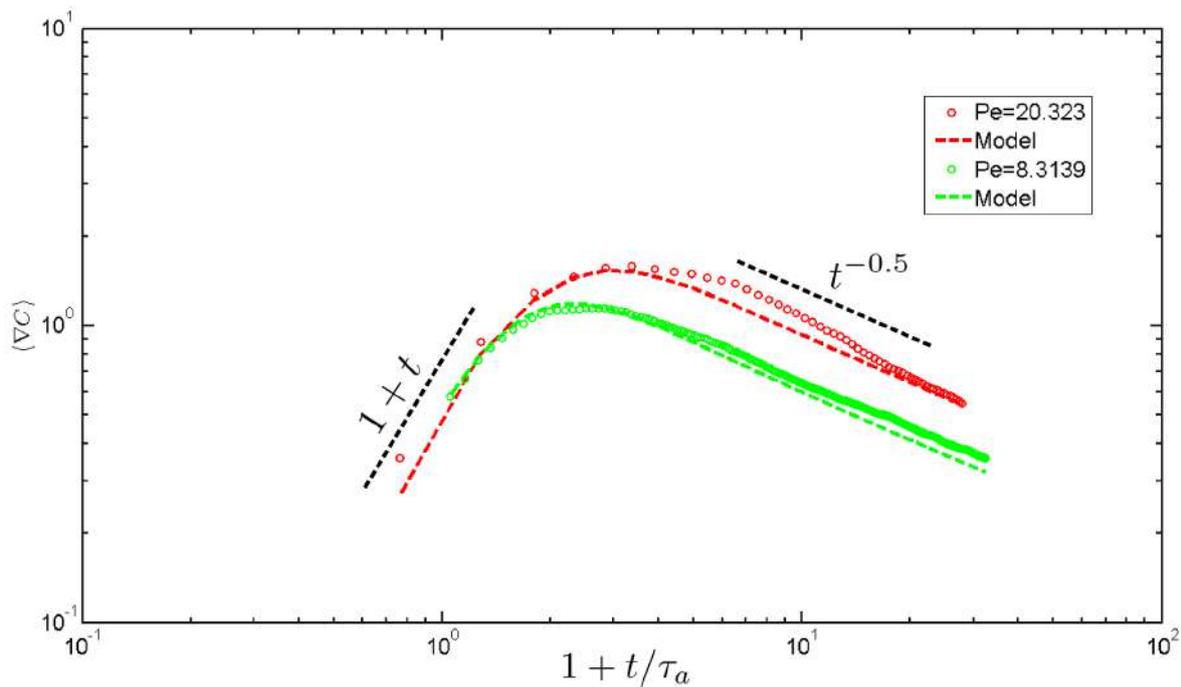


FIGURE 2.24 – Evolution temporelle du gradient de concentration moyen  $\langle \nabla C(t) \rangle$  pour  $Pe \approx 8$ , et  $Pe \approx 20$ , calculé à partir des champs de gradient de concentration tels que celui présenté à la figure 2.13.b. Les traits pointillés colorés représentent l'application du modèle 1.51 à chaque cas, mais avec un coefficient de diffusion effectif  $D_{\text{eff}} > D_m$ .

Les résultats sont présentés à la figure 2.24. D'après cette figure, le modèle lamellaire reproduit correctement la dynamique complète de  $\langle \nabla C(t) \rangle$ . Nous constatons que  $\langle \nabla C(t) \rangle$  expérimente bien deux régimes différents, avec dans un premier temps une croissance linéaire contrôlée par l'élongation des lamelles, puis une décroissance en  $1/\sqrt{t}$  due à la diffusion. L'augmentation linéaire de  $\langle \nabla C(t) \rangle$  dans le premier régime confirme que la déformation se comporte comme un cisaillement simple (cf. section s'y rapportant 2.3).

Cependant nous avons constaté que le modèle lamellaire 1.51 surestimait la valeur du temps de mélange: la transition vers le second régime intervient plus tôt que prévu. Pour que le modèle soit en accord avec les données, il faut utiliser un coefficient de diffusion plus grand que le coefficient de diffusion moléculaire,  $D > D_m$ . Cela n'est pas étonnant

puisqu'on sait que la déformation du fluide dans le plan n'est pas uniquement contrôlée par la géométrie 2D; elle est également impactée par le confinement vertical. En d'autres termes, la dispersion de Taylor-Aris dans l'épaisseur de la cellule n'est pas négligeable. Dans le cas d'une diffusivité effective purement contrôlée par le cisaillement dans l'épaisseur du milieu, on aurait  $D_{\text{eff}} = D_m(1 + Pe^2/192)$ . Nous aurions dans ce cas un coefficient de diffusion effectif variant en fonction du carré de la vitesse  $D_{\text{eff}} \sim v^2$ . Ce serait le cas dans une cellule de Hele-Shaw, i.e. sans grains imposant une hétérogénéité longitudinale. Ici, le coefficient de diffusion effectif est le produit de l'action conjuguée de deux phénomènes, qui sont la dispersion mécanique correspondant à la fluctuation longitudinale des vitesses, et la dispersion de Taylor-Aris (dont l'effet est plus marqué dans les pores larges). On suppose un comportement intermédiaire et réminiscent de la dispersion hydrodynamique en milieu poreux à l'échelle de Darcy:  $D_{\text{eff}}$  varie selon  $D_{\text{eff}} = D_m + \alpha v$ , avec  $\alpha$  une longueur de corrélation des vitesses, soit  $D_{\text{eff}} \sim v$ .

Le fait que  $D_{\text{eff}}$  varie avec la vitesse de l'écoulement a un impact à la fois sur la dynamique du temps de mélange, et sur celle du gradient de concentration maximum. Pour un écoulement de cisaillement simple, correspondant à une élongation linéaire, le temps de mélange  $\tau_m$  est donné par:

$$\tau_m = \frac{1}{\gamma} Pe_Y^{1/3} = \frac{h}{v} \left( \frac{v s_0^2}{h D_{\text{eff}}} \right)^{1/3}, \quad (2.9)$$

avec  $\gamma \sim v/h$ . Le gradient de concentration maximum  $\nabla c_{\text{max}}$  déduit de  $\nabla c_{\text{max}} = 1/s_{\text{min}} = \rho(\tau_m) \simeq \gamma \tau_m \simeq (v/h) \tau_m$ , est donné par:

$$\nabla c_{\text{max}} = \left( \frac{v s_0^2}{h D_{\text{eff}}} \right)^{1/3}. \quad (2.10)$$

Pour  $D_{\text{eff}} = D_m$ , nous avons  $\tau_m \sim v^{-2/3}$ , et  $\nabla c_{\text{max}} \sim v^{1/3}$ . Pour  $D_{\text{eff}} \sim v^2$ , nous avons  $\tau_m \sim v^{-4/3}$  et  $\nabla c_{\text{max}} \sim v^{-1/3}$ . Enfin, pour  $D_{\text{eff}} \sim v$ , le terme entre parenthèse perd sa dépendance en  $v$ , impliquant  $\tau_m \sim v^{-1}$  et que  $\nabla c_{\text{max}}$  devient constant. Afin de départager ces différentes hypothèses, nous avons effectué une série d'expériences de transport de soluté avec davantage de nombre de Péclet différents (12 au total, variant de  $Pe=100$  à  $Pe=3700$ ), pour évaluer les dynamiques de  $\tau_m$  et de  $\nabla c_{\text{max}}$ . L'évolution temporelle de  $\langle \nabla C(t) \rangle$  pour chaque expérience est donnée dans la figure 2.25.a. Les mêmes courbes sont représentées dans la figure 2.25.b., mais cette fois-ci avec le temps normalisé par  $\tau_m$ , et  $\langle \nabla C(t) \rangle$  normalisé par  $\nabla c_{\text{max}}$ . Nous distinguons toujours deux régimes différents, l'un contrôlé par la croissance des lamelles, l'autre par la diffusion. Notons que l'évolution temporelle du premier régime est très sensible à l'injection qui s'approche d'une fonction Heavyside mais n'est pas parfaite. Ainsi, nous ne nous attardons pas ici sur l'analyse précise du taux de variation dans le premier régime mais sur le temps de transition entre les deux régimes, qui lui est plus robuste. Le temps de mélange est détecté au pic de  $\langle \nabla C(t) \rangle$ , et son évolution en fonction du nombre de Péclet (et donc de la vitesse  $v$ , cf. 1.18) est visible à la figure

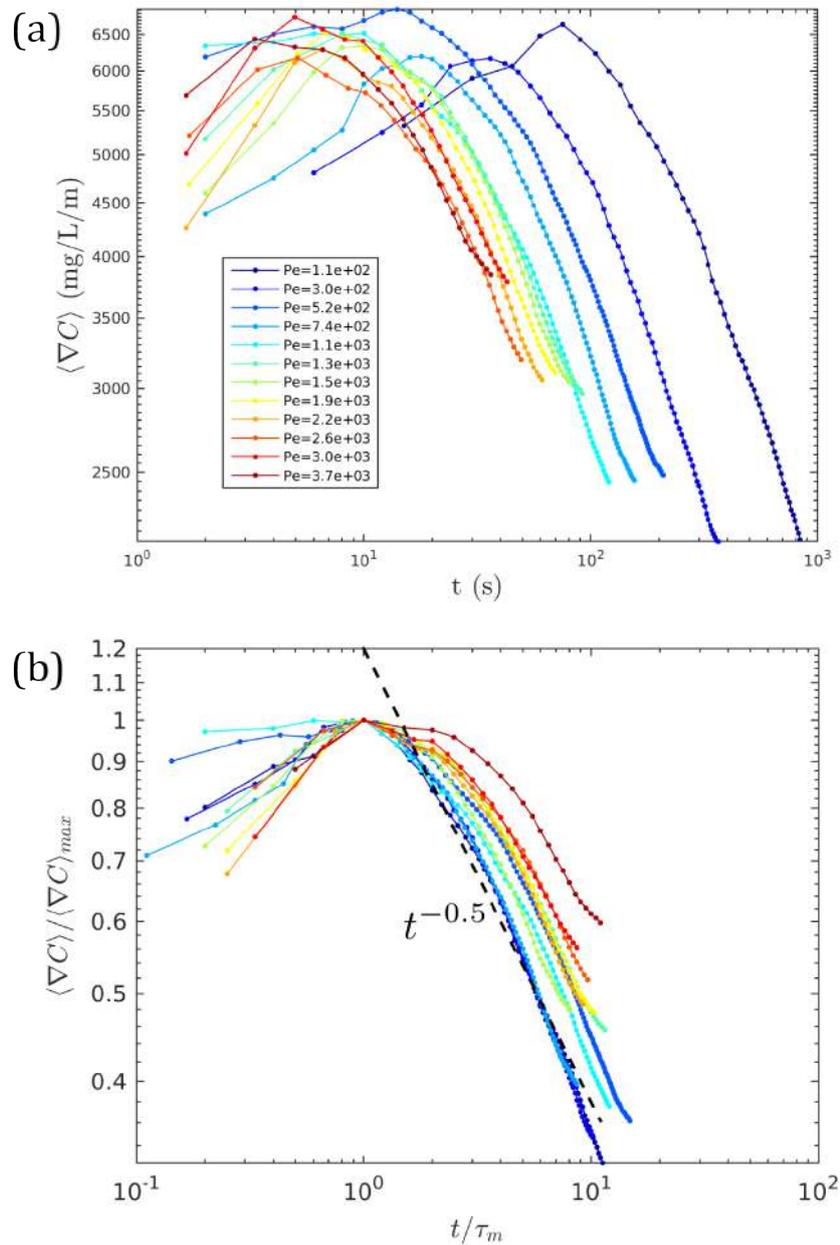


FIGURE 2.25 – (a) Evolution temporelle de  $\langle \nabla C(t) \rangle$  pour une série d'expériences de transport de soluté avec des nombres de Péclet variant de  $Pe \approx 100$  à  $Pe \approx 3700$ . (b) Mêmes courbes que (a), normalisées en abscisse par  $\tau_m$ , et en ordonnée par  $\nabla c_{max}$ .

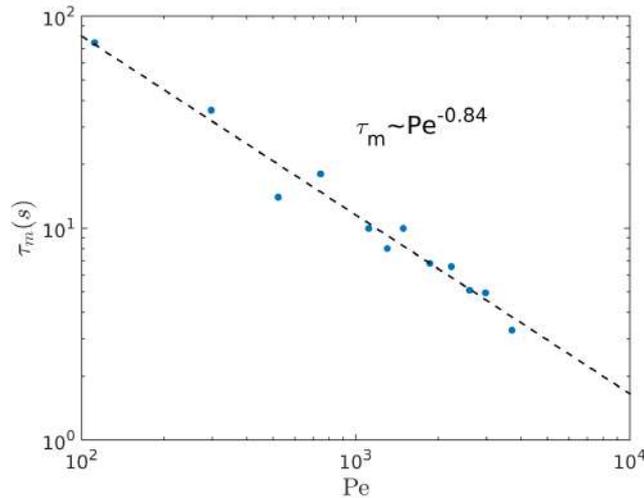


FIGURE 2.26 – Evolution du temps de mélange  $\tau_m$  en fonction du nombre de Péclet.

2.26, d'où nous constatons que  $\tau_m \sim Pe^{-0.84}$ , soit proche de l'exposant  $-1$  attendu. Quant

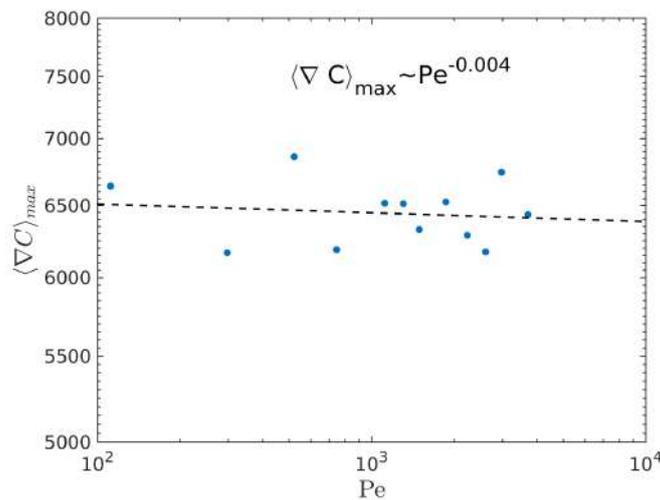


FIGURE 2.27 – Evolution du gradient de concentration maximum  $\langle \nabla C(t) \rangle(\tau_m)$  en fonction du nombre de Péclet.

au gradient de concentration maximum  $\nabla c_{max}$ , il varie très peu avec le nombre de Péclet. En conséquence, ces données semblent donner raison à notre hypothèse selon laquelle le coefficient de diffusion effectif, représentatif du couplage entre dispersion mécanique dans le plan de l'écoulement et dispersion de Taylor, dépend linéairement du nombre de Péclet.

Le coefficient de diffusion effectif peut être également estimé indépendamment de la manière suivante: selon le modèle 1.51, et la relation  $\nabla c \sim 1/s$ , nous avons  $\nabla c \sim 1/\sqrt{D_{eff}t}$  dans le second régime, dominé par la diffusion.  $D_{eff}$  est donc donné par la dérivée de  $1/(\langle \nabla C(t) \rangle)^2$ . Les résultats des  $D_{eff}$  calculés selon cette méthode sont présentés à la figure 2.28, en fonction du nombre de Péclet. La croissance en  $\nu^{0.5}$  plutôt qu'en  $\nu^1$  semble infirmer notre hypothèse. Cependant nous pensons qu'un autre phénomène intervient ici et

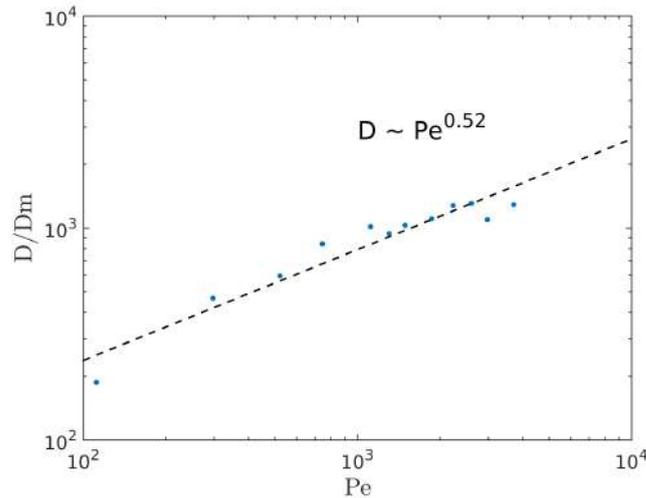


FIGURE 2.28 – Evolution du coefficient de diffusion effectif en fonction du nombre de Péclet.

affecte la dynamique de  $D_{\text{eff}}$ : la coalescence des lamelles (cf. introduction de ce chapitre). En effet, nous remarquons que la coalescence intervient relativement tôt après le temps de mélange (le fait qu'elle puisse intervenir avant  $\tau_m$  est très peu probable, car dans le premier régime les lamelles diminuent d'épaisseur). Une manière d'évaluer les effets de la coalescence sur la structure lamellaire est de suivre l'évolution de la longueur d'une ligne  $l$  connectant les pixels porteurs d'une concentration qui est la moitié la concentration injectée  $c_0$ . Cette ligne devrait se trouver à peu près au milieu de chaque lamelle. Au début de l'expérience, elle s'étire en même temps que les lamelles. Ensuite, sous l'effet de la coalescence qui joint les lamelles entre elles, la longueur de la ligne diminue jusqu'à atteindre une longueur constante, approximativement égale à la dimension transverse du système. Une telle ligne est visible à la figure 2.29, à deux temps successifs. Au premier temps, la ligne commence à s'étirer. Après quelques pores, les lamelles ne sont presque plus distinctes, et la ligne a légèrement diminué. L'évolution temporelle de la longueur de la ligne à  $0.5c_0$  est représentée à la figure 2.30, pour toutes les expériences. Nous voyons que la ligne à  $0.5c_0$  cesse d'augmenter dans tous les cas, plus ou moins rapidement selon la valeur de  $Pe$ . Ce phénomène est illustré par la figure 2.31, qui montre trois cas d'une ligne à  $0.5c_0$  à un même temps pour différents nombre de Péclet. Si la ligne à  $0.5c_0$  - et donc les lamelles - sont encore bien définies dans la figure 2.31.a, dans le même temps pour  $Pe \simeq 750$  (cf. figure 2.31.b) elles commencent à coalescer. Dans la dernière figure l'extension longitudinale de la ligne (sa rugosité) est grandement réduite, et par conséquent sa longueur l'est également. Nous avons atteint dans ce dernier cas le régime de coalescence. Dans ce cas, la composante longitudinale du gradient de concentration devient plus importante que celle transverse, et nous avons, en lieu et place d'un coefficient de diffusion effectif  $D_{\text{eff}}$ , un coefficient de dispersion longitudinal  $D_L$ , typiquement plus grand que  $D_{\text{eff}}$ . Nous pensons que ce phénomène explique la loi de croissance de  $D_{\text{eff}}$  en deçà de la croissance linéaire attendue.

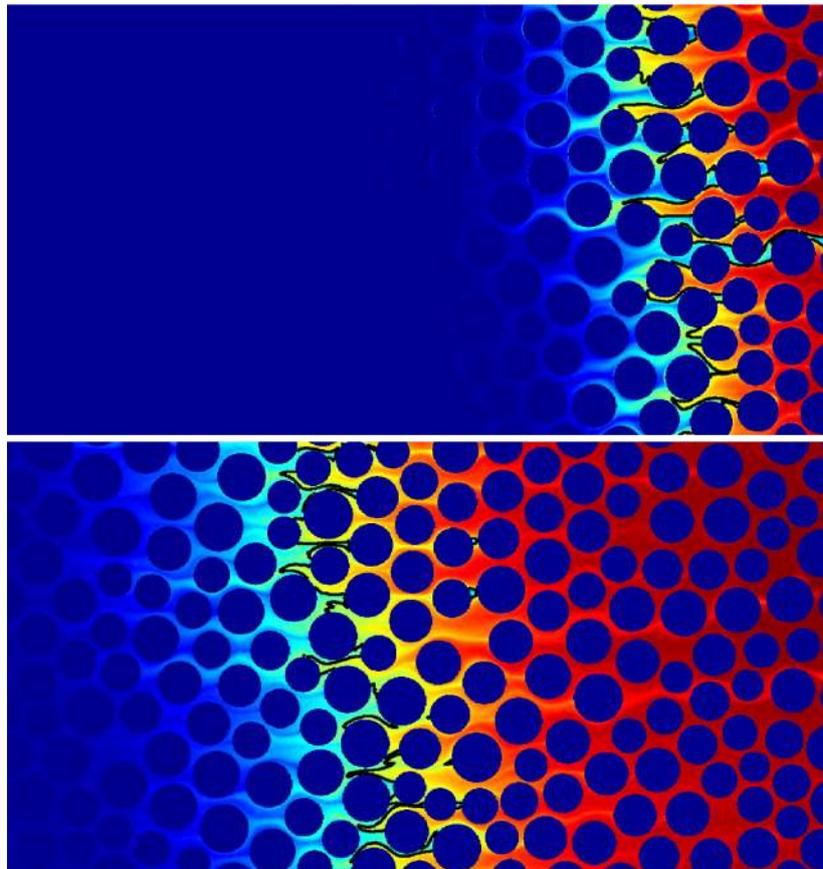


FIGURE 2.29 – Représentation d'une ligne de pixels porteurs d'une concentration égale à 50% de la concentration injectée  $c_0$ . La ligne est affichée en noir, à deux temps différents, et superposée au champ de concentration, pour une même expérience de transport de soluté avec  $Pe=300$ .

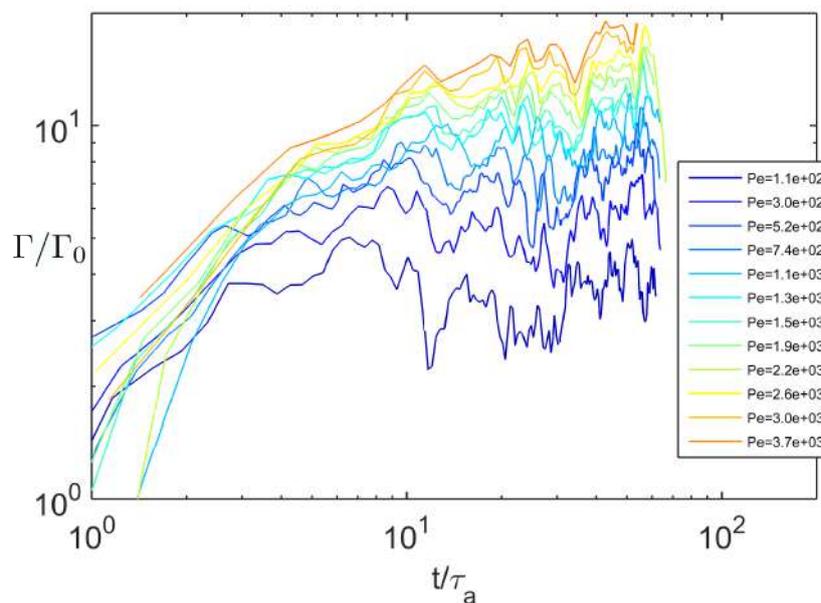


FIGURE 2.30 – Evolution temporelle de la longueur de la ligne  $\Gamma$  à  $0.5c_0$ , pour plusieurs nombres de Péclet.

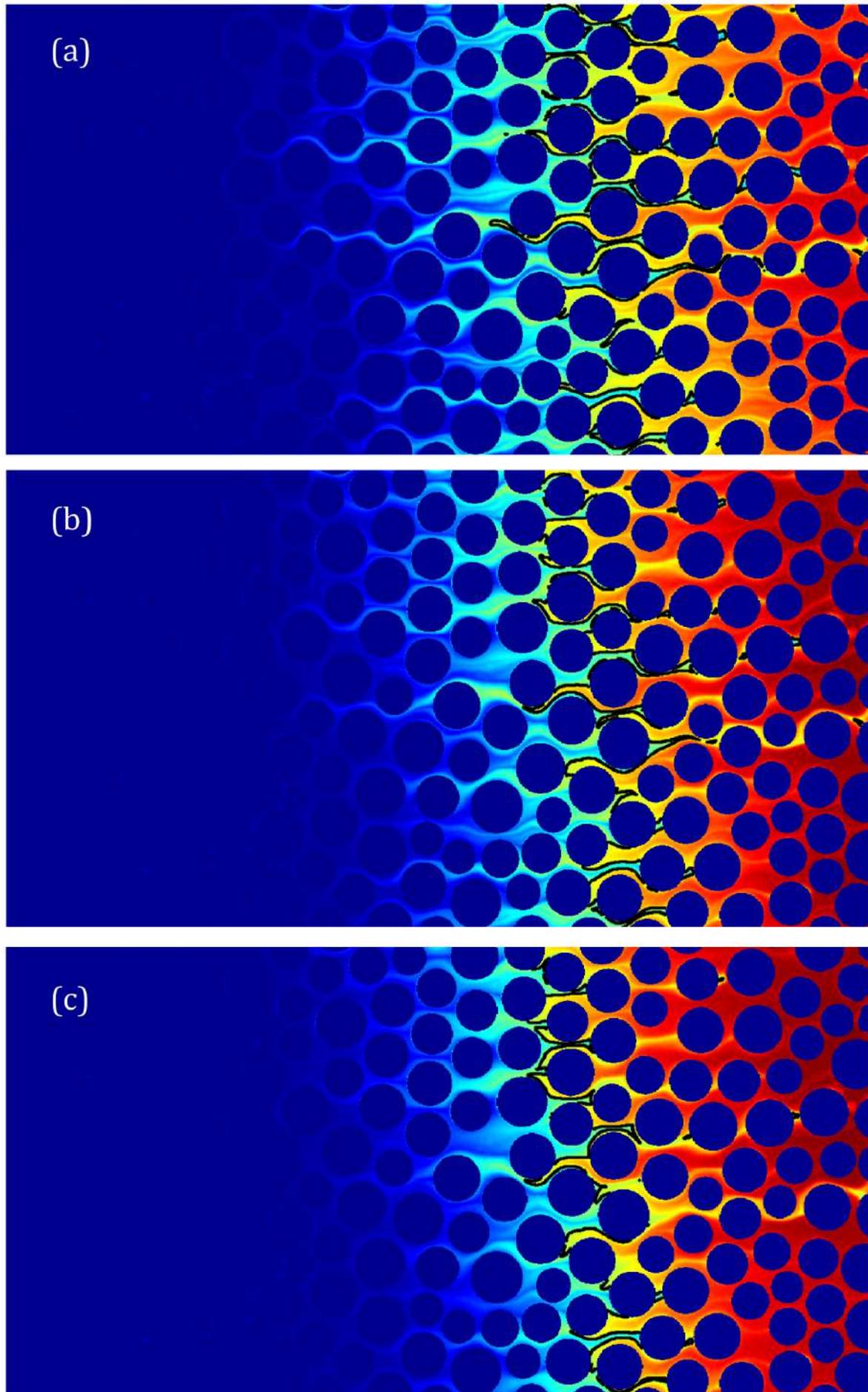


FIGURE 2.31 – Lignes à  $0.5c_0$  représentées à un même temps pour différents nombres de Péclet (a)  $Pe \approx 2200$ , (b)  $Pe \approx 750$  et (c)  $Pe \approx 300$ .

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré qu'il est possible, pour un milieu poreux granulaire 2D aléatoire, de prédire l'évolution du taux de mélange par l'intermédiaire du calcul de  $\langle \nabla C(t) \rangle$ , à partir de la connaissance des élongations. La dynamique de déformation est linéaire, et donc assimilable à celle d'un cisaillement simple. Nous intégrons cette dynamique de déformation dans le modèle lamellaire. Pourtant, pour le temps de mélange et le gradient de concentration, nous trouvons une évolution différente de celle observée dans un écoulement de cisaillement simple, qui indique une variation du coefficient de diffusion avec le nombre de Péclet. Nous en attribuons l'origine à la dispersion de Taylor-Aris dans l'épaisseur de la cellule. Du fait du rapport d'aspect  $a/h$  proche de 1, l'interaction entre l'hétérogénéité verticale de vitesse et la diffusion moléculaire verticale doit certainement impacter le coefficient de diffusion effectif. Dans cette géométrie 'mixte', le coefficient de diffusion effectif est donc contrôlé à la fois par la dispersion mécanique dans le plan de l'écoulement et par le mécanisme vertical mis en évidence par Taylor. C'est ce à quoi nous attribuons que  $D_{\text{eff}}$  ait une dépendance linéaire vis-à-vis du nombre de Péclet. Enfin, nous avons mis en évidence le rôle de la coalescence dans l'évolution de  $\langle \nabla C(t) \rangle$  dans le second régime dominé par la diffusion. Ces résultats représentent ainsi la première validation expérimentale des théories de mélange lamellaire pour les milieux poreux.

## 2.5 Références

- de ANNA, P., JIMENEZ-MARTINEZ, J., TABUTEAU, H., TURUBAN, R., LE BORGNE, T., DERRIEN, M. et Y., M. (2014). Mixing and reaction kinetics in porous media: An experimental pore scale quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 48:508–516. [vi](#), [61](#), [63](#)
- de ANNA, P., LE BORGNE, T., DENTZ, M., TARTAKOVSKY, A. M., BOLSTER, D. et DAVY, P. (2013). Flow Intermittency, Dispersion, and Correlated Continuous Time Random Walks in Porous Media. *Phys. Rev. Lett.*, 110(18):184502. [79](#)
- DENTZ, M., LE BORGNE, T., ENGLERT, A. et BIJELJIC, B. (2011). Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: a brief review. *Journal of contaminant hydrology*, 120-121:1–17. [79](#)
- HOLZNER, M., MORALES, V. L., WILLMANN, M. et DENTZ, M. (2015). Intermittent Lagrangian velocities and accelerations in three-dimensional porous medium flow. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 92(1):1–6. [79](#)
- JIMÉNEZ-MARTÍNEZ, J., ANNA, P. D., TABUTEAU, H., TURUBAN, R., BORGNE, T. L. et MÉHEUST, Y. (2015). Pore-scale mechanisms for the enhancement of mixing in unsatura-

ted porous media and implications for chemical reactions. *Geophysical Research Letters*, 42(13):5316–5324. [63](#)

LE BORGNE, T., DENTZ, M. et VILLERMAUX, E. (2013). Stretching, Coalescence, and Mixing in Porous Media. *Physical Review Letters*, 110(20):204501. [56](#), [81](#)

LE BORGNE, T., DENTZ, M. et VILLERMAUX, E. (2015). The lamellar description of mixing in porous media. *Journal of Fluid Mechanics*, 770:458–498. [56](#)

VILLERMAUX, E. (2012). Mixing by porous media. *Comptes Rendus Mécanique*, 340(11–12):933–943. [56](#)

## Chapitre 3

# Caractérisation du mélange chaotique dans un arrangement cristallin de grains: outils numériques

L'étude précédente était consacrée à la prédiction du mélange dans un milieu poreux 2D, à partir de la seule connaissance de la déformation lagrangienne. Or, bien que dans ce cas le milieu poreux soit complexe géométriquement, avec une distribution des taille de grains et de pores, sa topologie était extrêmement simplifiée par rapport aux milieux 3D naturels, par le simple fait que les lignes de courant étaient cantonnées dans un plan. Se pose maintenant la question de la véritable nature de la déformation dans les milieux poreux naturels, essentiellement 3D: et si la vision 2D communément admise du transport et mélange dans les milieux poreux était incapable de décrire le mélange 3D, comme l'ont affirmé [Lester \*et al.\* \[2013\]](#) sur la base d'un réseau de pores très simplifié?

Dans ce qui suit nous étudions numériquement le mélange lagrangien dans des milieux poreux granulaires afin de déterminer si l'advection y est chaotique et la déformation exponentielle, et si tel est le cas, d'élucider les mécanismes cinématiques qui en sont responsables. En guise de milieux granulaires, nous avons opté pour des empilements compacts de sphères, ordonnés selon deux réseaux cristallins cubiques différents, qui sont les mailles cubique simple (SC) et cubique centré (BCC). Ces structures régulières plutôt qu'aléatoires ont été choisies pour plusieurs raisons:

- La première raison justifiant l'existence de cette étude dans un milieu poreux ordonné est que le mélange devrait y arborer un comportement plus subtil que dans les milieux poreux aléatoires, selon l'orientation moyenne de l'écoulement par rapport aux plans de symétries de l'empilement cristallin. De la sorte nous serons plus à même de cibler les mécanismes clés déclencheur du mélange chaotique dans les milieux poreux, qu'ils soient ordonnés ou non. Nous nous attendons notamment à une déformation et un mélange fortement limités lorsque la direction moyenne de l'écoulement est alignée avec la normale d'un plan de symétrie (l'écoulement

est alors lui-même symétrique) et, à l'inverse, à un mélange exacerbé lorsque la symétrie de l'écoulement est brisée. Nous chercherons donc à comprendre comment la structure cristalline contrôle le mélange en son sein, et en particulier quelle est l'orientation moyenne de l'écoulement à travers la maille cristalline qui rend le mélange le plus rapide et complet. Nous chercherons à généraliser cette analyse à n'importe quel type de réseau cristallin.

- Le deuxième avantage est d'ordre pratique, car ce sont, par essence, des réseaux périodiques. Dans ce cas, il suffit de résoudre numériquement l'équation de Stokes dans un seul pore pour connaître l'écoulement dans le réseau infini. Le gain en terme de ressources informatiques et de temps est très substantiel. De plus, nous ne le verrons plus en détails par la suite, l'analyse des points de stagnation dans le champ de vitesse et de leur variété 2D associée, ainsi que la mesure de la déformation, exige une très importante résolution numérique du système. Au point même qu'il eut été difficile de réaliser la même étude dans un milieu poreux aléatoire, pour lequel il faudrait nécessairement simuler l'écoulement à travers un nombre beaucoup plus grand de pores.

Pour atteindre notre objectif nous utilisons deux outils complémentaires de caractérisation de la déformation et du mélange: la section de Poincaré, et l'exposant de Lyapunov obtenu par le calcul de la déformation infinitésimale cumulée le long des lignes de courant. Le calcul des sections de Poincaré et de l'exposant de Lyapunov s'appuient sur le calcul préalable, à très haute résolution, du champ de vitesse de Stokes à l'intérieur des réseaux cristallins.

Ce chapitre est dévolu à la description de la simulation numérique du champ de vitesse et des outils numériques que nous avons développés pour caractériser le mélange lagrangien dans ce champ de vitesse. Les principaux résultats seront présentés dans le chapitre suivant.

## **3.1 Calcul numérique à très fine résolution du champ de vitesse d'un écoulement à travers des réseaux cristallins cubiques SC et BCC**

### **3.1.1 Mailles primitives, mailles unitaires et symétries des structures cristallines SC et BCC**

Décrivons le modèle géométrique cadre de notre étude, i.e. les agencements de grains parfaitement sphériques agencés selon les réseaux cubique simple (SC) et centré (BCC), entre lesquels nous modélisons un écoulement de Stokes. Les figures 3.1.a. 3.1.c. montrent à la fois les mailles primitives et unitaires de SC et BCC, respectivement. La maille primi-

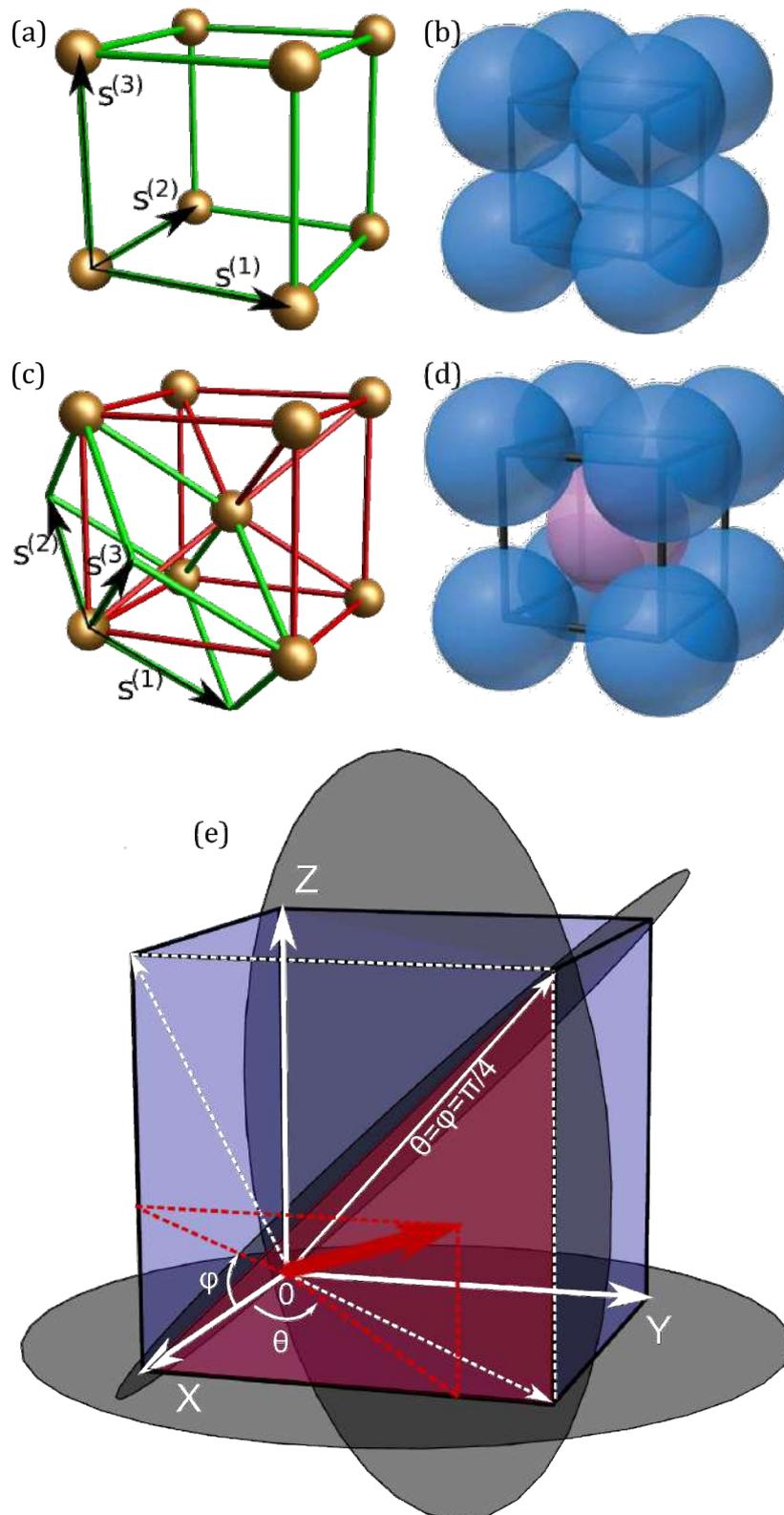


FIGURE 3.1 – Mailles primitives (en vert) et unitaires (en rouge) pour les réseaux SC (a) et BCC (c). La taille des sphères est réduite pour une meilleure compréhension. (b) et (d): empilements de grains respectifs. (e) Définition d'une zone d'orientation d'écoulement unique à explorer, délimitée par les plans de symétries  $[1,-1,0]$ ,  $[0,1,-1]$  et  $[0,0,1]$ .

tive est définie comme le plus petit motif géométrique à partir duquel on peut reconstruire par translation le réseau cristallin infini. La maille primitive contient l'équivalent d'un unique nœud (dans notre cas, une sphère). Les positions des sphères dans les réseaux cristallins sont déterminées par combinaison linéaire des vecteurs de la base de la cellule primitive (cf. figures 3.1.a.c.):

$$\mathbf{r} = m_1 s^{(1)} + m_2 s^{(2)} + m_3 s^{(3)} \quad (3.1)$$

avec  $s^{(1)} = l(1, 0, 0)$  et  $s^{(1)} = l/2(1, 1, -1)$  pour SC et BCC respectivement, et  $s^{(2)}, s^{(3)}$  sont donnés par les permutations cycliques de  $s^{(1)}$ ;  $l = 2$  pour SC et  $l = 4/\sqrt{3}$  pour BCC.

La maille primitive ne contenant pas forcément toutes les symétries du réseau (par exemple la maille primitive de BCC est un parallélépipède, qui possède moins de symétries que la maille unitaire cubique), il est plus commun de la visualiser par une maille unitaire rendant mieux compte de ses symétries, qui est la maille cubique simple pour 3.1.a. ou maille cubique centrée pour 3.1.c. A la différence de la maille primitive, la maille unitaire peut contenir plusieurs nœuds. Bien sûr, nous choisissons de résoudre l'écoulement de Stokes dans le plus petit élément périodique représentatif de tout le réseau infini, à savoir la maille primitive. Précisons également que, contrairement à ce que l'on pourrait croire en visionnant les schémas, l'étude porte bien sur un empilement de sphères, impliquant que les sphères se touchent bel et bien. Si les sphères ne se touchaient pas, le milieu serait totalement différent en termes de topologie de l'écoulement, car assimilable de ce point de vue à un ensemble de sphères uniques, et donc sans intérêt pour cette étude. Les figures 3.1.b. ou BCC 3.1.d. montrent de tels empilements de sphères pour les mailles unitaires SC et BCC, respectivement.

Les mailles SC et BCC possèdent le même groupe ponctuel de symétrie ( $m\bar{3}m$ ), qui consiste en deux ensembles de plans de réflexions  $S_1^m = \{[100], [010], [001]\}$ ,  $S_2^m = \{[110], [101], [011], [1-10], [10-1], [01-1]\}$  et trois axes de rotation d'ordre 2  $S^r = \{[100], [010], [001]\}$ . En coordonnées sphériques, les normales aux 9 plans de symétrie associés à  $S_1^m, S_2^m$  s'écrivent  $(\theta, \phi) \in (n\pi/4, m\pi/4)$ , avec les 9 permutations selon les valeurs de  $n, m \in \{-1, 0, 1\}$ , où  $(\theta, \phi) = (0, 0)$  est aligné avec  $\hat{e}_x$  (cf. figure 3.1.e.). Ce groupe ponctuel de symétrie réduit le champ d'exploration des directions d'écoulements uniques à la zone  $\mathcal{H} : (\theta_f, \phi_f) \in [0, \pi/4] \times [0, \pi/4]$  (région en rouge sur la figure 3.1.e.), pour les deux réseaux cristallin SC et BCC.

En revanche, SC et BCC ont un groupe d'espace différent (combinaison d'un réseau de Bravais et d'un groupe ponctuel de symétrie). En ce sens ils ne partagent pas exactement l'ensemble de leurs symétries, d'où l'intérêt de comparer les dynamiques de mélange entre les deux mailles pour une même orientation d'écoulement. En particulier, la maille BCC possède une famille de réflexions glissées (combinaison d'une translation avec une réflexion) en supplément par rapport à SC, de par la présence d'une sphère supplémentaire à l'intérieur de la maille cubique. La réflexion glissée dans le plan Z par exemple

s'écrit:

$$\mathcal{G}_Z^\pm : (X, Y, Z) \mapsto (X + \ell/2, Y + \ell/2, \pm \ell/2 - Z), \quad (3.2)$$

qui est localisée dans le plan  $G_Z^\pm : Z = \pm \ell/4$ . Les deux autres réflexions glissées dans les plans X et Y s'écrivent semblablement, en intervertissant les coordonnées. Nous verrons par la suite que cette symétrie supplémentaire par rapport à SC explique en grande partie la différence de dynamiques de mélange observées entre les deux mailles cristalline.

### 3.1.2 Conception du modèle géométrique - Résolution numérique du champ de vitesse

Le domaine de fluide  $\mathcal{D}$  - ou pore périodique - est défini par la portion de l'espace du cube/parallélépipède (SC/BCC) qui n'est pas occupée par l'empilement de sphères. La géométrie du domaine de fluide pour le cas BCC est montrée à la première figure de 3.2. Les sphères en contact sont jointes par des cylindres solides (de rayon  $R_c = 0.1 \times R_{\text{sphère}}$ ), pour donner plus de consistance matérielle aux points de contact entre les grains, et ainsi éviter les angles très aigus qui ne manqueraient pas sinon de poser problème lors du maillage du domaine.

Le champ de vitesse de Stokes dans le domaine de fluide est résolu numériquement grâce au logiciel de modélisation Ansys CFX, avec une très haute précision (erreur résiduelle RMS:  $10^{-14}$ ). La direction moyenne de l'écoulement est contrôlée en exerçant sur le fluide une force par unité de volume ('momentum source') dans une direction spécifiée. Les mailles primitives SC et BCC sont toutes deux constituées de trois paires de faces parallèles, que nous imposons comme étant des interfaces périodiques (affichées en vert dans la figure 3.2). Partout ailleurs, nous attribuons des conditions de non-glissement à la surface des sphère  $\partial\mathcal{D}$  (i.e.  $\mathbf{v}|_{\partial\mathcal{D}} = 0$ ).

### 3.1.3 Etude de convergence du maillage

Une fois conçu le modèle géométrique, l'étape suivante est le maillage du domaine. Le maillage est le premier facteur contraignant la qualité des résultats numériques à venir. Dans toute modélisation numérique, l'enjeu principal est de trouver la résolution optimale du maillage, résultant d'un compromis entre une résolution suffisamment fine pour rendre correctement compte des processus physiques en jeu, et des temps de calcul raisonnables. Dans ce but, nous réalisons une étude de convergence de maillage, en jouant sur les paramètres propres au maillage, et en évaluant systématiquement l'erreur numérique. Notre premier critère d'évaluation de l'erreur numérique est la valeur de la divergence du champ de vitesse  $\nabla \cdot \mathbf{v}$ . Celle-ci doit être nulle dans l'idéal, puisque nous imposons un écoulement incompressible. Tout écart de  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  par rapport à zéro est directement indicatif de l'erreur numérique. Comme nous l'expliquerons plus avant, le calcul de la déformation lagrangienne intègre l'erreur sur  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  le long de la trajectoire. L'erreur

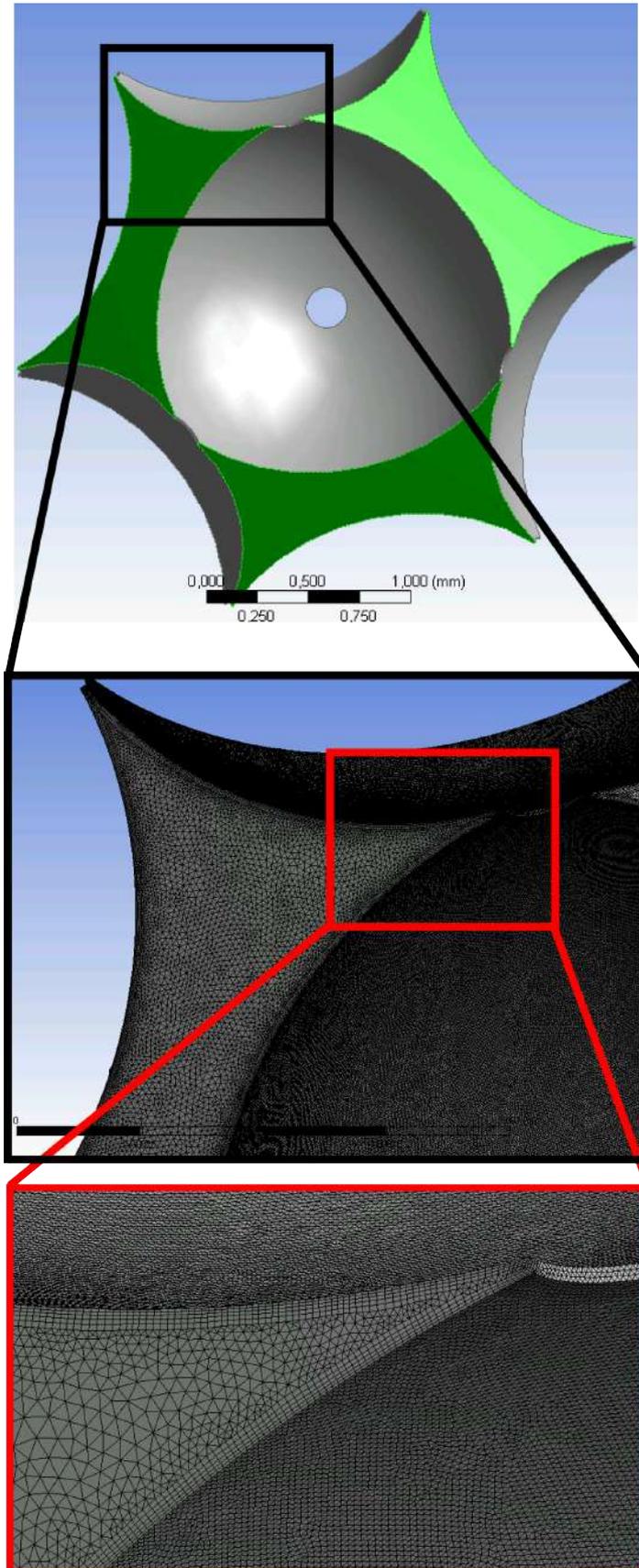


FIGURE 3.2 – Première figure: Domaine de fluide à l'intérieur de la maille BCC. Les surfaces vertes sont des interfaces périodiques, les surfaces grises courbes correspondent aux parois des sphères. Les figures suivantes sont des zooms successifs sur le maillage du domaine.

sur  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  indique donc le temps pendant lequel le calcul de la déformation lagrangienne est possible avant que l'erreur numérique n'entache trop la fiabilité du résultat. Nous testons donc plusieurs types et densités de maillages, calculons systématiquement le champ de vitesse puis sa divergence en chaque point du maillage. Nous constatons qu'en général, augmenter la résolution du maillage diminue la valeur de  $\nabla \cdot \mathbf{v}$ . Par ailleurs, incorporer des couches limites rectangulaires sur les bords (observables sur la dernière figure de 3.2), de préférence aux éléments tétraédriques, a aussi un impact local positif sur l'erreur numérique, car cela permet de capturer au mieux les gradients de vitesse importants dans cette zone. Enfin, pour limiter le nombre total d'éléments, nous imposons un gradient linéaire sur la dimension des éléments de maillage en fonction de la distance aux bords, avec les éléments les plus petits sur les parois, et les éléments les plus grands au centre du domaine. Précisons enfin que le maillage est lui aussi construit de manière périodique, de telle sorte que les éléments de la maille sur les deux interfaces périodiques d'une même paire se superposent parfaitement. Sans cela, la discontinuité du maillage aux interfaces périodiques induirait une erreur numérique sur le calcul des déformations, régulièrement amplifiée à chaque passage d'une particule fluide dans le pore périodique. Finalement nous aboutissons à un maillage comportant  $6 \cdot 10^6$  et  $5 \cdot 10^6$  nœuds pour SC et BCC respectivement (soit  $23 \cdot 10^6$  et  $18 \cdot 10^6$  éléments de maillage, respectivement), pour une erreur sur la divergence du champ de vitesse limitée significativement. Une coupe du maillage dans

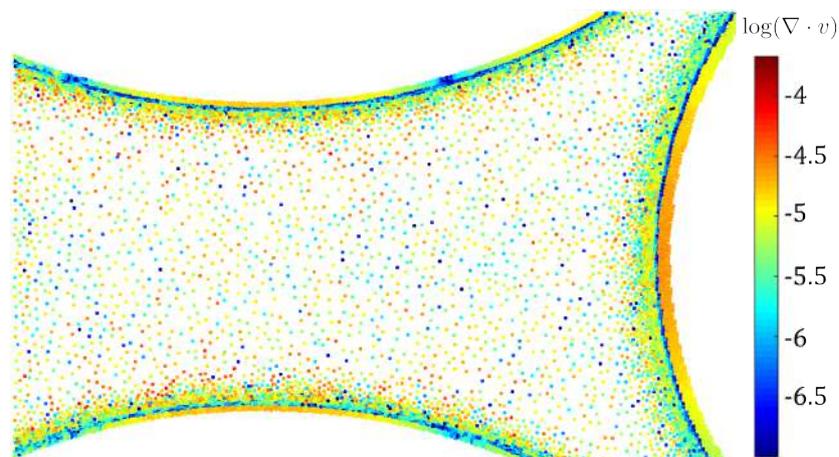


FIGURE 3.3 – Coupe transversale du maillage du domaine de fluide de la maille primitive BCC; les nœuds du maillage sont colorés selon une échelle de couleur représentant la valeur de  $\log(\nabla \cdot \mathbf{v})$ .

le domaine de fluide BCC est visible en la figure 3.3, avec chaque nœud dans la tranche coloré en fonction de la valeur de  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  en ce point. Les valeurs de  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  sont distribuées de  $10^{-6.5}$  à  $10^{-3.8}$  à peu près, avec une répartition spatiale très hétérogène, difficile à anticiper car très variable selon la direction moyenne de l'écoulement. Néanmoins cette erreur reste contenue dans des proportions suffisamment faibles pour offrir la possibilité de capturer la dynamique temporelle de la déformation lagrangienne, comme nous le verrons dans la section détaillant la façon dont elle est calculée.

### 3.2 Calcul des lignes de courant

S'il existe plusieurs façons de calculer la déformation lagrangienne, toutes requièrent au préalable la connaissance des lignes de courant. Les lignes de courant sont calculées en résolvant l'équation d'advection  $\frac{dx}{dt} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$  pour des conditions initiales  $\mathbf{x}_0$  données. Nous utilisons pour cela la fonction Matlab 'ode45' qui résout numériquement les équations différentielles avec une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4-5. Deux exemples de

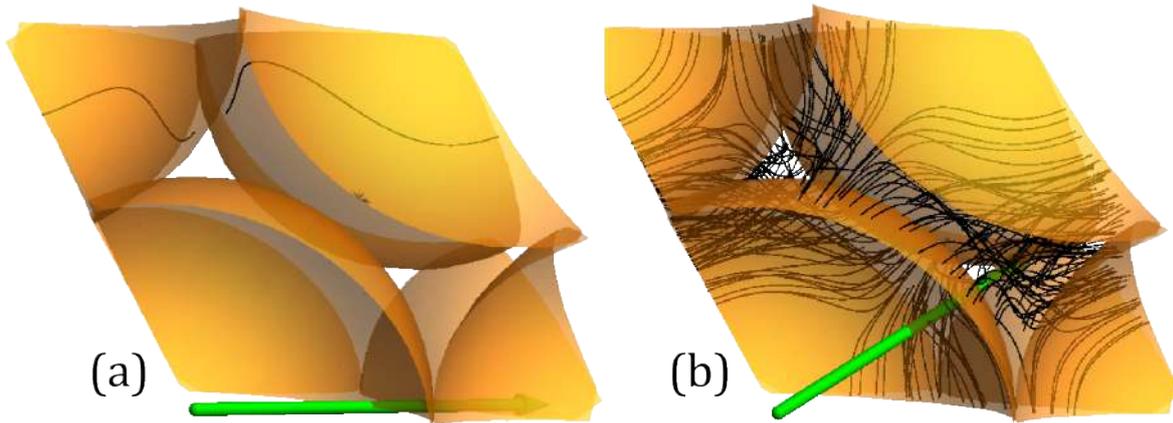


FIGURE 3.4 – Une ligne de courant périodique advectée dans la maille primitive BCC, (a) par un écoulement symétrique  $(\theta, \phi) = (0^\circ, 0^\circ)$  et (b) par un écoulement asymétrique  $(\theta, \phi) = (22.5^\circ, 4.5^\circ)$ . La position initiale  $\mathbf{x}_0$  est identique dans les deux cas. Les lignes de courant sont stoppées après qu'elles ont franchi une interface périodique 30 fois de suite.

lignes de courant calculées de la sorte sont montrées à la figure 3.4. Les deux cas diffèrent uniquement par la direction moyenne de l'écoulement, orientée perpendiculairement au plan de symétrie  $[1,0,0]$  pour la figure 3.4.a., et asymétriquement pour la figure 3.4.b. Les particules sont issues du même point, et systématiquement réinjectées à chaque traversée d'une interface périodique dans l'interface périodique opposée. Pourtant nous pouvons d'ores et déjà constater un comportement radicalement différent des lignes de courants: si la première parcourt inlassablement le même trajet à chaque itération du fait de la symétrie de l'écoulement, la deuxième parcourt tout l'espace poral, augurant d'un bien meilleur mélange. C'est ce que nous devons quantifier, par l'intermédiaire notamment de la dynamique de déformation lagrangienne.

Toutefois, il faut en premier lieu s'assurer de la fiabilité de notre méthode de calcul des lignes de courant. Là aussi, il faut veiller à limiter au maximum le cumul d'erreur numérique lors du calcul des lignes de courant, qui ne manquera pas de se répercuter sur le calcul de la déformation. Le risque est qu'une trajectoire numérique dérive progressivement de son chemin 'véritable'. Il est facile d'évaluer cette dérive numérique des trajectoires pour un écoulement symétrique. Prenons par exemple le cas de l'écoulement symétrique de la figure 3.4.a. Nous calculons 100 lignes de courant du champ de vitesse à partir de 100 points initiaux  $\mathbf{x}_0$  différents, disposés de manière aléatoire sur une des faces périodiques, jusqu'à ce que les particules aient traversé le pore périodique environ 1000 fois. Idéale-

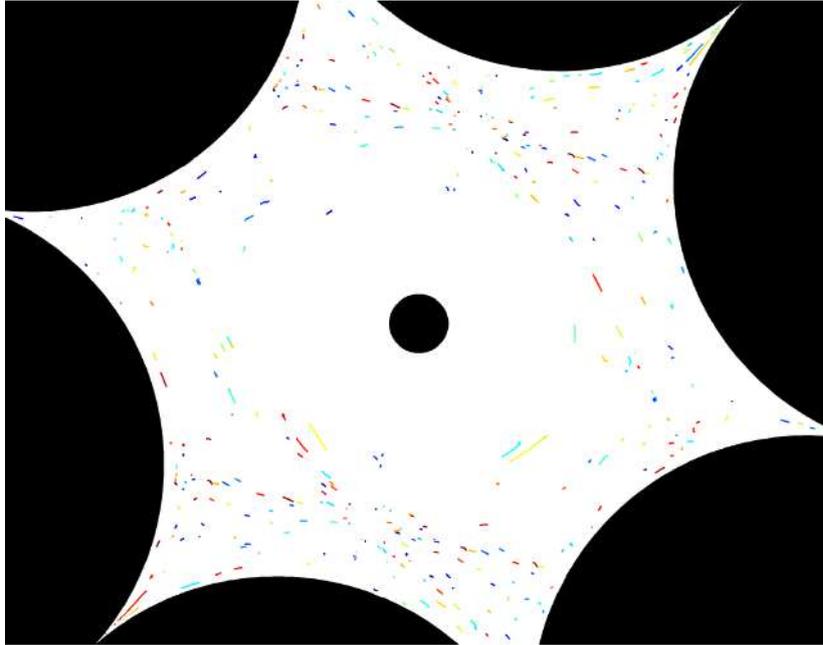


FIGURE 3.5 – Section de Poincaré localisée au centre de la maille BCC et de normale  $[1,1,1]$ , pour un écoulement symétrique  $(\theta, \phi) = (0^\circ, 0^\circ)$ . 100 particules différentes de couleur arbitraire sont affichées sur cette section. Les points d'intersection successifs avec le plan de la section de 100 trajectoires sont représentés en couleur, une couleur étant assignée de manière arbitraire à chaque trajectoire; chaque trajectoire a intersecté le plan environ 1000 fois. Les lignes de courant sont calculées avec une précision absolue de  $10^{-11}$ . Les disques noirs correspondent aux intersections du plan avec les sphères et les cylindres (disque au centre).

ment, les particules doivent passer par exactement le même point de départ  $\mathbf{x}_0$  à chaque itération, puisque l'écoulement est symétrique. La figure 3.5 indique que ce n'est pas tout à fait le cas: elle montre les points d'intersection des trajectoires avec un plan intersectant l'écoulement au milieu de la maille BCC. Nous pouvons y observer des 'traînée' reflétant la dérive progressive des trajectoires dans la direction transverse. Ces traînée sont plus prononcées pour les trajectoires initialement plus proches des parois solides.

La stratégie adoptée ici pour limiter la dérive des trajectoires tout en conservant un temps de calcul raisonnable a été de jouer sur le niveau de tolérance du solveur ode45. Il est en effet possible d'imposer à chaque pas de temps dans le solveur une erreur minimale acceptable. Mais réduire la tolérance a un coût en temps qui peut devenir important. Nous sommes donc parti d'une tolérance relativement large pour résoudre l'équation d'advection, avant de relancer le calcul des mêmes trajectoires avec des précisions de plus en plus exigeantes, et de relever l'ampleur de la dérive. Nous observons qu'en deçà d'une précision absolue de  $10^{-11}$ , la réduction de l'amplitude de la traînée n'est plus perceptible, alors que le temps de calcul augmente très significativement. Les traînée n'ont pas totalement disparues (ce sont d'ailleurs les résultats affichées à la figure 3.5). Sans doute avons nous atteint l'erreur inhérente à la discrétisation du champ de vitesse, ainsi que l'erreur sur sa résolution exprimée par des valeurs de  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  non-nulles. Apprécions tout de même la distance relativement petite sur laquelle dérivent les trajectoires (de l'ordre de

quelque % du diamètre d'une sphère) alors que ces dernières ont parcouru une distance équivalente à 1000 fois la maille BCC. Par conséquent, dans toute l'étude numérique, la précision absolue est fixée à  $10^{-11}$  pour la résolution des lignes de courant.

Ce phénomène de dérive est encore plus criant pour les écoulements asymétriques: en effet sous certaines conditions nous nous attendons à un écoulement chaotique, caractérisé par une forte sensibilité aux conditions initiales. Cela vaut aussi pour la moindre erreur numérique initiale qui, aussi petite soit-elle, sera amplifiée exponentiellement dans le temps. Ce fait est clairement illustré à la figure 3.4. Cette figure expose plusieurs trajec-

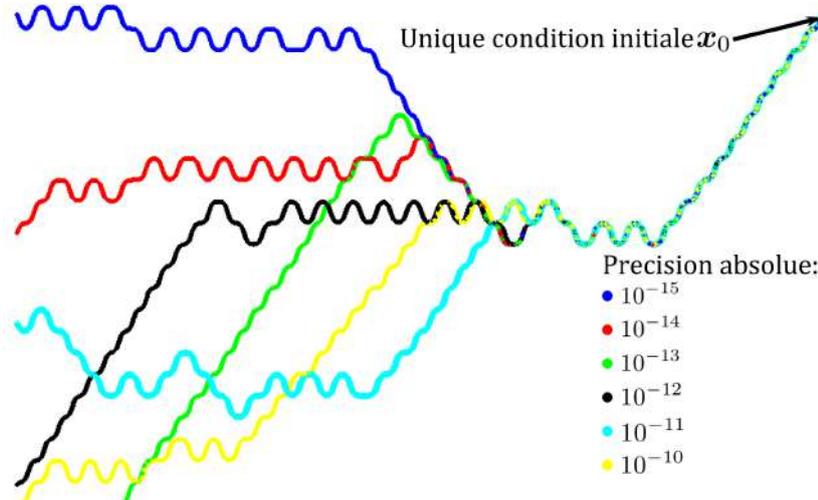


FIGURE 3.6 – Vue 2D de trajectoires 3D advectées dans l'écoulement chaotique ABC, toutes issues du même point de départ  $\mathbf{x}_0$  mais calculées avec différentes précisions numériques (via la fonction matlab ode45).

toires advectées par l'écoulement ABC, un champ de vitesse analytique 3D simple dont les lignes de courant peuvent arborer un comportement chaotique pour certaines conditions initiales. Ici, nous avons résolu numériquement l'équation d'advection à plusieurs reprises, à partir de la même condition initiale, mais en variant le niveau de précision absolue du solveur ode45.  $\mathbf{x}_0$  est positionné dans une région chaotique. Idéalement, les trajectoires devraient être identiques car elles partent du même endroit et l'écoulement est stationnaire. Ce n'est manifestement pas le cas puisque les trajectoires bifurquent brusquement les unes des autres. En fait, ces trajectoires divergent exponentiellement, au moins lorsqu'elles sont infinitésimalement proches les unes des autres. Ce phénomène est impossible à éviter et rejaille fatalement sur le calcul de la déformation, faussant le calcul de l'exposant de Lyapunov au bout d'un certain temps. Le tout est de déterminer le moment à partir duquel les résultats sont trop biaisés pour être exploitables. Cela contraint aussi la méthode de calcul de la déformation lagrangienne, comme nous allons le voir dans la section qui lui est dévolue plus loin dans ce chapitre. Lors du calcul de la déformation, nous définirons un critère de validité des résultats.

### 3.3 Un outil de caractérisation de l'étendue de la zone de mélange: la section de Poincaré

Calculer un exposant de Lyapunov nous renseigne sur la vitesse de mélange d'un système, mais encore devons nous nous assurer au préalable que cet exposant de Lyapunov soit représentatif de la dynamique de l'ensemble de ce système. Or, rien ne garantit que ce soit effectivement le cas: un même écoulement peut ainsi comprendre plusieurs régions cinématiques totalement indépendantes, aux dynamiques de déformation très diverses. Certaines mélangent très rapidement, d'autres très peu. La valeur de l'exposant de Lyapunov sera alors différente suivant la zone dans laquelle il est calculé. En conséquence, il est important non seulement de mesurer la déformation, mais également de caractériser l'ampleur relative de la zone de mélange privilégiée. Pour cela, nous avons recours aux sections de Poincaré (e.g. Ottino [1989]). Une section de Poincaré permet de réduire la dimension du problème en se servant de la périodicité du système. C'est un sous-espace de dimension moindre que l'écoulement, et transverse à la direction moyenne de celui-ci. Le schéma de la figure 3.7.a. illustre le principe de la conception d'une section de

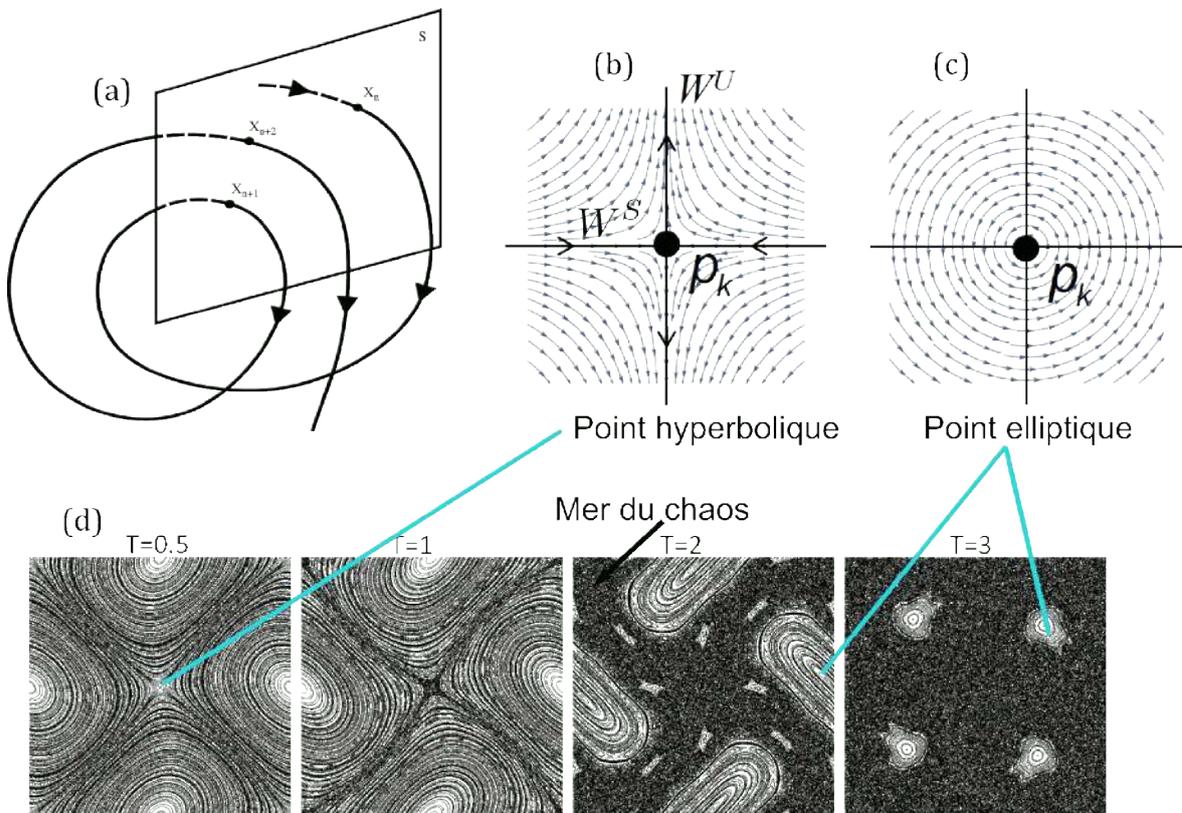


FIGURE 3.7 – (a) Schéma du principe de calcul d'une section de Poincaré. (b) Point fixe hyperbolique (dans ce cas point selle) (c) Point fixe elliptique. (d) Section de Poincaré de l'écoulement chaotique 'Sine Flow' pour plusieurs périodes  $T$ . Les conditions aux bords sont périodiques.

Poincaré. Une trajectoire coupe la section une première fois en  $x_n$ . Le système étant périodique, on observe le point auquel cette trajectoire revient à la section en  $x_{n+1}$ , puis de nouveau  $x_{n+2}, \dots$ . Typiquement une section de Poincaré est élaborée à partir de cent condi-

tions initiales différentes réparties uniformément sur l'ensemble de la section, et advectées jusqu'à ce que chaque particule la traverse environ mille fois. L'écoulement continu devient, sur la section de Poincaré, un système dynamique discret. De la sorte, bien que nous perdions l'information sur l'évolution temporelle du mélange, nous y gagnons une carte visuellement accessible de la topologie lagrangienne de l'écoulement et donc de la dynamique à long terme du mélange, ce qui en fait un outil mathématique parfaitement complémentaire du calcul de l'exposant de Lyapunov.

Lorsqu'une trajectoire revient inlassablement couper la section au même point  $x_n$ ,  $x_n$ , ce point de période-1 est dit 'fixe'. Les trajectoires revenant au même point  $x_n$  mais au bout de plusieurs cycles  $k$ , i.e.  $x_n = x_{n+k}$ , sont des points fixes de périodes- $k$ . Les points fixes d'une section de Poincaré sont très important car ils façonnent et délimitent les zones de mélange. Ils peuvent être de plusieurs types, selon le comportement du système dynamique discret dans leur voisinage, et caractérisé par le signe de leurs valeurs propres. Les plus importants sont les points hyperboliques (cf. figure 3.7.b. dont les valeurs propres sont réelles et de signe opposé) et les points elliptiques (cf. figure 3.7.c., dont les valeurs propres sont complexes et de norme l'unité). Les points hyperboliques dévoilent l'emplacement de points attirant dans une direction et repoussant exponentiellement dans une autre, et sont donc des marqueurs du chaos. Les points elliptiques sont localisés au centre d'une région composée de successions d'ellipses emboîtées les unes dans les autres, appelée 'îlot régulier'. Un îlot régulier représente l'intersection avec la section de Poincaré de trajectoires hélicoïdales de l'écoulement se mouvant sur des tores invariant imbriqués les uns dans les autres. Leur mouvement discret sur la section est purement giratoire. Les îlots réguliers sont donc des zones de très faible mélange (exposant de Lyapunov nul), car la déformation y est uniquement cisailante. Par ailleurs, sans effet de diffusion, ils agissent comme barrières au transport. De tels points fixes, hyperbolique comme elliptiques, sont visibles sur l'exemple de section de Poincaré de la figure 3.7.d., pour l'écoulement appelé 'Sine Flow'. Cet écoulement 2D périodique est défini par:

$$\mathbf{v} = (v_x, v_y) = \begin{cases} (\sin 2\pi y, 0) & \text{pour } nT < t \leq (n + 1/2)T \\ (0, \sin 2\pi x) & \text{pour } (n + 1/2)T < t \leq (n + 1)T \end{cases} \quad (3.3)$$

Bien qu'en apparence très simple, le Sine Flow est chaotique dans certaines conditions (d'où son utilisation fréquente pour introduire les notions attachées aux systèmes chaotiques). Le premier cas de cette figure 3.7.d arbore une structure totalement régulière, avec quatre îlots réguliers entourant un point hyperbolique. Les bords du domaine étant périodiques, la variété 1D instable  $W^U$  (cf. figure 3.7.b.) et la variété 1D stable  $W^S$  du point selle ne font qu'une, certifiant l'existence d'une connexion homocline. Cependant, l'augmentation de  $T$  induit une bifurcation de la connexion homocline en une intersection homocline, responsable de l'émergence et la croissance d'une zone à l'aspect désordonnée et aléatoire (bien que le système soit complètement déterministe) autour du point

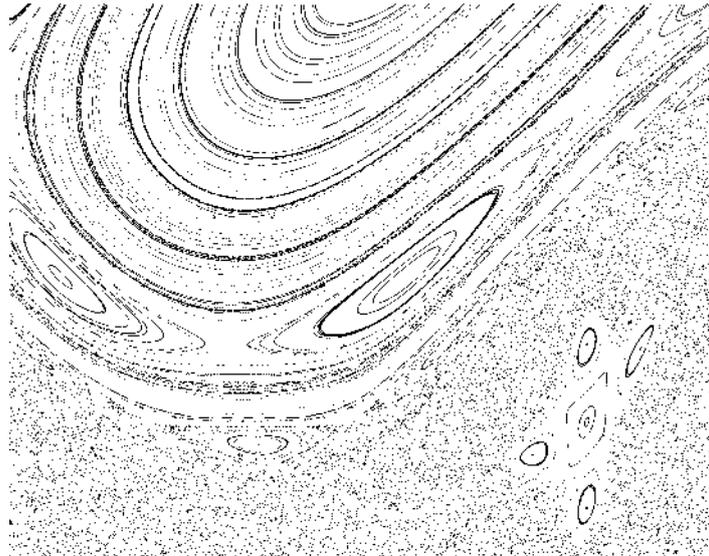


FIGURE 3.8 – Zoom sur une portion de la section de Poincaré de l'écoulement Sine Flow de la figure 3.7.d. pour  $T=2$ .

hyperbolique. Cette zone particulière est appelée 'mer du chaos'. L'augmentation de la taille de la mer du chaos va de pair avec une réduction de la taille des îlots réguliers. La jonction entre les deux régions (chaotique et régulière) est organisée en une hiérarchie complexe de structures en résonance (cf. figure 3.8), prédites par le théorème KAM (e.g. [Ottino \[1989\]](#)).

Pour  $T > 3$ , l'intégralité du domaine est recouvert d'une mer du chaos. La mer du chaos est caractérisée par un unique exposant de Lyapunov positif. Si l'on plaçait une goutte de traceur dans la mer du chaos, quelque soit son emplacement initial dans cette région, le traceur serait étiré de manière exponentielle (remplissant rapidement toute la région) avec un exposant de Lyapunov convergeant vers une unique valeur pour un temps suffisamment long. Ce phénomène est le reflet de la propriété d'ergodicité des systèmes chaotiques.

Revenons maintenant à notre étude du mélange dans les réseaux cristallins: si la différence de comportement des lignes de courant entre deux orientations d'écoulement différentes de la figure 3.4 et son implication en terme de mélange est aisément perceptible, ce système dynamique peut aussi arborer tout un panel de comportements intermédiaires (que nous présenterons dans le chapitre 4) difficiles à appréhender et à comparer en 3D. C'est là que réside tout l'intérêt des sections de Poincaré qui offrent la possibilité de visualiser des données de mélange à haute dimension, par projection.

Dans la suite de cette étude, l'exposant de Lyapunov sera calculé uniquement pour tous les cas présentant une mer du chaos qui recouvre la majeure partie de la section de Poincaré, tel que le cas de la figure 3.9.b. Bien que le cas de la figure 3.9.a. présente tout de même de fines bandes chaotiques, elles apparaissent largement minoritaires spatialement face aux îlots réguliers qui la peuplent. En conséquence, le mélange global dans ce système est négligeable, et l'exposant de Lyapunov sur l'ensemble du système considéré

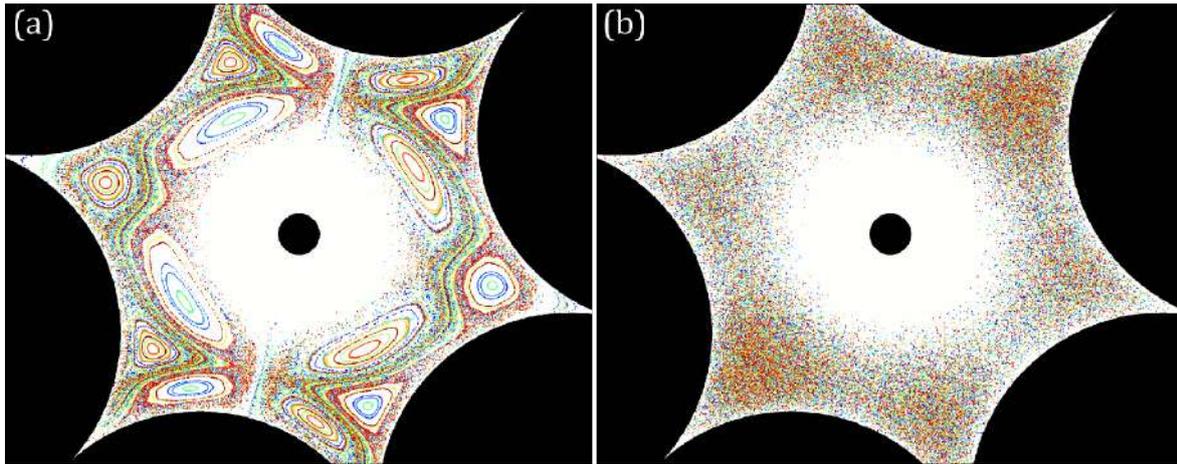


FIGURE 3.9 – Sections de Poincaré pour un écoulement à travers à la maille BCC et dirigé en moyenne selon (a)  $(\theta, \phi) = (45^\circ, 18^\circ)$ , et (b)  $(\theta, \phi) = (22.5^\circ, 4.5^\circ)$ , correspondant à l'écoulement de la figure 3.4.b. Ces deux sections de Poincaré ont la même configuration que celle de la figure 3.5, i.e. localisée au centre de la maille BCC et de normale  $[1,1,1]$ .

comme nul.

### 3.4 Calcul de la déformation lagrangienne par le tenseur de gradient de déformation protéen

Dans le chapitre 2, nous avons estimé la déformation lagrangienne en mesurant les distances de séparation entre particules voisines. Cette méthode est applicable lorsque la dynamique de déformation est relativement lente, ou en rediscrétisant régulièrement la ligne de particules afin d'éviter que les particules ne soient trop éloignées et sous-échantillonnent la distribution de déformation. Ici, cependant, nous nous attendons à une dynamique de déformation non plus en loi puissance, mais en loi exponentielle, ce qui implique qu'il faille rajouter un nombre de particules dépendant exponentiellement du temps sur toute la ligne pour capturer convenablement la dynamique de déformation. Comme on peut aisément l'imaginer, cela peut devenir très vite fastidieux. De plus, dans un écoulement chaotique, les trajectoires ne sont fiables que sur un certain temps. Enfin, il se peut que coexistent des zones de dynamiques de mélange très différentes: comment dès lors s'assurer que la ligne initiale de particules n'empiète pas sur plusieurs de ces zones à la fois? La déformation ainsi mesurée serait intégrée sur des régions de topologies lagrangiennes distinctes, ce qui a peu de sens.

Pour toutes ces raisons, nous devons recourir à une autre moyen de quantification de la déformation que l'observation des distances de séparation entre particules lagrangiennes proches.

#### 3.4.1 Tenseur de gradient de déformation cartésien

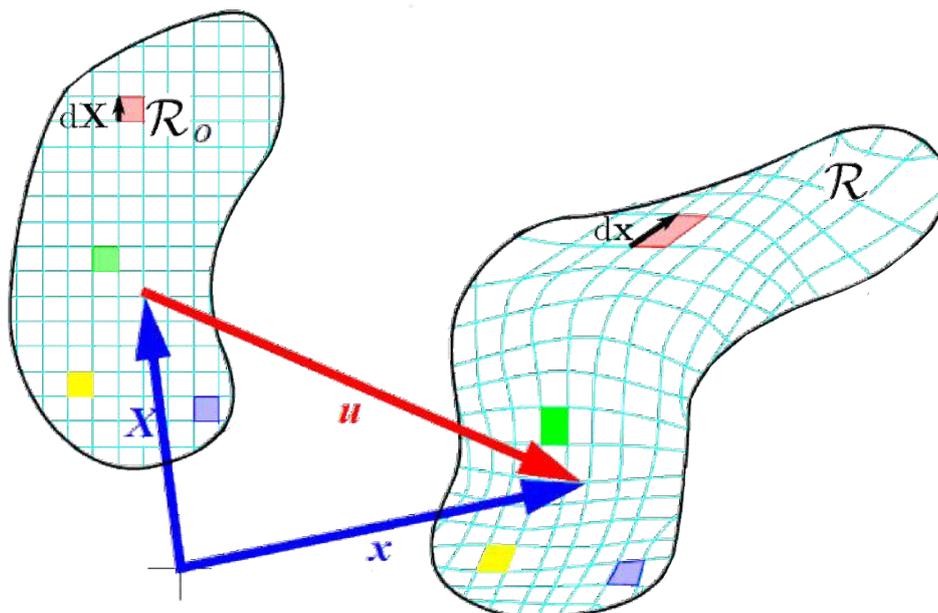


FIGURE 3.10 – Déformation 2D inhomogène d'un corps initial  $R_0$  en un corps déformé  $R$ . Un vecteur infinitésimal dans la configuration de référence ( $d\mathbf{X}$ ) et après déformation ( $d\mathbf{x}$ ).

Pour cette étude, nous calculons la déformation au voisinage infinitésimal de parti-

cules le long de leur ligne de courant (nous épargnant la peine de réinjecter régulièrement des particules), par l'intermédiaire du tenseur de gradient de déformation  $\mathbf{F}$  défini comme suit:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial X_1} & \frac{\partial x_1}{\partial X_2} & \frac{\partial x_1}{\partial X_3} \\ \frac{\partial x_2}{\partial X_1} & \frac{\partial x_2}{\partial X_2} & \frac{\partial x_2}{\partial X_3} \\ \frac{\partial x_3}{\partial X_1} & \frac{\partial x_3}{\partial X_2} & \frac{\partial x_3}{\partial X_3} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

dont l'écriture est simplifiée selon:

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} \text{ ou encore } F_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial X_j} \quad (3.5)$$

où  $\mathbf{X}$  et  $\mathbf{x}$  sont respectivement les vecteurs dans la configuration de référence  $R_0$  et dans la configuration déformée  $R$  (cf. schéma de la figure 3.10). Le tenseur de gradient de déformation donne la déformation au voisinage immédiat d'un point. Considérons la déformation subie par un corps physique en chacun de ses points dans le schéma de la figure 3.10, reflétée par la distorsion de la grille recouvrant sa surface. Chacun des carrés unitaires initiaux dans la configuration de référence  $R_0$  est déformé en une forme proche du parallélogramme dans la configuration  $R$ . Cette approximation devient exacte dans la limite d'une grille infiniment raffinée, où chaque carré infinitésimal se déforme en un parallélogramme parfait. Dans ce cas, des lignes initialement parallèles le resteront après déformation: on parle alors de déformation homogène. Lors d'une déformation homogène, le tenseur de gradient de déformation a la même valeur partout. En 3D, un cube se transforme en un parallélépipède, et tous deux sont caractérisés par une base de trois vecteurs alignés sur les trois arêtes issues d'un même sommet. Le tenseur de déformation quantifie justement le changement relatif des trois vecteur de la base du parallélépipède par rapport aux trois vecteurs de la base du cube unitaire, à la fois en terme de variation de longueur et de direction. Il intègre donc à la fois la rotation et l'étirement pur subis par le cube. Chaque colonne  $j$  de  $F_{ij}$  contient un vecteur du parallélépipède exprimé dans la base définissant le cube. Appliquer ce tenseur à n'importe quel vecteur  $d\mathbf{X}$  dans la configuration de référence, quelque soit sa taille, le transforme en son image déformée  $d\mathbf{x}$  (cf. 3.10), d'après:

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X}. \quad (3.6)$$

Pour un tenseur de gradient de déformation variant dans le temps  $\mathbf{F}(t)$ , l'évolution d'un vecteur infinitésimal est donné par  $\mathbf{I}(t) = \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{I}(0)$ . Par le calcul de  $\|\mathbf{I}(t)\|$  nous pouvons remonter à l'évolution d'une distance de séparation de traceurs advectifs telle que mesurée dans le chapitre 2. Dans ce contexte, la variation de volume de l'élément fluide évolue selon:

$$V(t) = \det[\mathbf{F}(t)]V(0). \quad (3.7)$$

Le déterminant du tenseur de gradient de déformation  $\det[\mathbf{F}(t)]$ , appelé le 'Jacobien' de  $\mathbf{F}$ , exprime la variation de volume de l'élément fluide. Pour un écoulement incompressible, nous devons avoir  $V(t) = V(0)$ , et donc  $\det[\mathbf{F}(t)] = 1$ .

### 3.4.1.1 Deux types de déformation: étirement pur et cisaillement simple

Chaque particule fluide d'un écoulement compressible, le long de sa ligne de courant, expérimente deux types distincts de déformation homogène: le cisaillement simple, et l'étirement pur. Considérons un cube unitaire dans la configuration de référence  $R_0$  tel

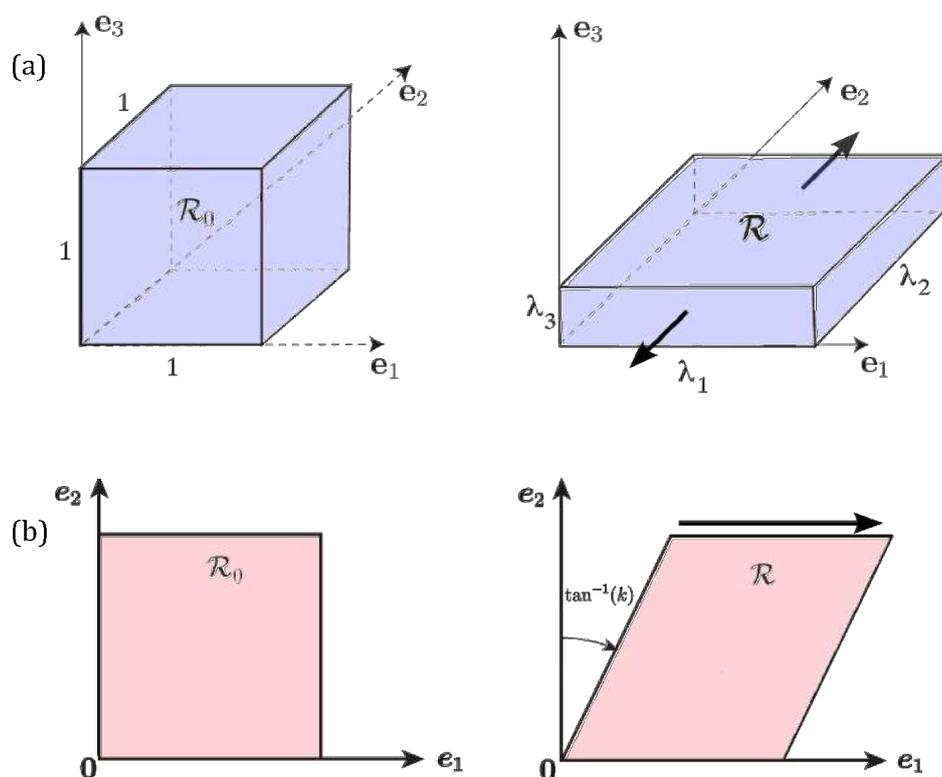


FIGURE 3.11 – Transformations homogènes  $R_0 \rightarrow R$ . (a) Étirement pur d'un cube. Au départ de dimensions unitaires (schéma de gauche), le cube est transformé en un pavé droit de dimensions  $\lambda_1 \times \lambda_2 \times \lambda_3$  (schéma de droite). (b) Cisaillement simple d'un cube. Chaque plan  $x_2 = \text{constante}$  subit un déplacement dans la direction  $x_1$  d'une quantité  $kx_2$ .

que celui schématisé en la figure 3.11.a. Un **étirement pur** est une déformation normale à une paroi. Un matériau subissant un étirement pur ne sera affecté que par une variation de longueur selon ses axes, et non par une quelconque rotation. Lorsque le cube est orienté de manière à ce que trois de ces arêtes issues d'un même sommet coïncident avec la base orthogonale  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ , chaque composante  $X_i$  d'un vecteur  $\mathbf{X}$  dans  $R_0$  est multipliée par un certain coefficient  $\lambda_i$ . La transformation définie par le tenseur de gradient de déformation s'écrit selon:

$$\mathbf{x} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{X}. \quad (3.8)$$

En terme de composants dans la base  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ , cela revient à écrire:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Le cube unitaire  $R_0$  de dimensions  $1 \times 1 \times 1$  est transformé par  $\mathbf{F}$  en un parallélépipède rectangle  $R$  de dimensions  $\lambda_1 \times \lambda_2 \times \lambda_3$ . Si  $\lambda_i > 1$ , l'étirement est une dilatation dans la direction  $\mathbf{e}_i$ , tandis que si  $\lambda_i < 1$ , l'étirement est une contraction. Le volume de  $R$  est  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ . Pour une déformation conservant les volumes, nous avons  $\det(\mathbf{F}) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ , ce qui signifie qu'une dilatation dans une direction doit être compensée par une contraction dans l'une ou les deux autres directions, et réciproquement.

Le tenseur de gradient de déformation décrivant un étirement pur possède plusieurs propriétés intéressantes (c'est l'occasion pour nous d'introduire plusieurs notions importantes d'algèbre linéaire que nous utiliserons par la suite):

- C'est une matrice symétrique réelle  $\mathbf{A}$  (i.e. symétrique par rapport à sa diagonale, impliquant que la matrice est égale à sa transposée,  $\mathbf{A} = \mathbf{A}^T$ ). Les matrices symétriques réelles possèdent deux propriétés importantes: la première est que leurs valeurs propres  $\boldsymbol{\lambda}$  ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ) sont réelles. La deuxième est que, pour des valeurs propres distinctes, les vecteurs propres associés  $\mathbf{u}$  sont orthogonaux. Les valeurs propres et les vecteurs propres d'une matrice  $\mathbf{A}$  sont définis par l'équation:

$$\mathbf{A}\mathbf{u} = \lambda\mathbf{u}. \quad (3.10)$$

Cette équation se traduit physiquement par le fait qu'appliquer une transformation  $\mathbf{A}$  à un vecteur propre  $\mathbf{u}_i$  a pour seul résultat de varier la longueur de  $\mathbf{u}_i$  par le ratio  $\lambda_i$  correspondant, sans aucune modification de sa direction. Les vecteurs propres  $\mathbf{u}$  sont ainsi des vecteurs particulier d'un champ vectoriel qui, lorsqu'on leur applique une transformation  $\mathbf{A}$ , ne changent pas d'orientation. Seule leur longueur peut varier, avec un coefficient d'étirement dénoté valeur propre associée. Les vecteurs propres représentent donc les axes d'élongation principaux. Les vecteurs qui ne sont pas alignés avec les principales directions d'étirement par contre changent d'orientation, mais pour chaque vecteur tournant dans une direction, il y a un autre vecteur lui faisant face qui tournera dans l'autre direction, pour une rotation nette nulle sur l'ensemble des vecteurs. Il découle de ces deux dernières propriétés que toute matrice symétrique réelle  $\mathbf{A}$  peut toujours être diagonalisée à l'aide la décomposition suivante:

$$\mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q} = \mathbf{D}. \quad (3.11)$$

avec  $\mathbf{Q}$  une matrice orthogonale (i.e. qui vérifie  $\mathbf{Q}^T = \mathbf{Q}^{-1}$ , typiquement une matrice de rotation), dont les colonnes correspondent aux vecteurs propres  $\mathbf{u}$ , et  $\mathbf{D}$  une ma-

trice diagonale (matrice dont les termes en dehors de la diagonale sont nuls), dont les composantes diagonales sont précisément les valeurs propres  $\lambda$  de  $\mathbf{A}$ . Chaque transformation définie par une matrice symétrique réelle peut donc être définie par une matrice diagonale pour peu qu'elle le soit dans la base orthonormée appropriée. Seulement, ces propriétés ne garantissent pas que la déformation soit de type étirement pur. Une rotation par exemple peut aussi être représentée par un tenseur de gradient de déformation symétrique réel, possédant dans ce cas une valeur propre négative.

- Pour être représentatif d'un étirement pur, en plus d'être symétrique,  $\mathbf{F}$  doit être une matrice définie positive (notion analogue à celle d'un nombre strictement positif). Une matrice définie positive a tous ses éléments diagonaux positifs, écartant de fait les matrices de rotation.
- Le tenseur de gradient de déformation  $\mathbf{F}$  correspondant au cas de la figure 3.11.a. est déjà sous la forme d'une matrice diagonale  $\mathbf{D}$ , puisque défini dans la base  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$  formée par les trois seuls vecteurs à ne pas subir de rotation après déformation (ses vecteurs propres). Les composantes diagonales/valeurs propres sont égales aux taux d'étirements principaux du parallélépipède dans les trois principales directions d'étirement  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ .

Le **cisaillement simple** est une déformation parallèle à une paroi, schématisé à la figure 3.11.b. En terme de composants dans la base  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ , la déformation affichée sur la figure 3.11.b. s'écrit:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & k & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

chaque plan  $X_2$  est déplacé dans la direction  $X_1$  avec une amplitude de déplacement dépendant linéairement de  $X_2$  suivant  $x_1 = X_1 + kX_2$ , moyennant un coefficient  $k = \frac{\partial x_1}{\partial X_2}$ , dénoté coefficient de cisaillement. Il n'y a aucune variation de longueur dans les directions  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ , donc  $\frac{\partial x_1}{\partial X_1} = \frac{\partial x_2}{\partial X_2} = \frac{\partial x_3}{\partial X_3} = 1$ . Le cisaillement simple induit à la fois une déformation et une rotation (mis à part le vecteur  $\mathbf{e}_1$ , vecteur propre de cette déformation, tous les autres vecteurs dans la configuration  $R_0$  verront leur orientation modifiée dans la configuration  $R$ ).

### 3.4.2 Étirement pur et cisaillement simple dans un écoulement à l'échelle d'un élément fluide

De quelle manière les différents types de déformation homogènes interviennent-ils pour déformer un élément fluide advecté dans un écoulement? Pour répondre à cette question, prenons le cas d'un écoulement très simple: l'écoulement potentiel d'un fluide parfait autour d'un cylindre (cf. figure 3.12). Cet écoulement stationnaire et incompres-

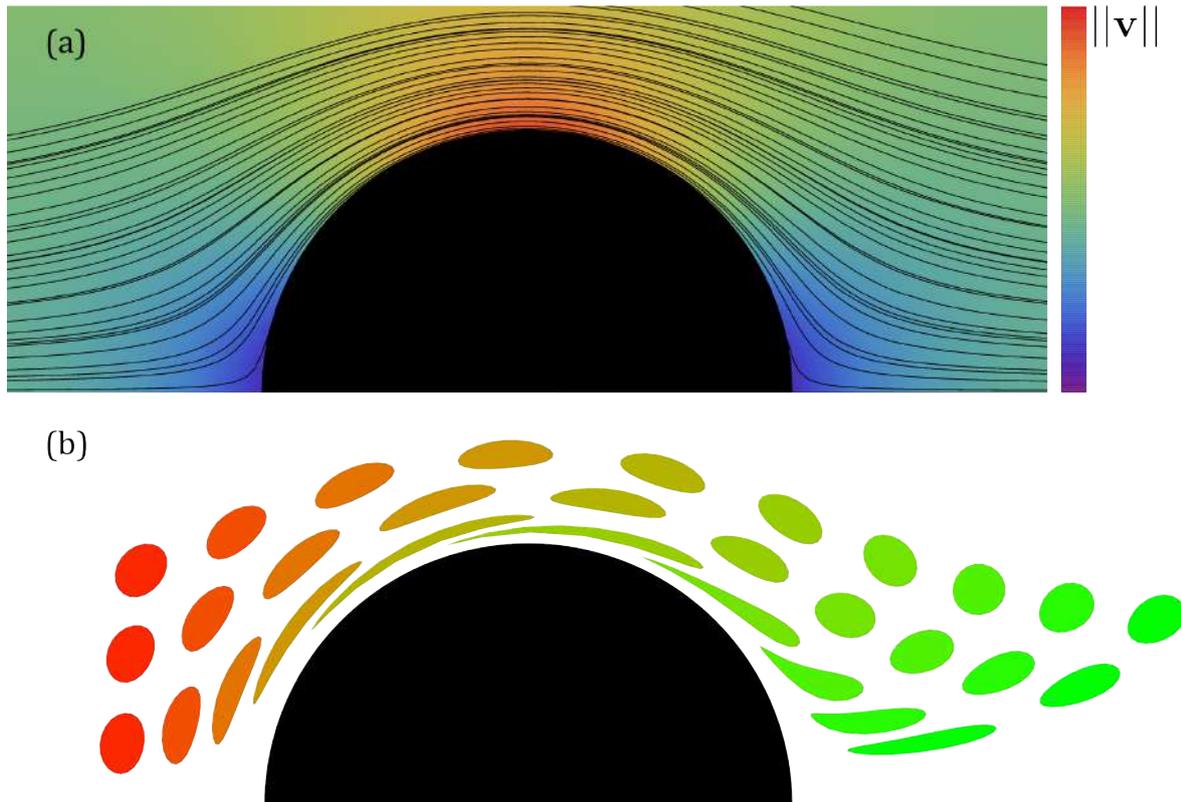


FIGURE 3.12 – (a) Champ de vitesse et exemples de lignes de courant pour un écoulement autour d'un cylindre. (b) Visualisation de la déformation progressive subie par des traceurs advectés imposée par ce même écoulement.

sible est défini par sa fonction de courant  $\psi$ :

$$\psi = U \left( r - \frac{R^2}{r} \right) \sin \theta , \quad (3.13)$$

avec  $r$  et  $\theta$  les coordonnées polaires,  $R$  le rayon du cylindre, et  $U$  le module de la vitesse  $\mathbf{U}$  à distance très éloignée du cylindre, qui est supposée uniforme (i.e., indépendant de  $\theta$ ). Par symétrie axiale du cylindre, l'écoulement est assimilable à un écoulement plan autour d'un disque. Son champ de vitesse ainsi que quelques exemples de lignes de courant sont affichées sur la figure 3.12.a. La figure 3.12.b. quant à elle dépeint la façon dont des 'gouttes' de traceurs advectées dans l'écoulement vont être progressivement déformées en passant de part et d'autre du cylindre. Le premier constat que l'on peut faire est que, bien que l'écoulement présente une symétrie de réflexion dans le plan transverse à l'écoulement et passant par le centre du cylindre, qui indiquerait que toute déformation générée dans la première moitié du champ de vitesse serait exactement défaite dans la seconde, les panaches de traceurs sphériques ne reprennent pas leur forme initiale exacte: il y a déformation nette des panaches. Cette déformation est due uniquement aux contrastes de vitesses lagrangiennes entre lignes de courant parallèles, et est donc purement cisailante. L'impact de l'étirement pur sur un élément fluide est nul en moyenne dans cet écoulement, d'une part parce que l'étirement pur est toujours nul en moyenne

dans la direction d'une ligne de courant pour un écoulement incompressible, puisque contraint par  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ . La vitesse d'une particule le long de sa ligne de courant fluctuera simplement autour d'une valeur moyenne, selon la section transverse. Et d'autre part, parce que l'étirement pur dans la direction transverse à la trajectoire (en vérité la seule direction pouvant admettre une déformation par étirement pur) est défait par symétrie de réflexion. Cela est visible sur la 3.12.a., où les lignes de courant se rapprochent les unes des autres pour passer au-dessus le cylindre - synonyme de compression dans la direction transverse - avant que la symétrie de réflexion de l'écoulement n'impose la réversibilité de la compression, pour revenir à la distance de séparation initiale entre les trajectoires. L'étirement pur n'a donc aucun effet global sur la déformation des gouttes de colorant dans cet écoulement. Nous pouvons généraliser cela à tout écoulement 2D incompressible et stationnaire, dont le comportement cinématique est fortement limité. L'étirement pur ne devient effectif que pour les écoulements possédant au moins un degré de liberté supplémentaire, tels que les écoulements 2D périodiques, ou les écoulements 3D. Pour résumer:

- Le cisaillement d'un élément fluide se produit dès lors qu'un contraste de vitesse existe entre les lignes de courant parallèles qui le composent.
- L'étirement pur de l'élément fluide intervient dans la direction transverse à la ligne de courant.

### 3.4.3 Tenseur de Cauchy-Green

Le tenseur de gradient de déformation  $\mathbf{F}$  caractérise complètement la transformation d'un matériau d'une configuration indéformée  $R_0$  vers une configuration déformée  $R$ , combinant potentiellement à la fois déformation et rotation. Dans notre cas, il est plus pratique de ne quantifier que la déformation pure, et donc de se départir des effets de rotation. Un tenseur souvent utilisé dans ce but est le tenseur de Cauchy-Green gauche, définit comme:

$$\mathbf{C} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T. \quad (3.14)$$

Ce tenseur mesure l'étirement subi par un matériau indépendamment d'une quelconque rotation. cela est dû au fait que le tenseur de gradient de déformation  $\mathbf{F}$  peut se décomposer, d'après le théorème de la décomposition polaire, en un produit de deux tenseurs de second ordre:

$$\mathbf{F} = \mathbf{Q}\mathbf{U} = \mathbf{V}\mathbf{Q}, \quad (3.15)$$

avec  $\mathbf{Q}$  un tenseur orthogonal (i.e.  $\mathbf{Q}^T = \mathbf{Q}^{-1}$ ) représentant une rotation et  $\mathbf{U}, \mathbf{V}$  des tenseurs symétriques définis positifs.  $\mathbf{U} \neq \mathbf{V}$  car l'ordre d'enchaînement des opérations compte. En insérant la décomposition  $\mathbf{F} = \mathbf{V}\mathbf{Q}$  dans l'équation 3.14, on a :

$$\mathbf{C} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T = (\mathbf{V}\mathbf{Q})(\mathbf{V}\mathbf{Q})^T = (\mathbf{V}\mathbf{Q})(\mathbf{Q}^T\mathbf{V}^T) = \mathbf{V}\mathbf{V}^T. \quad (3.16)$$

Ainsi, nous obtenons un tenseur réel symétrique défini positif, rendant compte uniquement de la déformation pure. L'intérêt de l'utilisation du tenseur de Cauchy-Green est

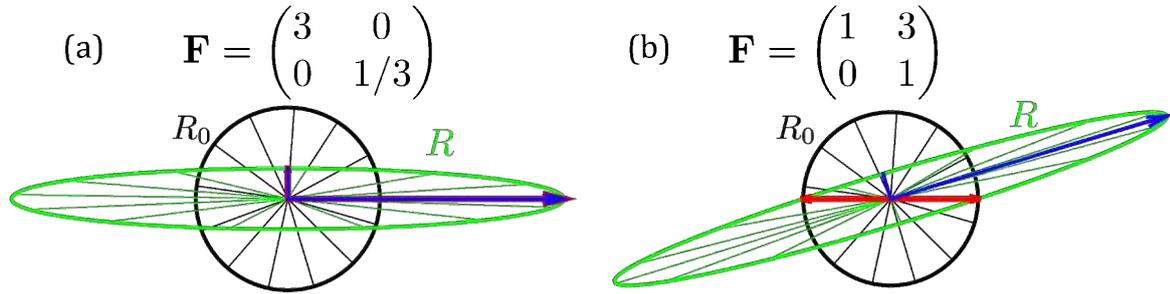


FIGURE 3.13 – Exemples de déformation homogènes: (a) Étirement pur. (b) Cisaillement simple. Configuration de référence  $R_0$  en noir. Configuration déformée  $R$  en vert. Les flèches rouges sont orientées selon les vecteurs propres de  $F$ . Leur longueur est fonction de la valeur propre associée. Leurs équivalents pour le tenseur de Cauchy  $C$  sont représentés par les flèches bleues.

clairement illustré à la figure 3.13, qui montrent deux exemples de déformation affectant un cercle. Pour ces deux exemples, l'aire est conservée après déformation, puisque  $\det [F(t)] = 1$ . Quelque soit la déformation homogène qui l'affecte, le cercle va se déformer en une ellipse. La plupart des vecteurs définissant les points du cercle vont pivoter après transformation, en plus de s'étirer. Cependant, pour toute ellipse, il y a deux directions perpendiculaires qui ne changent pas d'orientation, et ce bien que leurs lignes endurent elles aussi un étirement: ce sont les axes de l'ellipse, ou aussi, axes principaux d'étirements. Le calcul des vecteurs propres du tenseur de Cauchy-Green  $C$  permettent de les retrouver (cf. flèches bleues sur la figure 3.13). Les valeurs propres de  $C$  donnent le taux d'étirement et le taux de compression exercés sur ses deux vecteurs propres orthogonaux respectifs. En outre nous voyons que les vecteurs propres de  $F$  n'indiquent pas la direction de plus forte déformation, justement parce que  $F$  comprend une rotation dans cet exemple. Leurs valeurs propres associées sont localisées sur le cercle unitaire, ce qui démontre que leur calcul ne rend pas compte de l'étirement pur subi par le cercle. Par conséquent, pour estimer l'étirement global, dans ce cas et en général, il faut calculer les valeurs propres de  $C$ .

### 3.4.4 Evolution temporelle de $F(t)$ le long d'une trajectoire

L'évolution temporelle du tenseur de gradient de déformation le long d'une trajectoire lagrangienne  $\mathbf{x}(t)$  est régie par l'équation (e.g. Truesdell et Noll [1992]):

$$\frac{d\mathbf{F}(t)}{dt} = \boldsymbol{\epsilon}(t) \cdot \mathbf{F}(t), \quad \mathbf{F}(0) = \mathbf{I} \quad (3.17)$$

avec  $\boldsymbol{\epsilon}(t) = \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}(t))$  le tenseur de gradient de vitesse, et  $\mathbf{I}$  la matrice identité, prise comme condition initiale pour la résolution de l'équation différentielle. Nous résolvons cette équation en utilisant à nouveau la fonction Matlab ode45, pour obtenir la déformation cumu-

lée  $\mathbf{F}(t)$  le long de la trajectoire. Typiquement, l'élongation pure (i.e. déformation indépendante de la rotation) infinitésimale de l'élément fluide, cumulée le long de sa ligne de courant, est ensuite déduite du calcul du tenseur de Cauchy-green  $\mathbf{C}(t)$  comme la relation 3.14. L'exposant de Lyapunov est finalement estimé à partir de la valeur asymptotique du logarithme de la plus grande valeur propre  $\nu(t)$  du tenseur de Cauchy-Green  $\mathbf{C}(t)$  (cf. équation 1.56).

### 3.4.5 Erreur numérique sur la résolution de l'équation différentielle de variable $\mathbf{F}(t)$

La résolution de l'équation différentielle 3.17 est particulièrement sensible aux erreurs numériques, puisqu'elle intègre à la fois l'erreur sur la détermination des lignes de courant, et l'erreur sur la divergence du champ de vitesse. Cette erreur numérique est quantifiée par l'intermédiaire du déterminant de la déformation cumulée,  $\det[\mathbf{F}(t)]$ . Nous pouvons montrer que  $\det[\mathbf{F}(t)]$  évolue en fonction de la trace du tenseur de gradient de vitesse  $\boldsymbol{\epsilon}(t)$  le long d'une trajectoire  $\mathbf{x}(t)$  selon la relation:

$$\det[\mathbf{F}(t)] = e^{\int \text{tr}[\boldsymbol{\epsilon}(t)] dt} \quad (3.18)$$

Or,  $\text{tr}(\boldsymbol{\epsilon}) = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = \nabla \cdot \mathbf{v}$ , d'où:

$$\det[\mathbf{F}(t)] = e^{\int \nabla \cdot \mathbf{v}(t) dt} \quad (3.19)$$

Si  $\nabla \cdot \mathbf{v}(t) = 0$ ,  $\det[\mathbf{F}(t)] = 1$ . L'objectif est donc de respecter au maximum cette condition jusqu'à convergence de la plus grande valeur propre de  $\mathbf{C}$  vers l'exposant de Lyapunov. Dans les faits, deux obstacles principalement s'y sont opposés: premièrement, il s'est avéré que l'erreur numérique sur la résolution de l'équation différentielle 3.17 surpassait largement celle prévue par 3.19, avec  $\det[\mathbf{F}(t)] \gg 1$  au bout d'un trajet de quelques pores seulement. L'origine de cette erreur numérique reste pour l'heure indéterminée. La deuxième difficulté est le fait même que le tenseur de Cauchy intègre sans aucune distinction le cisaillement simple et l'étirement pur. Bien que ces deux types de déformation aient en apparence un impact semblable, en allongeant un élément fluide (cf. figure 3.13), leur dynamique n'est pas du tout la même. Dans un écoulement stationnaire, seul l'étirement pur permet d'atteindre une dynamique de déformation exponentielle. La dynamique du cisaillement est quant à elle sub-exponentielle. Bien que l'étirement pur, s'il augmente exponentiellement, doive indubitablement prendre le pas sur le cisaillement au bout d'un certain temps, la convergence vers une valeur asymptotique de la plus forte valeur propre de  $\mathbf{C}$  jusqu'à l'exposant de Lyapunov se trouve forcément ralentie par la superposition des deux types de déformation (augmentant d'autant le risque de voir croître l'erreur numérique). Nous avons dû utiliser une autre méthode permettant à la fois de limiter autant que possible la croissance de l'erreur numérique, et de réduire le temps de

convergence de l'exposant de Lyapunov.

### 3.4.6 Factorisation QR de $\mathbf{F}(t)$

Pour palier la première difficulté, nous avons opté pour l'utilisation de la décomposition QR, une méthode connue pour être plus robuste numériquement [Dieci *et al.*, 1997].  $\mathbf{F}$  est décomposé en un produit d'une matrice orthogonale  $\mathbf{Q}$  et d'une matrice triangulaire supérieure  $\mathbf{R}$  (matrice dont les composantes en dessous de la diagonale sont nulles),  $\mathbf{F} = \mathbf{QR}$ . La procédure est la suivante:

- l'équation différentielle 3.17  $\frac{d\mathbf{F}(t)}{dt} = \epsilon(t) \cdot \mathbf{F}(t)$ ,  $\mathbf{F}(0) = \mathbf{I}$ , est résolue sur un laps de temps court,  $t = [0, m]$ .
- La décomposition QR est appliquée au temps  $m$ , i.e.  $\mathbf{F}(m) = \mathbf{Q}(m)\mathbf{R}(m)$ .
- l'équation différentielle 3.17 est de nouveau résolue, mais sur le laps de temps  $t = [m, m + 1]$  et avec  $\mathbf{F}(m) = \mathbf{Q}(m)$  pris comme nouvelles conditions initiales.
- L'équation 3.17 est résolue sur l'intervalle de temps  $t = [m + 1, m + 2]$  en partant des conditions initiales  $\mathbf{F}(m + 1) = \mathbf{Q}(m + 1)$ , et ainsi de suite.

Nous avons finalement:

$$\mathbf{F}(m) = \mathbf{Q}(m) \cdot \mathbf{R}(m) \cdot \mathbf{R}(m - 1) \dots \cdot \mathbf{R}(1). \quad (3.20)$$

Puisque  $\det(\mathbf{AB}) = \det(\mathbf{A}) \det(\mathbf{B})$ , et  $\det(\mathbf{Q}) = 1$  le déterminant de  $\mathbf{F}(m)$  est égal à:

$$\det[\mathbf{F}(m)] = \det[\mathbf{R}(m)] \det[\mathbf{R}(m - 1)] \dots \det[\mathbf{R}(1)]. \quad (3.21)$$

Calculé sur la base de matrices triangulaires, l'erreur sur  $\det[\mathbf{F}(m)]$  est moindre que lorsque calculé par la résolution directe de l'équation 3.17. D'ailleurs, avec la décomposition QR,  $\det[\mathbf{F}(m)]$  évolue maintenant davantage selon la relation 3.19. Néanmoins, nous avons constaté dans certains cas que l'erreur numérique quantifiée par  $\det[\mathbf{F}(m)]$  à partir de la décomposition QR atteignait encore des proportions relativement importantes au bout d'un certain temps, suffisantes pour impacter la convergence de  $\frac{1}{2t} \ln(v(t))$  vers l'exposant de Lyapunov. Nous avons besoin d'une nouvelle méthode permettant de réduire le temps de convergence de l'exposant de Lyapunov, en distinguant l'étirement pur du cisaillement simple, qui ralentit inutilement le processus de convergence. Cette méthode est la transformation Protéenne. La décomposition QR ne sera utilisée dans la suite que comme outil de validation de la transformation Protéenne [Lester *et al.*, 2016a].

### 3.4.7 La transformation Protéenne comme méthode de distinction de l'étirement du cisaillement.

Nous avons vu dans la section 3.4.2 que les déformations homogènes cisaillement simple et étirement pur agissaient sur un élément fluide respectivement dans les directions parallèles et perpendiculaires à la ligne de courant. Les composantes du tenseur de gradient de vitesse  $\boldsymbol{\epsilon}(t)$  dans le système de coordonnées cartésien intègrent sans aucune distinction les deux types de déformation. Par suite, ceci est vrai aussi pour les composantes de  $\mathbf{F}(t)$  calculé selon l'équation 3.17. Un moyen naturel de distinguer étirement pur et cisaillement simple est alors de calculer  $\boldsymbol{\epsilon}(t)$  et  $\mathbf{F}(t)$  dans un nouveau système de coordonnées, dit 'Protéen', avec l'un des axes réorienté en permanence le long d'une ligne de courant, de manière à resté tangent à cette dernière. Avec cette transformation, les tenseurs  $\boldsymbol{\epsilon}(t)$  et  $\mathbf{F}(t)$  sont rendus triangulaires supérieurs, avec leurs composantes diagonales représentatives exclusivement de l'étirement pur subi par l'élément fluide dans les différentes directions orthogonales, tandis que les composantes hors diagonales reflètent les cisaillements subis dans les différentes directions. Cette transformation non seulement simplifie considérablement la résolution de l'équation différentielle 3.17 en reliant analytiquement les composantes de  $\mathbf{F}(t)$  à celles de  $\boldsymbol{\epsilon}(t)$ , mais aussi rend naturellement compte des contraintes topologiques imposées par la cinétique de l'écoulement, en établissant un lien direct entre structure eulérienne du champ de vitesse et déformation lagrangienne [Lester *et al.*, 2016a]. Le principe et l'intérêt de cette méthode sont illustrés par les trois exemples suivants, de complexité croissante:

#### 3.4.7.1 Application de la transformation Protéenne au cas de l'écoulement autour d'un cylindre

Nous avons vu que cet écoulement est assimilable à un écoulement 2D autour d'un disque. Pour un écoulement 2D, la méthode de projection sur une ligne de courant consiste en une translation et une rotation du système de coordonnées cartésien. Pratiquement, le système de coordonnées cartésien  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$  est réorienté en le système de coordonnées protéen  $(\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2)$ , de manière à ce que  $\mathbf{e}'_1$  s'aligne avec le vecteur vitesse lagrangienne  $\mathbf{v}$  qui s'écrit  $\mathbf{v} = (v_1, v_2)$  dans la base cartésienne. Dans le système protéen,  $\mathbf{v}'$  s'écrit alors  $\mathbf{v}' = (v, 0)$ . Le tenseur de gradient de vitesse  $\boldsymbol{\epsilon}'(t)$  dans ce nouveau système de coordonnées protéen s'écrit:

$$\boldsymbol{\epsilon}'(t) = \mathbf{Q}^T(t) \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t) \cdot \mathbf{Q}(t) + \mathbf{A}(t), \quad (3.22)$$

avec  $\mathbf{A} = \dot{\mathbf{Q}}(t) \cdot \mathbf{Q}(t)$  le terme contribuant au déplacement du système de coordonnées protéen, et  $\mathbf{Q}$  la matrice de réorientation (matrice orthogonale). Dans ce nouveau système de coordonnées,  $\boldsymbol{\epsilon}'(t)$  devient triangulaire supérieur:

$$\boldsymbol{\epsilon}'(t) = \begin{pmatrix} \epsilon'_{11} & \epsilon'_{12} \\ 0 & \epsilon'_{22} \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

Le tenseur de gradient de déformation dans ce nouveau système de coordonnées  $\mathbf{F}'$  s'écrit:

$$\mathbf{F}'(t) = \mathbf{Q}^T(t) \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{Q}(0) + \mathbf{A}(t), \quad (3.24)$$

Son taux de variation est:

$$\frac{d\mathbf{F}'(t)}{dt} = \boldsymbol{\epsilon}'(t) \cdot \mathbf{F}'(t) \quad (3.25)$$

Le système de coordonnées protéen facilite la résolution de l'équation différentielle 3.25. Dans ce cas, le tenseur  $\mathbf{F}'(t)$  est aussi triangulaire supérieur, et ses composantes sont données simplement par:

$$F'_{21}(t) = 0 \quad (3.26)$$

$$F'_{ii}(t) = \exp\left(\int_0^t \epsilon'_{ii}(t') dt'\right) \quad (3.27)$$

$$F'_{12}(t) = v(t) \int_0^t \frac{\epsilon'_{12}(t') F'_{22}(t')}{v(t')} dt' \quad (3.28)$$

Qui plus est, la composante de déformation le long de la trajectoire  $F'_{11}(t)$  se simplifie en:

$$F'_{11}(t) = \frac{v(t)}{v(0)}, \quad (3.29)$$

et, pour un écoulement incompressible, nous avons  $\epsilon'_{22} = -\epsilon'_{11}$ , ce qui entraîne:

$$F'_{22}(t) = \frac{v(0)}{v(t)}. \quad (3.30)$$

Ces relations reflètent les contraintes topologique imposées par le théorème de Poincaré-Bendixson aux écoulements 2D stationnaires, d'après lequel les lignes de courant ne peuvent se croiser. Il s'ensuit que  $\epsilon'_{11}$  et  $\epsilon'_{22}$  doivent converger vers 0 aux temps longs, et que, par conséquent, la croissance de  $F'_{11}$  et  $F'_{22}$  ne peut être que finie. De fait, dans un écoulement incompressible,  $F'_{11}$  ne peut que fluctuer autour de la vitesse moyenne, tandis que  $F'_{22}$  compense exactement  $F'_{11}$ . La seule source de déformation nette ne peut provenir que de la composante  $F'_{12}(t)$  associée au cisaillement.

Nous appliquons la transformation protéenne au cas de l'écoulement autour d'un cylindre (cf. figure 3.12), en résolvant l'équation différentielle 3.25 le long d'une ligne de courant, que nous comparons aux résultats associés au tenseur de gradient de déformation cartésien  $\mathbf{F}(t)$  (l'erreur sur  $\mathbf{F}$  restant bien sûr minime pour cet écoulement analytique simple). La trajectoire sur laquelle est effectuée le calcul de déformation est démarrée en un point  $\mathbf{x}_0$  en amont du disque, et arrêtée en un point qui est l'image du point  $\mathbf{x}_0$ , par rapport à la symétrie de réflexion transverse à l'écoulement et passant par le centre du disque. Les principaux résultats sont visibles à la figure 3.14.

La figure 3.14.a révèle que l'erreur numérique sur le calcul de  $\mathbf{F}(t)$  et  $\mathbf{F}'(t)$ , estimée par la valeur de leur déterminant (qui doit rester égal à 1 pour un écoulement incompressible) reste très faible, aussi bien pour  $\mathbf{F}(t)$  que pour  $\mathbf{F}'(t)$ , et de fait valide les résultats suivants.

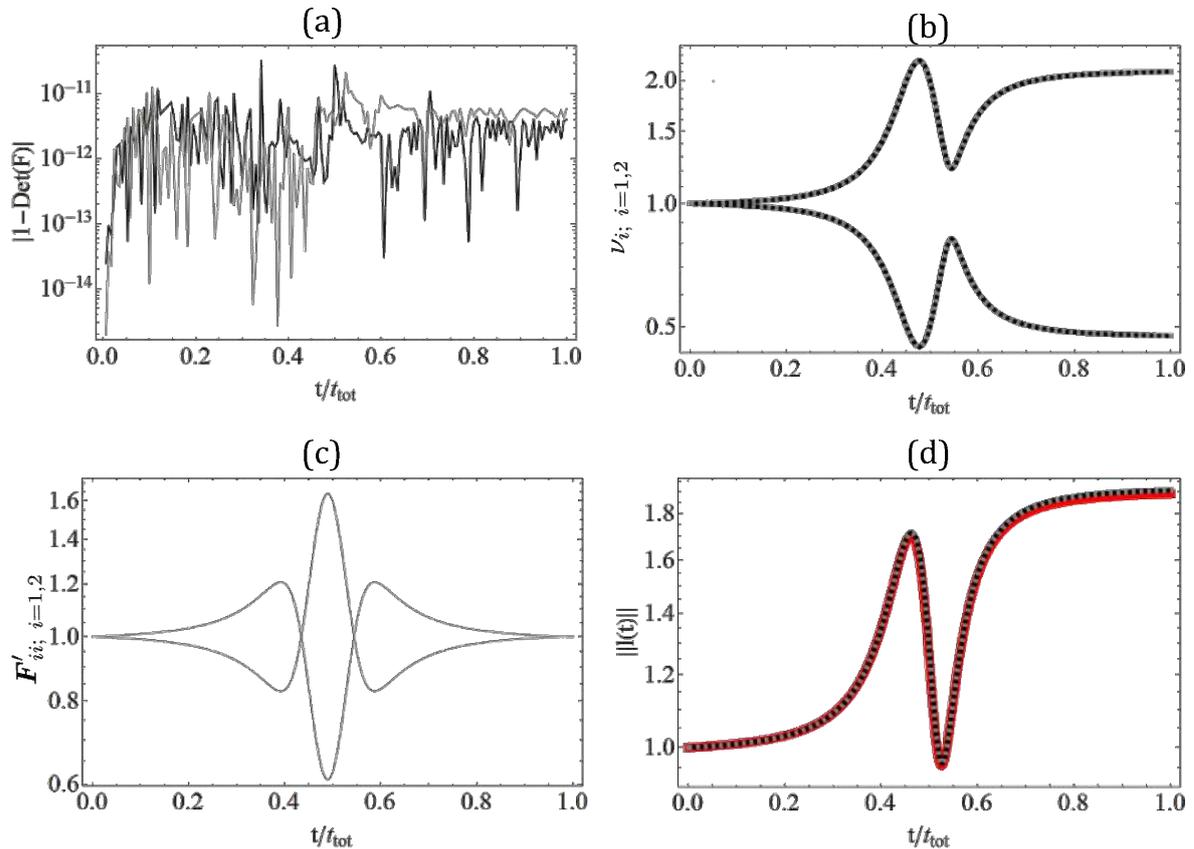


FIGURE 3.14 – Pour l'ensemble de cette figure, les courbes noires sont associées au tenseur de gradient de déformation cartésien  $\mathbf{F}(t)$ . Les courbes grises correspondent au tenseur de gradient de déformation protéen  $\mathbf{F}'(t)$ . (a) Erreur sur le déterminant de  $\mathbf{F}(t)$  (en noir), et  $\mathbf{F}'(t)$  (en gris), le long d'une ligne de courant de l'écoulement autour d'un cylindre. (b) Evolution temporelle de la racine carré des valeurs propres  $\nu_i$  du tenseur de Cauchy-Green calculé le long de cette même ligne d'écoulement, soit à partir de  $\mathbf{F}(t)$  (en noir), soit à partir de  $\mathbf{F}'(t)$  (pointillés gris). (c) Evolution temporelle des valeurs propres de  $\mathbf{F}'(t)$ , qui sont aussi ses composantes diagonales  $F'_{ii}$ . Evolution temporelle de la longueur relative d'une ligne matérielle infinitésimale à proximité d'une ligne de courant, estimé soit à partir du suivi de deux particules et de la mesure de leur distance de séparation (en rouge), soit depuis  $\mathbf{l}(t) = \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{l}(0)$  (en noir), soit depuis  $\mathbf{l}(t) = \mathbf{F}'(t) \cdot \mathbf{l}(0)$  (pointillés gris).

La figure 3.14.b présente les deux valeurs propres  $v_i$  du tenseur de Cauchy-Green  $\mathbf{C}(t)$ , pour chacun des deux tenseurs de gradient de déformation, cartésien et protéen. Les courbes pour chaque valeur propre se superposent parfaitement, ce qui était le résultat attendu puisque le tenseur de Cauchy est une matrice dite 'objective', c'est à dire qu'elle est invariante par changement de système de coordonnées. Ces valeurs propres représentent la longueur des directions principales de déformation (mais aussi les axes principaux des ellipses que forment les gouttes de traceur de la figure 3.12.b). Tout comme les gouttes de traceur révèlent une déformation nette en ne revenant pas à leur dimension initiale, la plus grande valeur propre de la figure 3.14.b indique une déformation nette en ne revenant pas à 1.

La figure 3.14.c expose les composantes diagonales/valeurs propres de  $\mathbf{F}'(t)$ , qui, contrairement aux valeurs propres de  $\mathbf{C}(t)$  de la figure 3.14.b, ont des valeurs partant et aboutissant toutes deux à 1, et sont symétrique par rapport à  $t/t_{tot} = 0.5$ . Ces résultats confirment que le cisaillement n'est nullement considéré par les composantes diagonales de  $\mathbf{F}'(t)$ . Les composantes diagonales  $F'_{11}(t)$  et  $F'_{22}(t)$  suivent bien les évolutions décrétées par les relations 3.29 et 3.30, respectivement. Que l'écoulement soit 2D ou 3D,  $F'_{11}(t)$  dépendra toujours uniquement des fluctuations des vitesses le long de la trajectoire.  $F'_{22}(t)$  quantifie la distance entre les lignes de courant de la figure 3.12.a dans la direction localement perpendiculaire à l'écoulement, indépendamment du temps que met une particule à parcourir sa ligne de courant. Dans un écoulement 3D chaotique, c'est la composante diagonale de  $\mathbf{F}'(t)$  et transverse à l'écoulement qui est susceptible d'augmenter exponentiellement.

La figure 3.14.d est une dernière validation du calcul de  $\mathbf{F}'(t)$ , en retrouvant l'évolution de la longueur d'une ligne matérielle infinitésimale de fluide par la relation  $\mathbf{l}(t) = \mathbf{F}'(t) \cdot \mathbf{l}(0)$ . De plus, l'allure de la courbe similaire à l'évolution de la plus grande valeur propre  $v_i$  de la figure 3.14.b est une preuve supplémentaire de la responsabilité du terme de cisaillement  $F'_{12}(t)$  dans la déformation nette vécue par les éléments fluides dans cet écoulement.

A noter que, pour un écoulement 2D, la méthode de projection sur ligne de courant exposée dans cette section est directement équivalente à la décomposition QR. Toutefois cela n'est pas le cas des écoulements 3D.

### 3.4.7.2 Application de la transformation Protéenne au cas de l'écoulement 3D autour d'une sphère

La transformation Protéenne pour les écoulements 3D est plus complexe. En effet, si le vecteur  $\mathbf{e}'_1$  de la base protéenne est toujours aligné avec le vecteur de vitesse  $\mathbf{v}$  le long de la trajectoire tel que  $\mathbf{v}' = (v, 0, 0)$ , le degré de liberté supplémentaire induit la possibilité d'une rotation arbitraire autour du vecteur  $\mathbf{e}'_1$ . Pour obtenir à nouveau un tenseur de gradient de déformation triangulaire supérieur, indispensable pour distinguer le cisaillement simple et l'étirement pur, il est nécessaire de résoudre une équation différentielle supplémentaire pour déterminer l'angle  $\alpha(t)$  de rotation autour de l'axe  $\mathbf{e}'_1$  pour lequel  $\boldsymbol{\epsilon}'(t)$  est bien trian-

gulaire supérieur (la description complète de cette équation différentielle est disponible dans l'article de Lester *et al.* [2016a]). Une fois que  $\epsilon'(t)$  est bien de forme triangulaire supérieure, nous pouvons écrire les relations analytiques explicites entre les composantes de  $\epsilon'(t)$  et celles de  $F'(t)$ . Ainsi, les composantes diagonales de  $F'(t)$  s'écrivent de la même manière que pour un écoulement 2D:

$$F'_{ii}(t) = \exp\left(\int_0^t \epsilon'_{ii}(t') dt'\right), \quad i = (1, 2, 3), \quad (3.31)$$

où  $F'_{11}(t)$  se simplifie en  $F'_{11}(t) = v(t)/v(0)$ . Considérons maintenant le calcul de la défor-

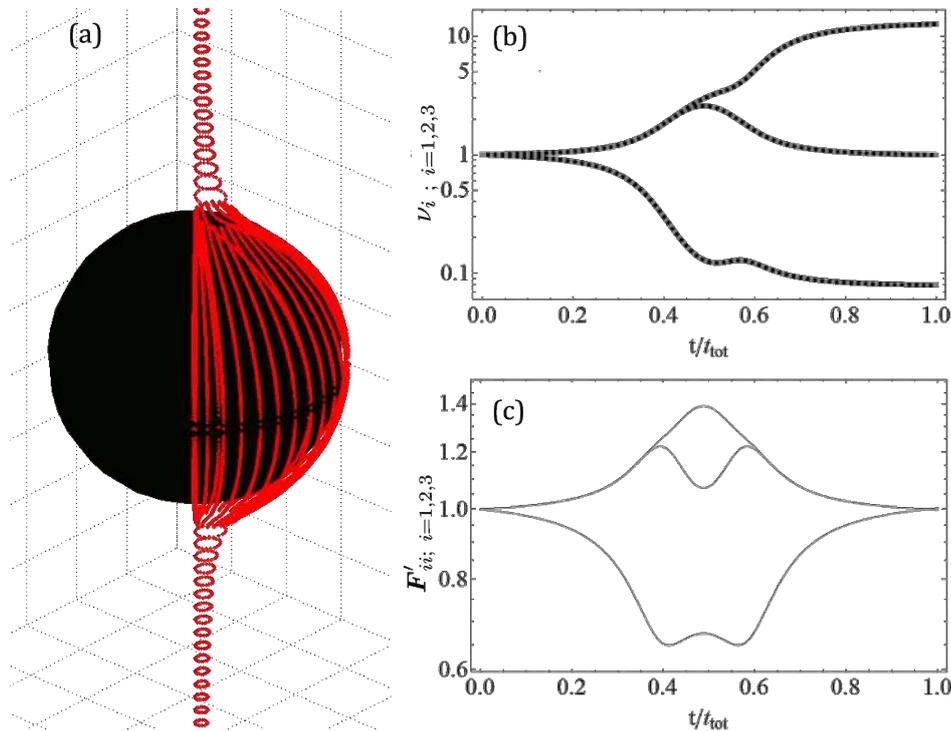


FIGURE 3.15 – (a) Multiples coupes transverses de trajectoires issues de positions  $\mathbf{x}_0$  arrangées initialement sur un cercle perpendiculaire à l'écoulement autour d'une sphère. (b) Evolution temporelle des valeurs propres du tenseur de Cauchy-Green calculé soit à partir de  $F(t)$  (en noir), soit à partir de  $F'(t)$  (pointillés gris), le long d'une ligne de courant. (c) Evolution temporelle des valeurs propres de  $F'(t)$ .

mation le long d'une ligne de courant dans l'écoulement autour d'une sphère. D'après la figure 3.15.a, il est possible d'évaluer qualitativement la déformation transverse à l'écoulement, en observant la façon dont des trajectoires partant de positions initiales  $\mathbf{x}_0$  initialement arrangées sur un cercle s'écartent les unes des autres, indépendamment des vitesses des particules sur les lignes de courant. Nous pouvons voir que, comme attendu, la déformation nette est nulle, car le cercle de particules reprend progressivement sa dimension initiale, après avoir été temporairement étiré à la surface de la sphère. Ici aussi, les valeurs propres  $v_i$  du tenseur de Cauchy-Green  $C(t)$  (cf. 3.15.b), en intégrant les termes de cisaillement, ne permettent pas de rendre compte de la déformation transverse effective nulle. Par contre, ici aussi les valeurs propres  $v_i$  issues des deux tenseurs de gradient

de déformation  $\mathbf{F}(t)$  et  $\mathbf{F}'(t)$  se superposent parfaitement, ce qui constitue une première validation du calcul de  $\mathbf{F}'(t)$ .

Les valeurs propres de  $\mathbf{F}'(t)$  présentées à la figure 3.15.c en revanche rendent compte d'une déformation transverse nulle, en passant de part et d'autre de la sphère, avec les composantes diagonales  $F'_{ii}$ ,  $i = 1, 2, 3$  revenant toutes à leur valeur initiale.

### 3.4.7.3 Application de la transformation Protéenne au cas de l'écoulement chaotique ABC

Appliquons maintenant la méthode de transformation protéenne au cas de l'écoulement ABC, un écoulement 3D chaotique déjà abordé à la section 3.2. Nous calculons au préalable une ligne de courant dans une région chaotique de l'écoulement, puis calculons comme précédemment  $\mathbf{F}(t)$  et  $\mathbf{F}'(t)$  le long de cette trajectoire. A ceci près que  $\mathbf{F}(t)$  est maintenant décomposé par la factorisation QR selon l'équation 3.20, d'après la procédure détaillée dans la section 3.4.6, afin de limiter l'erreur numérique. L'erreur numérique sur le déterminant des deux tenseurs de gradient de déformation, cartésien et protéen, reste faible, comme montré par la figure 3.16.a. La figure 3.16.b. révèle l'évolution exponentielle croissante d'une des trois valeurs propres des tenseurs  $\mathbf{F}(t)$  (estimé à partir du produit des matrices  $\mathbf{R}$ ) et  $\mathbf{F}'(t)$ , compensée par une autre valeur propre décroissant exponentiellement ( $F'_{11}(t) = \nu(t)/\nu(0)$  restant globalement constant). En effet, pour un écoulement chaotique, et dans le système de coordonnées protéen, il est attendu que la plus grande valeur propre  $F'_{22}(t)$  augmente exponentiellement, i.e.  $F'_{22}(t) \sim \lambda t$ , avec un exposant de Lyapunov positif  $\lambda > 0$ , défini à partir de l'équation 3.31 comme:

$$\lambda(t) = \frac{1}{t} \int_0^t \epsilon'_{22}(t') dt', \quad (3.32)$$

à comparer à l'exposant de Lyapunov  $\mu$  typiquement défini à partir des valeurs propres du tenseur de Cauchy:

$$\mu(t) = \frac{1}{2t} \ln \nu(t) \quad (3.33)$$

Pour un temps suffisamment long, les deux exposants tendent vers une valeur asymptotique équivalente:

$$\mu_\infty = \lambda, \quad (3.34)$$

avec  $\mu_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} \mu(t)$  et  $\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \lambda(t)$ . A première vue, les valeurs propres des deux tenseurs de gradient de déformation semblent très proches, ce qui indiquerait une vitesse de convergence vers une valeur asymptotique de l'exposant de Lyapunov identique entre  $\mu(t)$  et  $\lambda(t)$ . Bien que ce soit difficile à percevoir sur ce graphe, les deux courbes grise ( $F'_{ii}(t)$ ) et noire ( $F_{ii}(t)$ ) diffèrent significativement aux temps courts, où l'impact du cisaillement est encore relativement important par rapport à l'étirement pur. La différence de dynamique de convergence est bien mieux perçue sur la figure 3.16.c, qui montre l'évolution de la moyenne sur 100 trajectoires des exposants  $\lambda(t)$  (courbe grise pointillée)

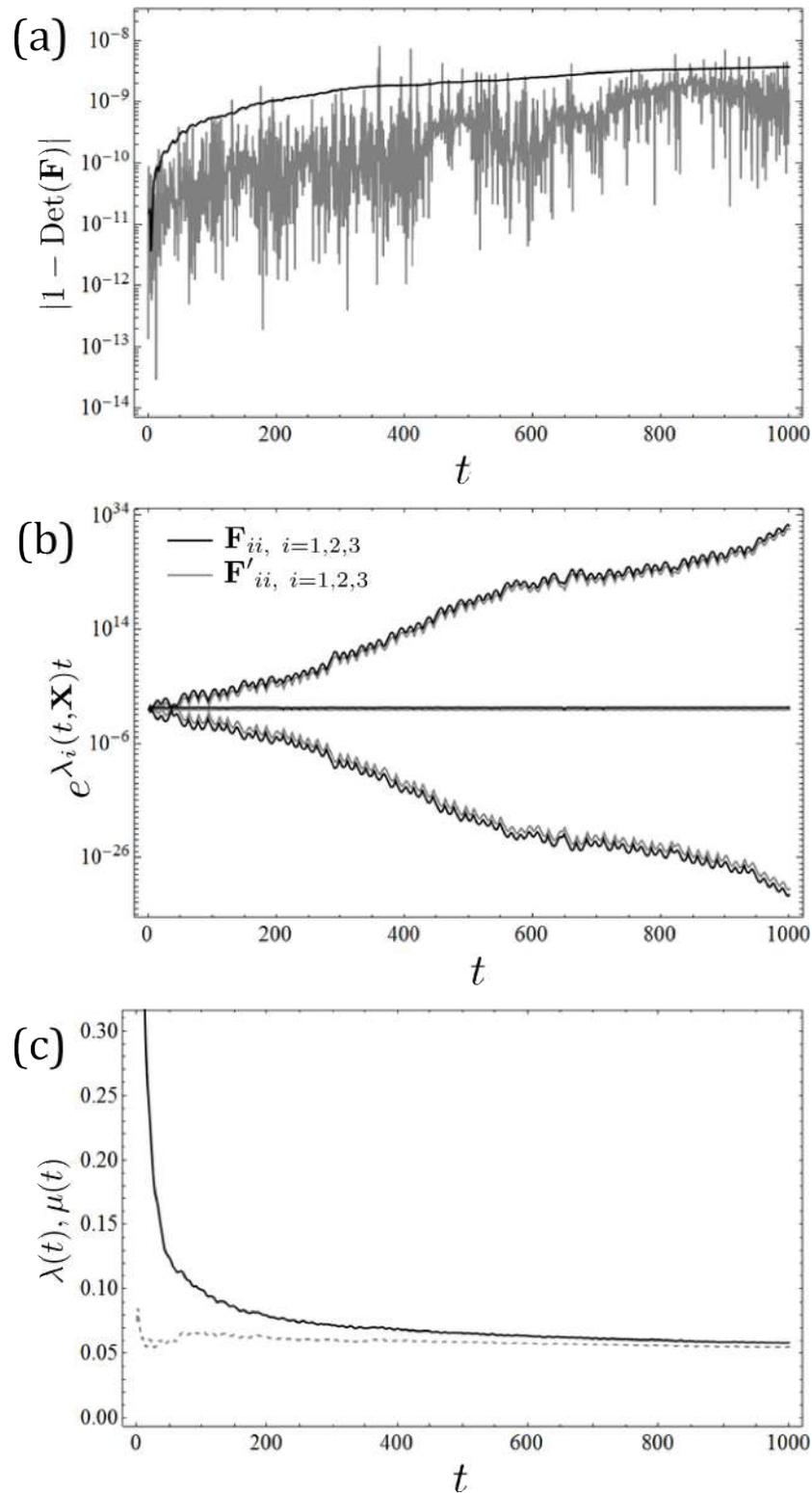


FIGURE 3.16 – (a) Erreur sur le déterminant de  $\mathbf{F}(t)$  (en noir), et  $\mathbf{F}'(t)$  (en gris), le long d'une ligne de courant dans l'écoulement ABC. (b) Evolution temporelle des valeurs propres de  $\mathbf{F}(t)$  (en noir), et de  $\mathbf{F}'(t)$  (pointillés gris), le long de cette même ligne de courant. (c) Convergence de  $\mu(t)$  (en noir), cf. équation 3.33, et de  $\lambda(t)$  (en gris), cf. équation 3.32, avec  $\mu(t)$  et  $\lambda(t)$  moyennés sur 100 trajectoires.

et  $\mu(t)$  (courbe noire). Nous constatons que la transformation protéenne offre une bien meilleure convergence que la méthode classique passant par le calcul du tenseur de Cauchy, qui ne fait pas de distinction entre cisaillement simple et étirement pur. Avec cette méthode, il est donc possible de raccourcir significativement le temps de calcul, et par suite, l'erreur numérique, pour le calcul de déformation dans nos écoulements numériques au sein de milieu poreux ordonnés.

### 3.4.7.4 Utilisation de la transformation Protéenne pour nos écoulements numériques.

Nous utilisons donc la méthode de transformation protéenne pour le calcul de l'exposant de Lyapunov  $\lambda$ , à partir de la relation 3.32 le long d'une trajectoire, qui est advectée sur une distance de 70 diamètres de grains environ. L'opération est reproduite sur 100 lignes de courant advectées à partir de positions initiales  $\mathbf{x}_0$  différentes, et en s'assurant au préalable que ces trajectoires appartiennent bien à une même région chaotique de la section de Poincaré correspondante. L'erreur numérique quantifiée par  $\det(\mathbf{F}'(t))$  reste généralement en deçà de 1%. Les trajectoires dont la valeur de  $\det(\mathbf{F}'(t))$  dépasse 1% sont éliminées (environ 4/100 trajectoires). En nous servant de la propriété d'ergodicité des systèmes chaotiques, nous moyennons  $\lambda(t)$  qui est calculé sur chacune des 100 trajectoires (moins les quelques trajectoires éliminées par filtrage des valeurs hautes de  $\det(\mathbf{F}'(t))$ ), afin d'accélérer la convergence vers la valeur asymptotique  $\lambda$ . Nous avons constaté que cette procédure garantissait systématiquement la convergence de  $\lambda(t)$  vers une valeur asymptotique  $\lambda$ , qu'elle que soit l'orientation d'écoulement (la convergence de l'exposant de Lyapunov étant plus lente pour les faibles exposants). Un exemple de

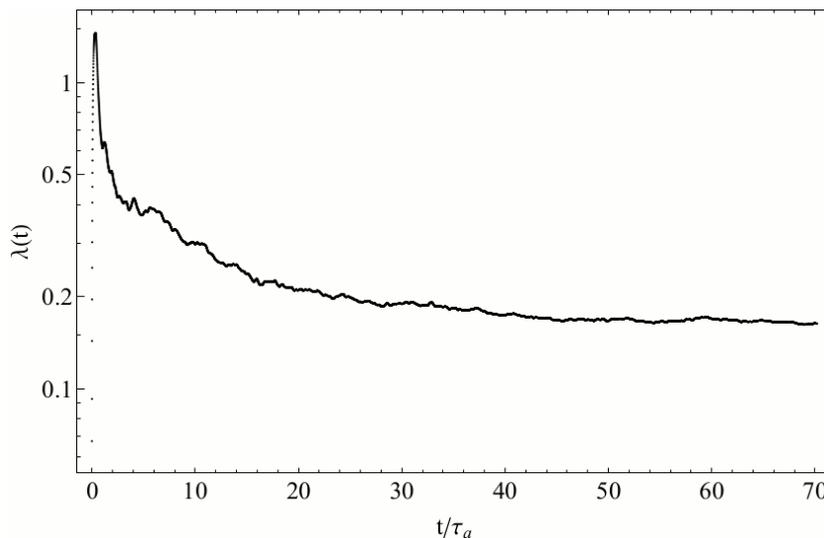


FIGURE 3.17 – Convergence de  $\lambda(t)$  vers une valeur asymptotique, moyenné sur 100 trajectoires, chacune parcourant environ 70 diamètres de sphères, dans un écoulement dirigé selon  $(\theta_f, \phi_f) = (22.5^\circ, 4.5^\circ)$ . Le temps advectif  $\tau_a$  est le temps que met en moyenne une particule à parcourir une distance équivalente à un diamètre de sphère.

convergence de  $\lambda(t)$  pour l'écoulement correspondant à la section de Poincaré de la fi-

gure 3.9.b. est visible à la figure 3.17, avec une valeur asymptotique  $\lambda \approx 0.16$ . Ce qui signifie qu'en moyenne, un élément fluide parcourant une distance équivalente à 70 diamètres de sphères subira un étirement égal à  $\exp(0.16 \times 70) \approx 70000$  fois sa taille initiale. Ce résultat constitue déjà une première preuve de la nature chaotique de l'advection à travers un réseau cristallin, au moins pour cette orientation moyenne de l'écoulement.

## 3.5 Mécanismes cinématiques à l'origine de l'advection chaotique

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la diversité des valeurs de l'exposant de Lyapunov en fonction de l'orientation de l'écoulement sera comprise grâce à l'analyse des intersections hétéroclines entre variétés 2D stables et instables, qui selon [Lester et al. \[2013\]](#) doivent exister dans l'écoulement à l'échelle du pore. Les variétés 2D correspondent ici aux surfaces de séparation émergeant de parois solides depuis des lignes du champ de contrainte cisailante aux parois (ou champ de friction aux parois) à valeurs nulles, elles mêmes issues de points de séparation  $\mathbf{x}_p$  (cf. figure du chapitre introductif 1.25). Ces lignes particulières sont appelées 'lignes de séparation' [[Surana et al., 2006](#)]. Cette section est consacrée à la détection de ces structures dynamiques particulières dans le champ de friction à la surface des sphères dans les mailles cristallines SC et BCC, et cela en fonction de l'orientation moyenne de l'écoulement. Puis nous mettrons en évidence visuellement les variétés 2D stables et instables dans l'écoulement 3D, et leurs éventuelles intersections.

### 3.5.1 Champ de contrainte cisailante aux parois et lignes de séparation

Précisons tout d'abord que nous ne considérons que les surfaces de séparation issues des points de stagnation situées sur les parois  $\partial\mathcal{D}$ . Bien que des points de stagnation peuvent potentiellement apparaître à l'intérieur même du domaine de fluide  $\mathcal{D}$  en présence de tourbillons de Moffat, ces derniers sont rares pour ce type d'écoulement, et n'ont donc que très peu d'effets. La présence de tourbillons de Moffat dans l'écoulement est plus probable lorsque l'orientation moyenne de l'écoulement est dirigée sur un alignement de sphères [[Davis et Neill, 1976](#)], i.e. perpendiculaire à un plan de symétrie, mais les écoulements symétriques n'ont ici que peu d'intérêt. Dès lors, toute l'information utile pour la prédiction des variétés 2D est contenue dans le champ de friction aux parois. Une autre conséquence importante de l'improbabilité de la formation de boucle de recirculation est que les connexions - et intersections - homoclines entre variétés stable et instable sont tout aussi improbables dans cet écoulement.

Nous définissons le champ de friction  $\mathbf{u} = \mathbf{u}(x_1, x_2, x_3)$  sur la surface solide  $\partial\mathcal{D}$  à partir

du champ de vitesse  $\mathbf{v}$  comme:

$$\mathbf{u} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_3}, \quad (3.35)$$

où  $x_3$  est la coordonnée normale à la surface, et  $x_1, x_2$  sont les coordonnées spatiales tangentes à la surface. Le champ de friction aux parois est obtenu par le produit du tenseur des contraintes visqueuses (qui n'est autre que le produit de la viscosité dynamique  $\mu$  - un scalaire - avec le tenseur de gradient de vitesse  $\nabla \mathbf{v}$ ) à la surface de la sphère avec sa normale  $\mathbf{n}$ :

$$\mathbf{u} = \mu \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}. \quad (3.36)$$

L'équation 3.35 représente physiquement le frottement (contrainte tangentielle) qu'exerce l'écoulement sur la surface de la sphère en chaque point. Les points critiques  $\mathbf{x}_p$  de ce champ de friction sont définis par  $\mathbf{u}(\mathbf{x}_p) = \mathbf{0}$ . En ces points de frottement nul, l'écoulement est purement normal à la surface, ce qui signifie que les particules fluides quittent ou rejoignent la surface en ces endroits précis. L'étirement local en ces points est caractérisé par le tenseur du champ de friction ('skin friction tensor'):

$$\mathbf{A} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} \Big|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_p}, \quad (3.37)$$

dont les valeurs propres sont  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$ .  $\eta_3$  est la valeur propre correspondant au vecteur propre normal à la surface solide, tandis que  $\eta_1$ , et  $\eta_2$  correspondent aux vecteurs propres tangents à cette surface. Du fait que  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ , ils satisfont la relation  $\nabla \cdot \mathbf{u} = \eta_1 + \eta_2 = -2\eta_3$ . Si  $n_1, n_2$  sont tous les deux négatifs,  $\mathbf{x}_p$  est un point noeud puit, avec un profil de réat-

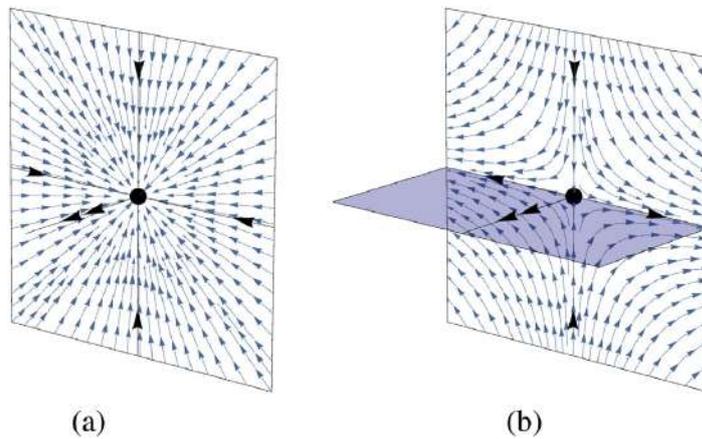


FIGURE 3.18 – Schémas du champ de contrainte cisailante (flèches bleues) et variétés 1D (flèches noires) et 2D (plan bleu) au voisinage d'un point de séparation (point noir) de type (a) point noeud et (b) point selle. Tiré de [Lester et al. \[2016b\]](#)

tachement associé (variété 1D stable) normal à la surface (cf. figure 3.18(a)). Au contraire dans le cas où  $n_1$  et  $n_2$  sont tous les deux positifs,  $\mathbf{x}_p$  est un point noeud source avec un profil de séparation (variété 1D instable) normal à la surface. Cette figure est obtenue en inversant simplement la direction des flèches de la figure 3.18(a). Inversement, si  $\eta_1$  et  $\eta_2$  sont de signes différents,  $\mathbf{x}_p$  est un point selle avec un vecteur propre attracteur et un

vecteur propre repousseur, tous deux tangents à la surface solide. Les points selles sont les points de départ des lignes de séparation d'où émergent les variétés 2D normales à la surface solide.  $\eta_3$  quantifie alors le taux de réattachement/séparation des variétés 2D associées stable/instable. D'après [Surana et al. \[2006\]](#), les lignes de séparation aboutissent soit à un point noeud, soit à une spirale, soit à un cycle limite dans le champ de friction (une quatrième possibilité de ligne de séparation est un unique cycle limite, sans point selle). Tous ces points critiques et cycles limites doivent être non-dégénérés, i.e. qu'ils attirent ou repoussent les trajectoires du champ de friction exponentiellement. Cela implique que le tenseur du champ de friction 3.35 soit non nul en ces points. Nous faisons aussi la distinction entre les lignes de séparation dégénérées et non-dégénérées: en tout point d'une ligne non-dégénérée, nous avons  $\nabla_{\perp} \cdot \mathbf{u} \neq 0$ . Ce sont les seules trajectoires du champ de friction réellement capables de produire des surfaces de séparation. Les lignes critiques dégénérées sont dénotées 'lignes pseudo-critiques'. Si l'on se réfère à [Lester et al. \[2013\]](#), et au théorème de Poincaré-Hopf, les milieux poreux doivent contenir des points critiques de type selle, dont découlent les lignes critiques non-dégénérées et surfaces de séparation.

Une première constatation de l'existence des variétés 2D a été réalisée au préalable pour un écoulement à travers un arrangement aléatoire de grains sphériques. La figure

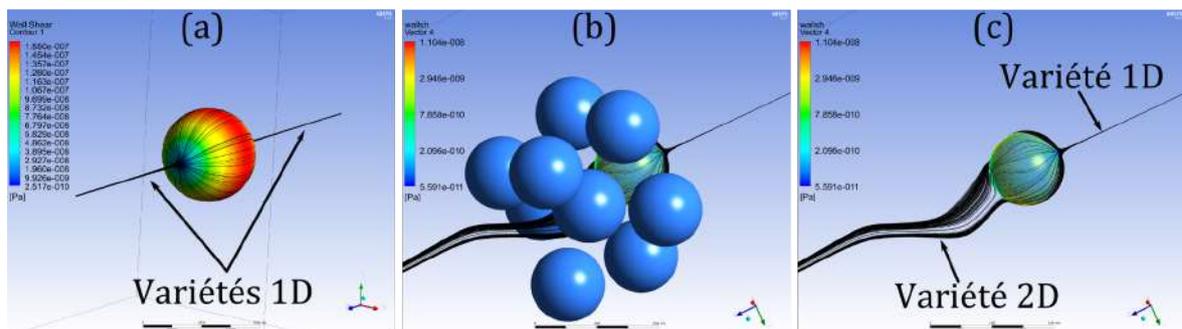


FIGURE 3.19 – (a) Écoulement autour d'une sphère unique, avec affiché le champ de contrainte cisailante à sa surface, ainsi que les variétés 1D qui émergent des points critiques  $\mathbf{x}_p$  de type point noeud. (b) Écoulement imposé dans l'espace entre grains sphériques arrangés aléatoirement. Les variétés stables et instables arrimées à une sphère sont aussi représentées. (c) Même cas que (b) mais avec les sphères adjacentes retirées pour une meilleure visualisation. Le calcul des champs de vitesse, champs de contrainte cisailante aux parois et trajectoires de particules pour les trois cas (a), (b) et (c) ont été réalisés via le logiciel Ansys CFX. L'observation des variétés instable et stable est permise par l'advection de particules placées initialement à la surface de la sphère dans les champs de vitesse positif ( $t \rightarrow +\infty$ ) et négatif ( $t \rightarrow -\infty$ ), respectivement.

3.19 montre l'impact de la présence additionnelle de plusieurs grains (figures 3.19.b et 3.19.c) qui contraignent l'écoulement à produire des surfaces de séparation, par contraste avec l'écoulement simple autour d'une sphère unique (figure 3.19.a). Le théorème de la boule chevelue (dont le théorème de Poincaré-Hopf est la généralisation) stipule simplement qu'il ne peut y avoir de champ vectoriel lisse à la surface d'une sphère unique sans point source ou point puit (tous les deux de type points noeuds). De plus, en vertu du

théorème de Poincaré-Hopf (cf. équation 1.9), le champ de contrainte cisailante à la surface de la sphère unique doit posséder deux points noeuds, étant donné que son genre topologique est nul  $g = 0$ . Chaque point noeud génère une variété 1D normale à la surface de la sphère (cf. figure 3.18.a). Il est évident que les variétés 1D ne peuvent avoir de réelles incidences sur l'écoulement global. Il en va tout autre des variétés 2D qui compartimentent l'écoulement en agissant comme des surfaces à flux transverse minimal [MacKay, 1994]. La figure 3.19 montre justement que l'ajout de sphères dans l'écoulement autour de la sphère initiale suffit à produire une surface de séparation provenant très probablement d'un point selle, conformément au théorème de Poincaré-Hopf.

Afin de détecter les surfaces de séparation dans les mailles primitives SC et BCC, nous calculons le champ de contrainte cisailante à la surface des sphères. Un exemple de

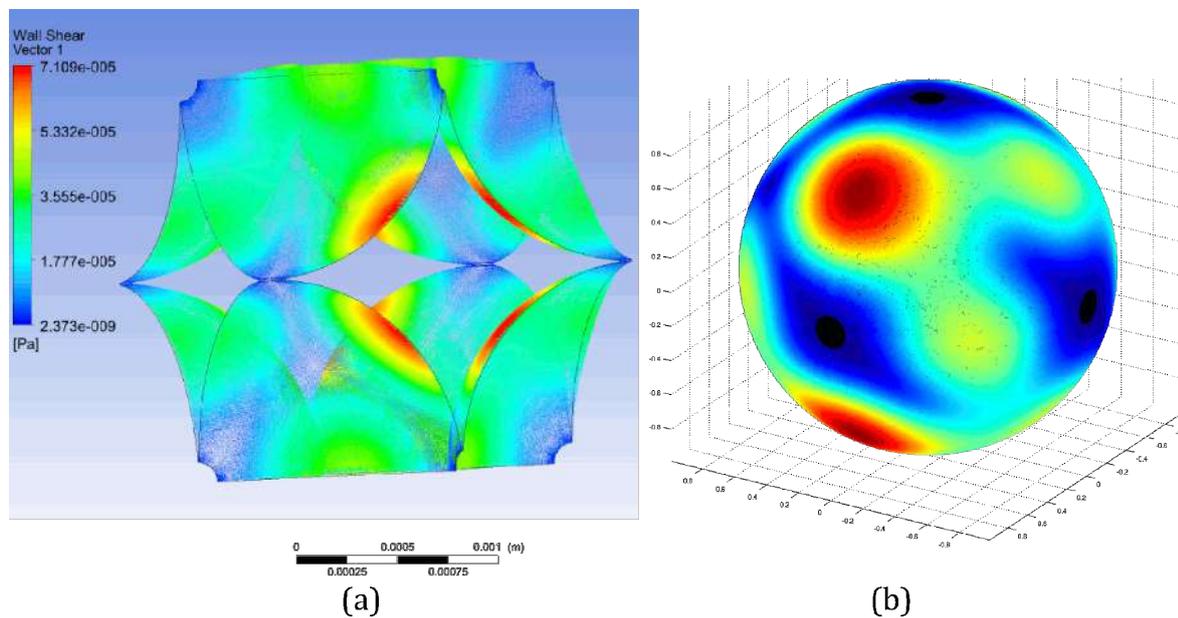


FIGURE 3.20 – (a) Exemple de champ de contrainte cisailante à la surface des sphères composant la maille primitive SC, pour une orientation moyenne d'écoulement de  $(\theta, \phi) = (30^\circ, 30^\circ)$ . (b) Reconstruction du champ de (a) sur une unique sphère. Pour (a) et (b), les zones bleues et rouges représentent respectivement les zones de faibles et de fortes valeur du champ de friction aux parois.

champ de contrainte cisailante aux parois est montré à la figure 3.20.a. Le nombre de coordination (nombre de sphères dans une maille primitive) valant 1 pour les deux mailles primitives SC et BCC, nous reconstituons le champ de contrainte cisailante sur une unique sphère entière à partir des fragments de parois des huit sphères attenantes à la maille primitive. Le résultat de cette recombinaison du champ de contrainte cisailante sur une unique sphère pour l'exemple de la figure 3.20.a est visible à la figure 3.20.b. Cela nous donne l'opportunité de calculer aisément les trajectoires du champ de contrainte cisailante aux parois en nous plaçant dans le système de coordonnées sphériques, avec l'origine placé au centre de la sphère unique. De tels exemples de trajectoires du champ de friction sont visibles (en gris) sur la figure 3.21, avec deux orientations d'écoulement différentes pour chaque maille cubique. Nous superposons ces lignes de champ à une carte planaire

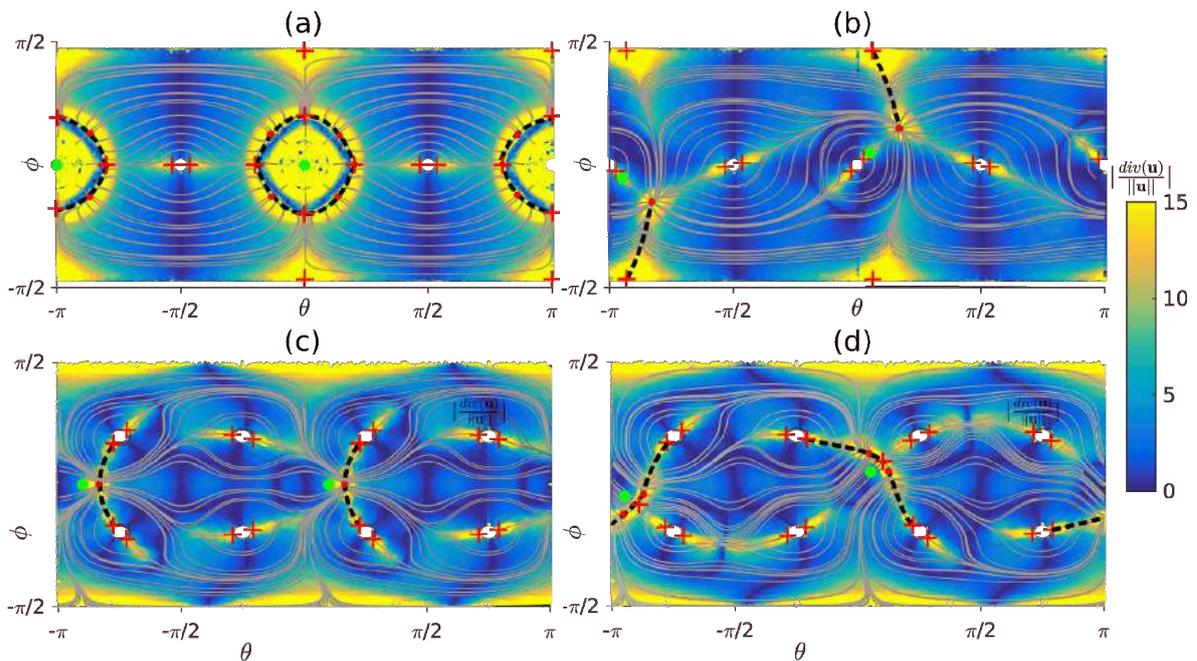


FIGURE 3.21 – Visualisation dans le système de coordonnées sphériques de trajectoires du champ de friction  $\mathbf{u}$  à la surface d'une sphère, superposées à la valeur absolue de la divergence de  $\mathbf{u}$ , normalisé par  $\mathbf{u}$ , pour différents cas: (a) dans la maille SC et pour l'orientation d'écoulement  $(\theta_f, \phi_f) = (0^\circ, 0^\circ)$ , (b) maille SC  $(\theta_f, \phi_f) = (9^\circ, 9^\circ)$ , (c) maille BCC  $(\theta_f, \phi_f) = (18^\circ, 0^\circ)$  et (d) maille BCC  $(\theta_f, \phi_f) = (9^\circ, 9^\circ)$ . L'orientation moyenne de l'écoulement  $(\theta_f, \phi_f)$  est représentée par un point vert. Les disques blancs représentent les points de contact entre les sphères de la maille primitive (6 pour la maille primitive SC contre 8 pour la maille primitive BCC). Les lignes grises sont des exemples de trajectoires du champ de friction. Les lignes noires pointillées sont les lignes critiques non-dégénérées du champ de friction. Les points et croix rouges sont les points critiques  $\mathbf{x}_p$  respectivement de type points noeuds et points selles. A noter que, pour des raisons pratiques, nous avons adopté ici un code couleur différent de celui présenté dans l'article du chapitre suivant.

de la valeur absolue de la divergence du champ de friction à la surface de la sphère. Cette carte nous permet de visualiser les zones qui repoussent ou attirent le fluide tangentielle-ment à la surface de la sphère (zones en jaune), et qui reflètent aussi les zones d'arrivée et d'éjection du fluide dans la direction normale à la surface, respectivement (où devraient se trouver théoriquement les variétés stables et instables). Nous déterminons les points critiques et les différencions selon la méthode décrite précédemment. Les points selles semblent prioritairement situés au niveau des points de contact entre sphères. Pour obtenir les lignes critiques, nous advectons des particules le long des lignes de champ de  $\mathbf{u}$  avec des conditions initiales placées à proximité de tous les points selles détectés, et alignées sur leurs vecteurs propres. Enfin, nous distinguons les lignes critiques (représentées par les lignes pointillées noires) des lignes pseudo-critiques, en ne retenant que celles respectant la condition  $\nabla_{\perp} \cdot \mathbf{u} \neq 0$  tout le long de leur trajectoire. Concrètement sur la figure 3.21, ce sont les uniques lignes partant d'un point selle jusqu'à un point noeud, avec tout au long de fortes valeurs de  $(\nabla_{\perp} \cdot \mathbf{u})/\mathbf{u}$ , dépeintes en jaune.

Nous constatons que les lignes critiques aboutissent systématiquement à un point noeud. C'est d'ailleurs la seule connexion, parmi les quatre énumérées par [Surana et al. \[2006\]](#) que nous relevons dans tous nos écoulements. Globalement, nous pouvons observer que les lignes critiques structurent totalement l'écoulement à la surface de la sphère: absolument toutes les trajectoires secondaires du champ de friction partent d'une ligne critique (ligne de réattachement) pour en arriver à une autre (ligne de séparation). Nous pouvons déjà remarquer que les motifs formés par les lignes critiques et les trajectoires du champ de friction diffèrent nettement entre le cas d'écoulement symétrique (cf. 3.21.a) et le cas asymétrique (cf. 3.21.b) pour la maille SC. La figure 3.21.a est bien symétrique par rapport au plans  $\theta = 0 \pm \pi$ ,  $\theta = \pm\pi/2$  et  $\phi = 0 \pm \pi/2$ . Même si ce n'est pas directement visible sur la projection cartographique de la figure 3.21.a, ces lignes de réattachement et de séparation se font face dans la configuration 3D, au sein de la maille primitive. Les variétés 2D stables et instables qui en sont issues devraient alors se connecter de manière lisse, en une connexion hétérocline. En revanche, la situation est plus compliquée pour les figures 3.21.b,c,d, et nous sommes en droit d'espérer voir des intersections hétérocline apparaître dans ces cas.

### 3.5.2 Surfaces de séparation - variétés 2D

Ayant détecté les lignes non-dégénérés du champ de friction d'où émergent les variétés 2D, nous avons besoin de les visualiser d'une part, et de détecter leurs éventuelles intersections d'autre part. Pour les visualiser, nous utilisons une fonctionnalité du logiciel Mathematica permettant de reconstituer des surfaces à partir d'un nuage de points. Nous calculons au préalable les lignes de courant de conditions initiales placées le long des lignes de séparation. Celles-ci sont éjectées tout au long de la ligne de séparation sur une surface de séparation. Cette surface est révélée en y interpolant une 'Spline surface'

via Mathematica. Un exemple d'une telle reconstruction est visible à la figure 3.22, où

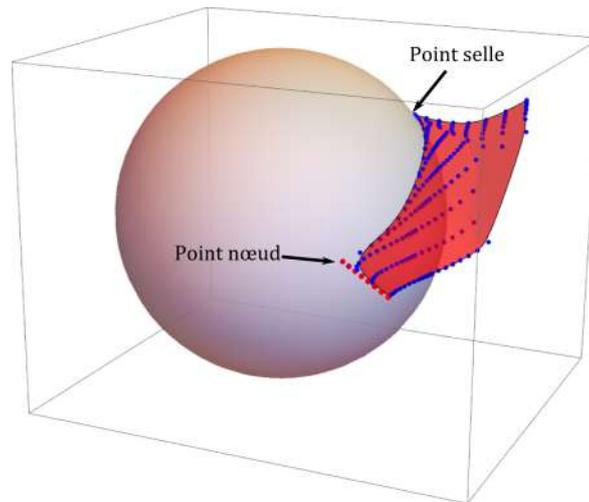


FIGURE 3.22 – Illustration du principe de reconstruction des surfaces de séparation. Les points bleus sont des points appartenant aux différentes lignes de courant constituant la partie de la variété 2D proche de la sphère, pour une orientation d'écoulement asymétrique. La surface rouge est la 'Spline surface' interpolée à partir de ces points.

nous voyons que la surface interpolée épouse convenablement l'ensemble des points visibles sur la figure, qui appartiennent à la variété. Cette variété est instable, car les lignes de courant la composant sont advectées dans le champ de vitesse  $\mathbf{v}$ . Quant aux variétés stables, elles sont révélées par le calcul des lignes de courant dans le champ de vitesse  $-\mathbf{v}$ , à partir de conditions initiales disposées le long des lignes de réattachement. Dans la suite de cette étude, les variétés 2D stable et instable sont respectivement de couleur bleue et rouge.

### 3.5.3 Écoulement symétrique: connexion hétérocline

Pour illustrer l'importance des variétés 2D dans l'écoulement, prenons tout d'abord le cas simple de l'écoulement symétrique  $(\theta_f, \phi_f) = (0^\circ, 0^\circ)$  dans la maille SC, dont le champ de friction aux parois est donné à la figure 3.21.a. D'après cette figure, les lignes critiques (représentées par les traits pointillés noirs) sont constituées de 8 connexions points selles - points noeud, formant une sorte d'anneau. Logiquement, les variétés 2D qui en sont issues doivent former dans l'espace 3D une figure proche du cylindre. Dans la configuration 3D, en plaçant les lignes de séparation sur une sphère à l'origine, et les lignes de réattachement sur une sphère lui faisant face dans la direction de l'écoulement  $(\theta_f, \phi_f) = (0^\circ, 0^\circ)$ , puis en observant les variétés respectivement instables et stables qui émergent (visibles à la figure 3.23), nous constatons que ces dernières forment bien chacune un cylindre matériel. De plus, les deux cylindres, stables et instables, ne connectent de manière parfaitement continue, pour n'en faire qu'un: il s'agit là d'une connexion hétérocline, joignant de manière lisse les variétés issues de différents points selles. Cette structure compartimente l'écoulement: il ne peut y avoir d'échange entre les domaines

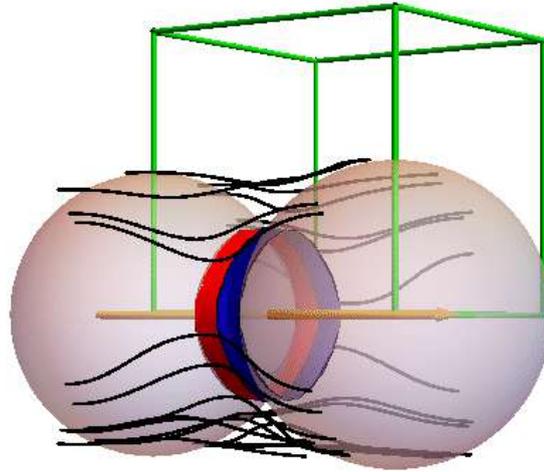


FIGURE 3.23 – Visualisation de la connexion hétérocline existant entre les variétés 2D stable (surface bleue) et instable (surface rouge) pour l'écoulement symétrique  $(\theta_f, \phi_f) = (0^\circ, 0^\circ)$  dans la maille SC. La flèche jaune représente la direction moyenne de l'écoulement, orientée selon l'axe x. La maille primitive cubique simple est représentée par le cube aux arêtes vertes. Quelques exemples de lignes de courant dans l'espace des pores sont aussi visibles (lignes noires).

interne et externe au cylindre matériel, si ce n'est par diffusion. Les lignes de courant visibles sur cette figure ne peuvent pénétrer à l'intérieur, et réciproquement. En outre, un nombre infini de tourbillons de Moffat doit exister à l'intérieur du cylindre (mais non affichés sur la figure 3.23).

A vrai dire, le fait qu'une surface de séparation en forme de cylindre joigne deux sphères en contact placées sur un axe axisymétrique par rapport à un écoulement de Stokes, est un résultat connu depuis Davis et Neill [1976]. Ainsi, ce résultat constitue une validation de notre méthode de détection des lignes et surfaces de séparation pour un cas symétrique simple.

Il est évident que les symétries inhérentes à ce système préviennent toute apparition du chaos, en réduisant le nombre de degrés de liberté. Les lignes de courant empruntent le même chemin à chaque itération (cf. section de Poincaré pour ce même écoulement symétrique de la figure 3.5), ce qui implique que la déformation transverse nette soit nulle pour cet écoulement. La brisure de symétrie est une condition minimale requise pour la génération d'advection chaotique.

### 3.5.4 Écoulement asymétrique: intersection hétérocline

L'un des objectifs de cette étude est d'apporter une réponse à notre interrogation sur le devenir des variétés 2D, et de leur éventuelle intersection transverse - et non plus

continue - dès lors que la symétrie de l'écoulement est brisée. La moindre divergence de l'orientation de l'écoulement par rapport aux cas symétriques, tels que le cas  $(\theta_f, \phi_f) = (0^\circ, 0^\circ)$  présenté précédemment, engendre une bifurcation de la forme en anneau des lignes de séparation vers un motif totalement différent (cf. 3.21.b. par exemple). L'impact de la brisure de symétrie sur la structure du champ de friction aux parois est visiblement important. Qu'elle est alors son incidence sur les variétés 2D?

Nous verrons dans le chapitre suivant que l'analyse des intersections hétéroclines pour les seuls cas d'orientations d'écoulement alignés sur le plan  $\phi_f = 0$  (avec  $\theta_f \neq 0$ ) dans la maille BCC suffit pour comprendre l'ensemble du problème, à savoir cerner le mécanisme déclencheur du chaos dans les milieux poreux ordonnés, ainsi que son amplitude.

Pour détecter les intersections, nous procédons basiquement de la manière suivante:

- Nous advectons les lignes de courant depuis les lignes de réattachement et de séparation à la surface d'une sphère, sur une distance de plusieurs fois la taille de la maille primitive, pour obtenir les variétés 2D stable et instables.
- Nous translatons, par périodicité, la variété 2D stable sur les sphères les plus proches de l'axe de la direction de l'écoulement (les variétés 2D étant globalement alignées selon l'orientation global de l'écoulement puisque de simples structures de fluides), sur une distance de plusieurs fois la taille de la maille primitive. Nous gardons inchangée la position de la variété instable émergeant de la sphère à l'origine dans la maille primitive.
- Ensuite, nous réalisons une coupe transverse (perpendiculaire à la direction de l'écoulement) de la variété 2D instable et des variétés stables, et nous détectons les potentielles intersections des courbes auxquelles les variétés 2D sont réduites sur la section.
- Enfin, dès qu'une intersection entre les courbes est détectée, nous localisons la sphère dont la variété 2D stable est issue. Un tel exemple d'intersection hétérocline est visible à la figure 3.24, pour une orientation d'écoulement parallèle au plan  $\phi_f = 0$ . Les variétés 2D émergent de lignes de séparation dont le motif est très proche de celles de la figure 3.21.c. Bien que sur la carte planaire, les lignes de réattachement et de séparation soient de même concavité, dans la configuration 3D réelle, ces lignes critiques sont de concavité opposée (i.e. l'une est concave alors que l'autre est convexe). Cela explique l'intersection hétérocline entre les deux variétés.

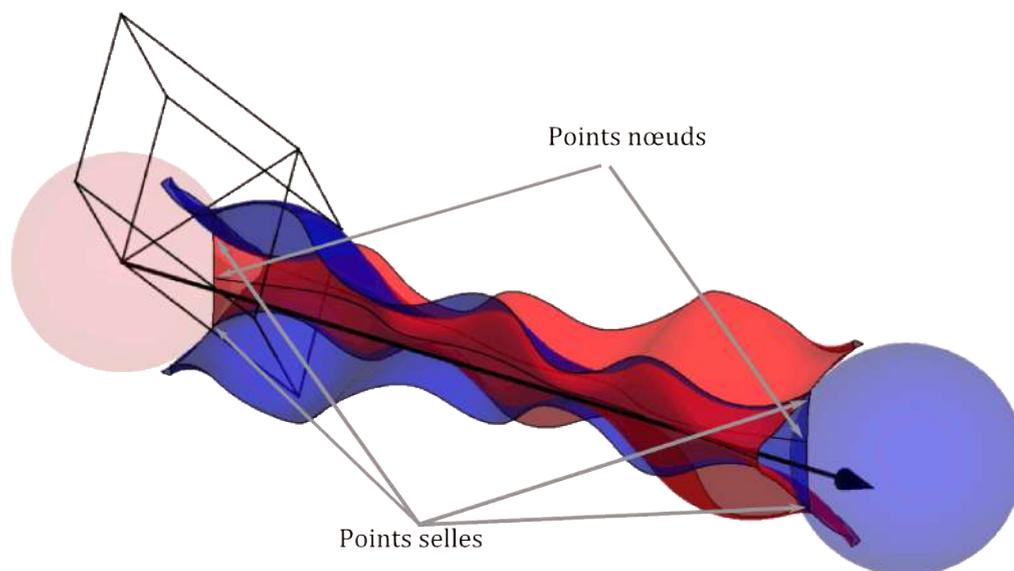


FIGURE 3.24 – Exemple d’intersection hétérocline (connexion transverse) des variétés stable (en bleu) et instable (en rouge), émergeant respectivement des sphères bleue et rouge, pour un écoulement orienté selon  $(\theta_f, \phi_f) = (9^\circ, 0^\circ)$ . Les variétés 2D ne sont montrées qu’en partie. La direction générale de l’écoulement est indiquée par une flèche noire. Le parallélépipède noir représente la maille primitive BCC.

## 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les principaux outils et méthodes numériques utilisés pour comprendre et quantifier le mélange chaotique dans des milieux poreux ordonnés. Nous avons également présenté les protocoles de validation qui garantissent la fiabilité de ces méthodes numériques. Le chapitre suivant rassemble et analyse les principaux résultats obtenus à partir de ces méthodes.

## 3.7 Références

- DAVIS, B. a. M. J. et NEILL, M. E. O. (1976). Separation from the surface of two equal spheres in Stokes flow. *77(1976):625–644*. [125](#), [132](#)
- DIECI, L., RUSSELL, R. D. et VAN VLECK, E. S. (1997). On the computation of lyapunov exponents for continuous dynamical systems. *Siam Journal On Numerical Analysis*, *34(1):402–423*. [116](#)
- LESTER, D. R., DENTZ, M., BORGNE, T. L. et BARROS, F. P. J. D. (2016a). The Lagrangian Deformation Structure of Three-Dimensional Steady Flow. *Physical Review Fluids*, in review. [116](#), [117](#), [121](#)
- LESTER, D. R., METCALFE, G. et TREFRY, M. G. (2013). Is Chaotic Advection Inherent to Porous Media Flow? *Phys. Rev. Lett.*, *111(17):174101*. [93](#), [125](#), [127](#)
- LESTER, D. R., TREFRY, M. G. et METCALFE, G. (2016b). Chaotic Advection at the Pore Scale: Mechanisms, Upscaling and Implications for Macroscopic Transport. *Advances in Water Resources*, in review. [x](#), [126](#)
- MACKAY, R. S. (1994). Transport in 3D volume-preserving flows. *Journal of Nonlinear Science*, *4(1):329–354*. [128](#)
- OTTINO, J. M. (1989). The Kinematics of Mixing: Stretching, Chaos, and Transport. page [364](#). [103](#), [105](#)
- SURANA, A., GRUNBERG, O. et HALLER, G. (2006). Exact theory of three-dimensional flow separation. Part 1. Steady separation. *Journal of Fluid Mechanics*, *564*. [125](#), [127](#), [130](#)
- TRUESDELL, C. et NOLL, W. (1992). The Non-Linear Field Theories of Mechanics. *In The Non-Linear Field Theories of Mechanics*, pages 1–579. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. [114](#)



# Chapitre 4

## Caractérisation du mélange chaotique dans un arrangement cristallin de grains: présentation des résultats

### Sommaire

---

4.1	Résumé des résultats . . . . .	138
4.2	Présentation de l'article: "Fluid Mixing over Crystalline Sphere Arrays" .	142
4.3	Annexe de l'article . . . . .	148
4.4	Questions ouvertes . . . . .	154
4.5	Références . . . . .	155

---

Dans ce chapitre, nous présentons l'article soumis à 'Physical Review Letters' relatant les résultats de l'étude numérique développée dans le chapitre précédent. Comme évoqué précédemment, cette analyse numérique fait suite aux travaux récents de [Lester \*et al.\* \[2013, 2014\]](#) prédisant une déformation chaotique dans les milieux poreux continus, et aborde les milieux discrets (granulaires), largement majoritaires dans la nature. Dans ces milieux, toute la complexité topologique provient des contacts entre les grains. L'objectif de cette étude est de démontrer que la déformation chaotique est, à l'instar des milieux poreux continus, inhérente aux milieux poreux granulaires. Nous considérons plus particulièrement des milieux poreux ordonnés, dont les grains sont arrangés en mailles cubiques cristallines SC ou BCC, et qui peuvent être considérés homogènes à large échelle. D'une part, nous quantifions l'amplitude de la déformation chaotique en fonction de l'orientation moyenne de l'écoulement à travers les mailles cristallines par rapport à leurs plans de symétrie. D'autre part, nous élucidons les mécanismes cinématiques à l'origine de la déformation chaotique.

## 4.1 Résumé des résultats

- Nous imposons plusieurs orientations moyennes d'écoulement à travers les 2 mailles primitives cubiques SC et BCC, contraintes dans l'espace  $\mathcal{H} : (\theta_f, \phi_f) = [0, 45^\circ] \times [0, 45^\circ]$ . Nous résolvons le champ de vitesse dans chaque cas, et déterminons les lignes de courant sur une distance de 70 mailles primitives périodiques. Nous quan-

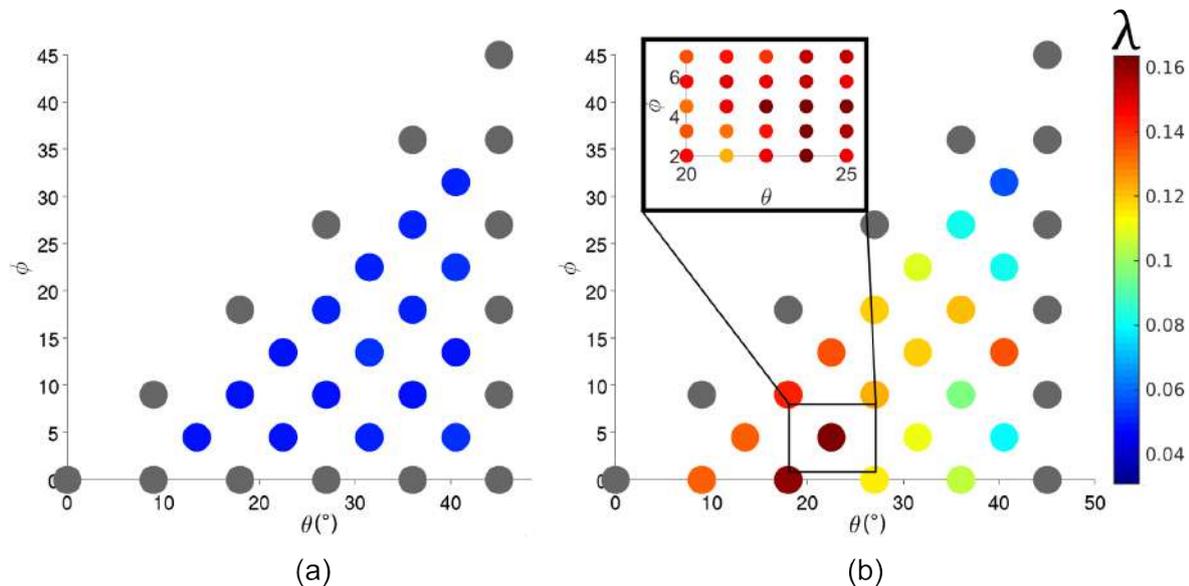


FIGURE 4.1 – Distribution de l'exposant de Lyapunov  $\lambda$  dans l'espace  $\mathcal{H}$  pour les mailles: (a) SC, (b) BCC.  $\lambda \approx 0$  pour les points  $(\theta_f, \phi_f)$  coloriés en gris. Dans l'encart de (b) sont visibles les valeurs de l'exposant de Lyapunov pour des orientations d'écoulement confinées dans le domaine:  $(\theta_f, \phi_f) = [20^\circ, 25^\circ] \times [2^\circ, 7^\circ]$ , avec un espacement de  $1.25^\circ$ .

tifions la déformation cumulée le long des trajectoires pour aboutir au calcul de l'exposant de Lyapunov (voir figure 4.1). En complément, nous calculons les sec-

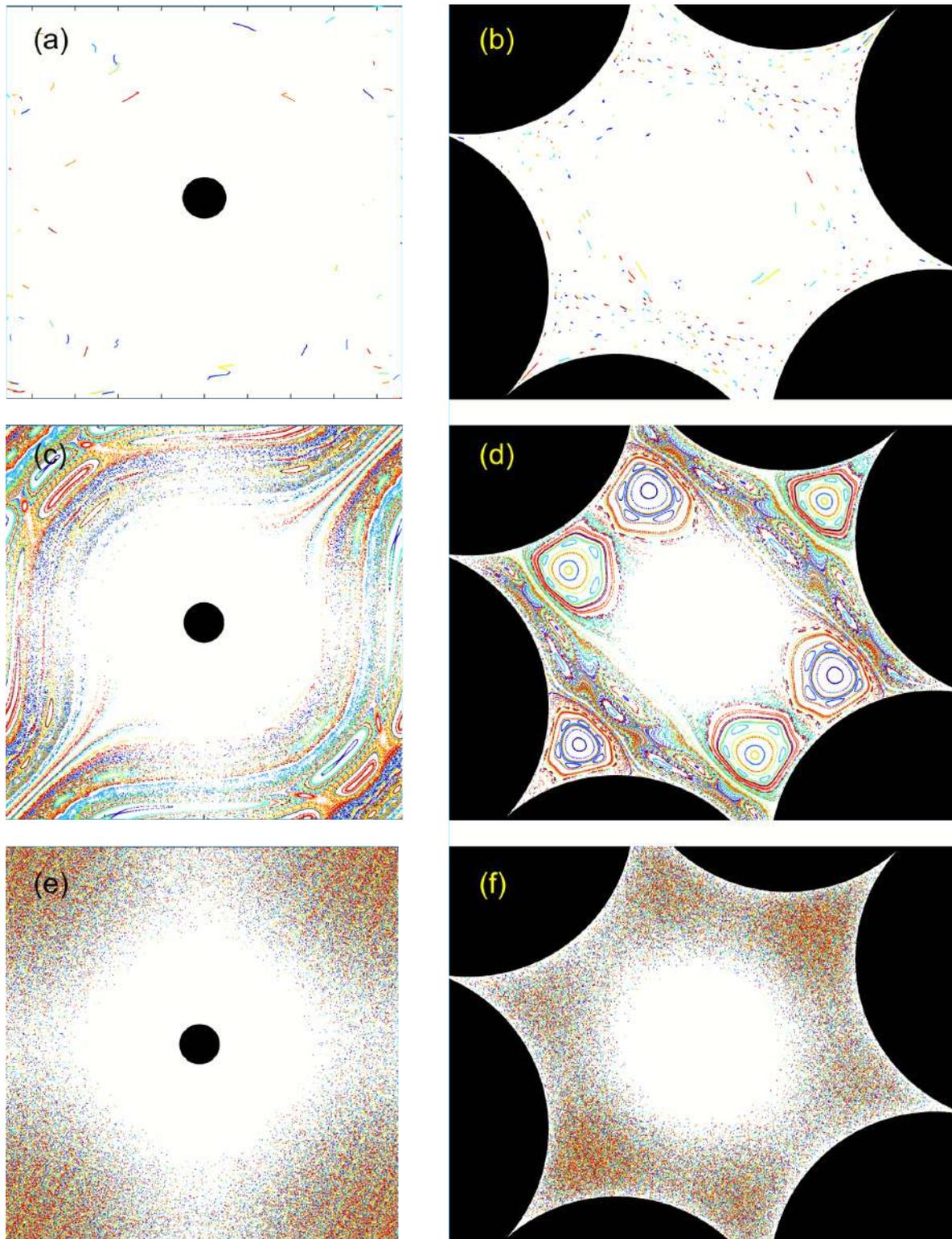


FIGURE 4.2 – Exemples de sections de Poincaré pour les deux mailles cubiques SC (figures appartenant à la colonne de gauche) et BCC (colonne de droite), et pour trois orientations d'écoulement différentes (les deux figures sur une même ligne ont la même orientation d'écoulement): (a), (b) écoulement perpendiculaire à un plan de symétrie  $(\theta_f, \phi_f) = (45^\circ, 0^\circ)$ ; (c), (d) orientation parallèle à un plan de symétrie  $(\theta_f, \phi_f) = (36^\circ, 36^\circ)$ ; (e), (f) orientation asymétrique  $(\theta_f, \phi_f) = (22.5^\circ, 4.5^\circ)$ . Les sections de Poincaré sont calculées sur la base de 100 trajectoires intersectant la section environ 1000 fois. A chaque trajectoire est attribué une couleur de façon arbitraire. Les conditions initiales sont les mêmes pour une même maille. Les sections de Poincaré SC et BCC sont respectivement positionnées à  $(R, 0, 0)$  et  $(2R/\sqrt{3}, 2R/\sqrt{3}, 2R/\sqrt{3})$  (avec  $R$  le rayon des sphères), et leur normale orientée selon  $(1, 0, 0)$  et  $(1, 1, 1)$ . Les disques noirs correspondent aux intersections des sphères et des cylindres les joignant avec la section de Poincaré.

tions de Poincaré. Un vaste éventail de dynamiques de mélange et de topologies lagrangiennes est observé sur les sections de Poincaré selon l'orientation moyenne d'écoulement dans l'espace  $\mathcal{H}$  (visibles sur la figure 4.2). Nous montrons que l'advection chaotique survient systématiquement par brisure de symétrie de l'écoulement, i.e. lorsque l'orientation moyenne de l'écoulement n'est pas alignée avec la normale d'un plan de symétrie, et ce quelque soit la maille cubique. Ceci est démontré tout d'abord par la 'chaotic sea' qui recouvre la quasi-totalité des sections de Poincaré dans le domaine asymétrique de l'espace  $\mathcal{H}$  (i.e. pour  $0^\circ < \theta_f < 45^\circ$ ,  $0^\circ < \phi_f < 45^\circ$  et  $\theta_f \neq \phi_f$ ), et qui indiquent que les particules explorent rapidement tout l'espace des pores. De tels exemples sont présentés aux figures 4.2(e) et 4.2(f)). Cela est prouvé ensuite par la valeur strictement positive de l'exposant de Lyapunov ( $\lambda > 0$ ). En revanche, l'exposant de Lyapunov est radicalement différent selon la géométrie, puisqu'il est égal en moyenne à  $\langle \lambda \rangle = 0.024$  pour le SC et  $\langle \lambda \rangle = 0.105$  pour le BCC. La distribution d'exposant de Lyapunov est également bien plus riche pour la maille BCC. Pour les 3 cas parfaitement symétriques ( $(\theta_f, \phi_f) = (0^\circ, 0^\circ)$ ;  $(\theta_f, \phi_f) = (45^\circ, 0^\circ)$ ;  $(\theta_f, \phi_f) = (45^\circ, 45^\circ)$ ) qui sont autant d'axes de symétrie, la déformation effective est bien nulle,  $\lambda = 0$ . Pour les orientations d'écoulements alignés sur les plans de symétrie  $\phi_f = 0$ ,  $\theta_f = 45^\circ$  et  $\theta_f = \phi_f$  (figure 4.2(c)(d)), les sections de Poincaré arborent une dynamique intermédiaire avec un entrelac de fines bandes chaotiques et de zones régulières, topologiquement distinctes, avec une prédominance de zones régulières pour  $\theta_f = \pi/4$  et  $\theta_f = \phi_f$ , et au contraire des sections de Poincaré largement chaotiques pour  $\phi_f = 0$ . D'ailleurs les résultats pour les écoulements orientés parallèlement au plan  $\phi_f = 0$  sont particulièrement intéressants car l'exposant de Lyapunov correspondant est nul pour la maille SC,  $\lambda = 0$ , alors que  $\lambda > 0$  pour la maille BCC. Ainsi, même avec un plan de symétrie séparant l'écoulement en deux régions topologiquement différentes, l'advection peut être chaotique. Ceci est clairement illustré par la figure 4.3, qui montre les quatre sections de Poincaré associés aux quatre points la ligne  $\phi_f = 0$  du diagramme de la figure 4.1, pour la maille BCC. A la différence des sections de Poincaré classiques, nous avons colorié chaque particule en fonction de la valeur finale de son exposant de Lyapunov calculé le long de sa trajectoire, pour aboutir à des cartes associant déformation et structures spatiales. Comme attendu, ces cartes sont bien symétriques par rapport au plan  $\phi_f = 0$ . L'impact de ce plan sur la déformation est très net, avec un exposant de Lyapunov proche de zéro. Le reste du domaine est très majoritairement chaotique, hormis quelques rares 'îlots réguliers' sur la figure 4.3c. Par ailleurs, l'exposant de Lyapunov moyen diffère significativement d'un cas à l'autre.

- Pour comprendre cette grande diversité de dynamiques de mélange, nous nous basons sur l'étude des connexions hétéroclines transverses (i.e. intersections hétéroclines) entre les variétés 2D stables  $W_{2D}^S$  et instables  $W_{2D}^U$  formant le squelette de l'écoulement. Les variétés 2D émergent des lignes critiques (i.e. déformant expo-

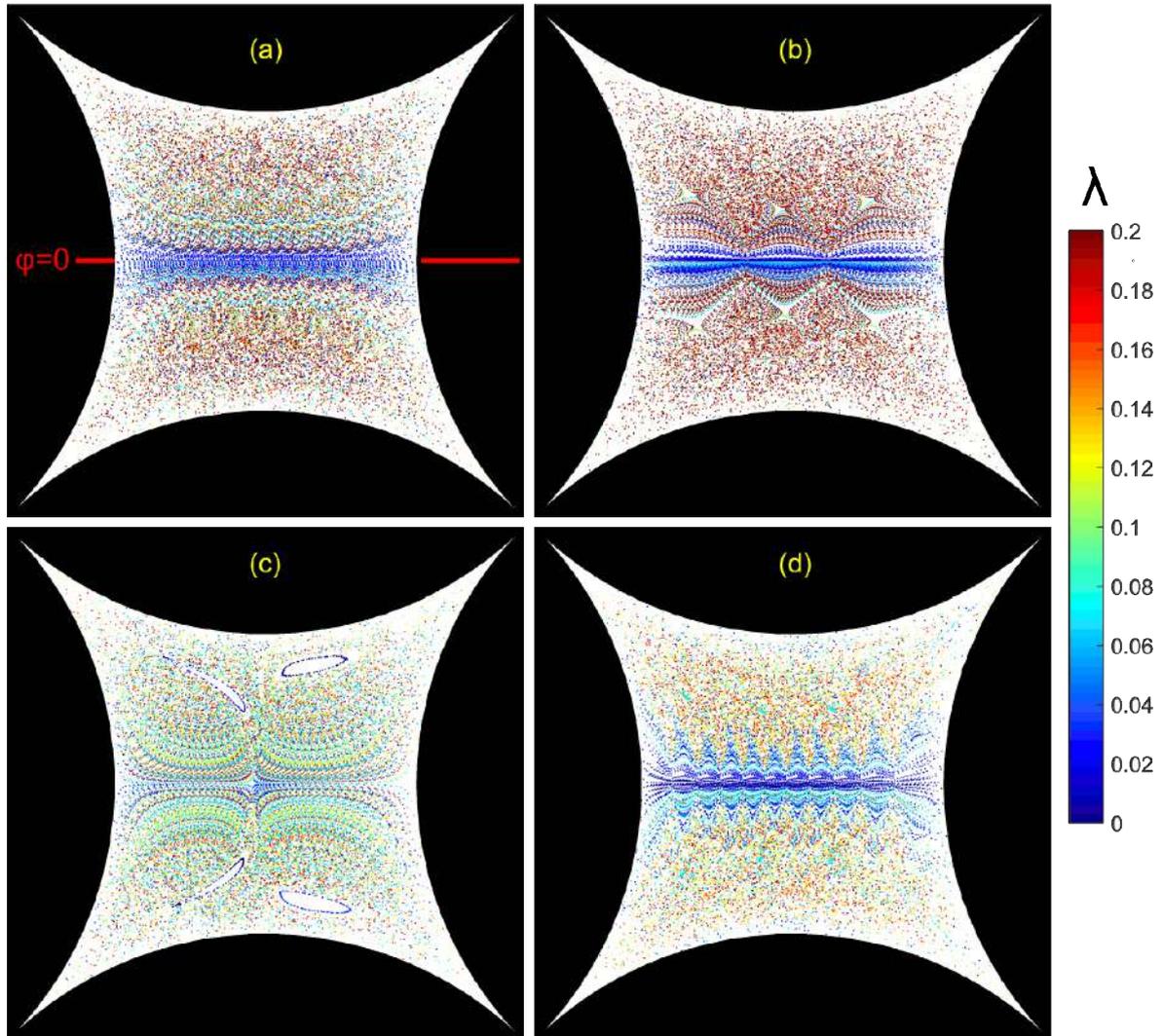


FIGURE 4.3 – Exemples de sections de Poincaré pour la maille cubique BCC pour quatre orientations d'écoulement parallèles au plan de symétrie  $\phi_f = 0^\circ$ , mais différents  $\theta_f$ : (a)  $\theta_f = 9^\circ$ , (b)  $\theta_f = 18^\circ$ , (c)  $\theta_f = 27^\circ$ , (d)  $\theta_f = 36^\circ$ . A chaque trajectoire est attribuée une couleur en fonction de son exposant de Lyapunov calculé le long de sa trajectoire. La normale aux sections de Poincaré est orientée selon  $(1,0,0)$ , i.e. perpendiculaire au plan  $\phi_f = 0$  pour plus de clarté (ainsi le plan  $\phi_f = 0$  découpe l'image horizontalement en son milieu).

nentiellement le champ avoisinant) du champ de contrainte cisailante aux parois. [Surana \*et al.\* \[2006\]](#) montrent que quatre différents types de lignes critiques de séparation existent. Ici nous n'en avons relevé qu'une seule: la ligne de séparation commence à un point selle et termine à un point nœud. Ce sont les connexions entre ces points selle et nœud seulement qui organisent la topologie du champ de contrainte cisailante à la surface des sphères.

- Lorsque l'écoulement est symétrique (orienté selon la normale à un plan de symétrie), nous démontrons que les variétés 2D stable et instable se connectent toujours de manière 'lisse', c'est-à-dire qu'elles sont le prolongement l'une dans l'autre. Dans ce cas, la dynamique lagrangienne en résultant est régulière, et la déformation transverse nette est nulle. Par contre, la moindre rupture de la symétrie de l'écoulement génère des connexions transverses entre variétés 2D provenant de sphères non directement adjacentes (i.e. avec des sphères situées à l'extérieur de la maille primitive), menant à une dynamique lagrangienne chaotique.
- Nous identifions l'élément clé expliquant la richesse de distribution de l'exposant de Lyapunov: il s'agit de la fréquence spatiale des connexions hétéroclines transverses présentes dans le réseau cristallin. En effet, nous avons constaté une relation inversement proportionnelle entre l'exposant de Lyapunov et la distance du point d'émergence de la variété 2D à sa première intersection dans l'espace poral avec la variété de type opposé. Cela peut se comprendre par le fait que, plus la distance jusqu'à la première intersection est petite et plus, dans un réseau périodique, le nombre de ces intersections sera grand. Sans doute d'autres phénomènes sont-ils à l'œuvre pour modifier la valeur de l'exposant de Lyapunov, telle que l'angle avec lequel s'intersectent les variétés ou le nombre d'intersections secondaires par exemple, mais leur influence reste mineure comparé au phénomène identifié.
- Nous démontrons que, bien que la brisure de symétries telles que les plans de réflexions reste une condition nécessaire à la génération de chaos, d'autres symétries telles que les réflexions glissées peuvent au contraire favoriser l'émergence du chaos. La présence additionnelle de cette symétrie dans la maille BCC par rapport à SC est ainsi la principale raison justifiant la différence très nette de dynamique de déformation entre les deux mailles ( $\lambda = 0$  pour SC,  $\lambda > 0$  pour BCC) pour les écoulements dirigés en moyenne parallèlement à  $\phi_f = 0$  (cf. figure 4.1).

## **4.2 Présentation de l'article: "Fluid Mixing over Crystalline Sphere Arrays"**

# Fluid Mixing over Crystalline Sphere Arrays

R. Turuban, T. Le Borgne, and Y. Meheust

*Geosciences Rennes, UMR 6118, Université de Rennes 1, CNRS, 35042 Rennes, France*

D. R. Lester

*School of Engineering, RMIT University, 3000 Melbourne, Australia\**

(Dated: May 3, 2017)

We study the Lagrangian dynamics of steady 3D Stokes flow over simple cubic (SC) and body-centered cubic (BCC) lattices of close-packed spheres, and uncover the mechanisms governing chaotic mixing in these crystalline structures. Due to the cusp-shaped sphere contacts, the topology of the skin friction field is fundamentally different to that of continuous (non-granular) media, such as open pore networks, with significant implications for fluid mixing. Weak symmetry breaking of the flow orientation with respect to the lattice symmetries imparts a transition from regular to strong chaotic mixing in the BCC lattice, whereas the SC lattice only exhibits weak mixing. Whilst the SC and BCC lattices share the same symmetry point group, these differences are explained in terms of their space groups. This insight is used to develop accurate predictions of the Lyapunov exponent distribution over the parameter space of mean flow orientation. These results point to a general theory of mixing and dispersion based upon the inherent symmetries of arbitrary crystalline structures.

PACS numbers: 05.45.-a, 47.51.+a, 47.52.+j

The mixing and transport dynamics of flow over ordered structures is fundamental to many man-made and natural processes, ranging from nano/micro-fluidics [1], chromatography [2] and macroscopic fluid processing [3], through to studies of dilution in structured granular media [4]. The virtually unlimited design flexibility of new manufacturing technologies (e.g. 3D printing) opens the door to the development of structured materials with tuneable transport properties. Whilst this relationship has been exploited to design e.g. static mixers [3] and catalyst supports [5], a systematic understanding of how the basic crystal structure controls mixing and dispersion is an outstanding problem. Mixing mechanisms have also received significant attention in the context of natural porous media [4, 6–9], primarily driven by observations that classical dispersive concepts assuming well-mixed conditions at the pore-scale fail to capture the dynamics of mixing and chemical reactions [10–13]. Thus, a number of recent studies have investigated velocity distributions and transport processes at pore scale [14–16]. However, the implications of pore scale complexity for mixing dynamics yet remains a broadly open question.

Recent studies have shown that randomly oriented fluid stretching at stagnation points local to pore junctions leads to chaotic mixing in porous media for which the solid phase is continuous (i.e. not granular), such as three-dimensional open porous networks [17–19]. Whilst such chaotic mixing is driven by the topological complexity inherent to all porous media, it is unknown whether these concepts extend to the large class of discrete (i.e. granular) porous media as the topological complexity of these materials is now contingent upon grain contacts of zero measure. Pore networks also constrain fluid flow to a greater extent than granular media, hence fluid stretch-

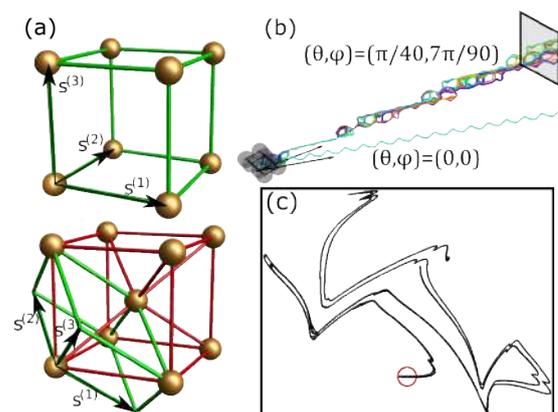


FIG. 1. (a) Primitive cell (green) and unit cell (red) for the SC (top) and BCC (bottom) packings (spheres are shrunk for visualization). (b) Trajectories of particles for  $(\theta_f, \phi_f) = (0, 0)$  and  $(\theta_f, \phi_f) = (\pi/40, 7\pi/90)$  in the BCC lattice showing that weak deviations of the mean flow orientation from reflection symmetries can vastly alter the Lagrangian dynamics. (c) Chaotic deformation of a line of particles (black line) initially located on the red circle viewed in the plane perpendicular to the flow orientation for  $(\theta_f, \phi_f) = (\pi/40, 7\pi/90)$ .

ing and folding - the hallmarks of chaotic advection - are more likely. These deformations are typically unfavourable in Stokes flow, due to the minimum energy dissipation theorem [20].

To address the fundamental question of how mixing is governed in ordered discrete media, we explore the dynamics of fluid mixing over crystalline close-packed spheres, which represent the simplest embodiment of ordered discrete media. The  $SO(3)$  rotational symmetry of the primary particles means that the mixing dynamics

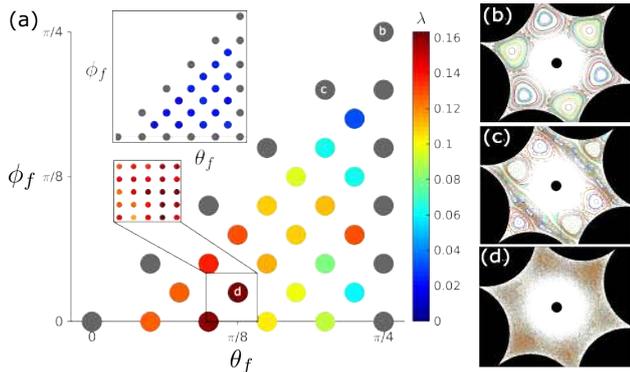


FIG. 2. (a) Distribution of the Lyapunov exponent  $\lambda$  over the parameter space  $\mathcal{H}$  for BCC packing and SC packing (upper inset), where gray denotes regular Lagrangian dynamics ( $\lambda = 0$ ) due to alignment of the mean flow with a reflection symmetry  $S_m^i$ . Poincaré sections for the BCC lattice for (b)  $(\theta_f, \phi_f) = (\pi/4, \pi/4)$ , and (c)  $(\theta_f, \phi_f) = (\pi/8, \pi/40)$ .

are solely governed by the lattice structure and relative mean flow orientation. We investigate the Lagrangian dynamics in simple cubic (SC) and body-centered cubic (BCC) lattices of uniform close-packed spheres, and link the mixing dynamics to the lattice symmetries and flow orientation. Symmetries play a key role in controlling Lagrangian dynamics [21–24], where symmetry breaking is often a necessary condition for Lagrangian chaos. In crystalline packings, chaotic mixing cannot occur when the flow direction is aligned with the lattice reflection symmetries due to reversibility of Stokes flow. In spite of this we observe that even weak deviations from reflection symmetries can lead to strong chaotic mixing. Surprisingly, we also find that other types of symmetries play a direct role in the generation of Lagrangian chaos. As a consequence, the Lagrangian dynamics between the SC and BCC lattices are fundamentally different despite the fact that they possess the same symmetry point group. We explain the governing mechanisms that underpin these observations, and develop quantitative predictions of the mixing dynamics over the parameter space of mean flow orientation relative to the crystalline axes. These results point to a general theoretical framework for prediction of mixing dynamics over ordered structures based upon the microstructure symmetries and flow orientation.

The SC and BCC sphere arrays are represented by the base vectors  $\mathbf{s}^{(i)}$ ,  $i = 1 : 3$  of their primitive cells (Fig. 1(a)), where the close-packed, unit radii spheres are centred at positions  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{s}^{(i)}$  with  $m_i = 0, \pm 1, \dots$ , and  $\mathbf{s}^{(1)} = 2(1, 0, 0)$ ,  $\mathbf{s}^{(2)} = 2/\sqrt{3}(1, 1, -1)$  for the SC and BCC lattices respectively, and  $\mathbf{s}^{(2)}, \mathbf{s}^{(3)}$  are given by cyclical permutations of these vectors.  $\mathbf{r}_0 = (\ell/2, \ell/2, \ell/2)$  centres the origin in the centre of the unit cell, with  $\ell = 2, 4/\sqrt{3}$  the respective unit cell lengths for the SC and BCC lattices. As the octahedral BCC prim-

itive cell is the dual of the cubic SC primitive cell, these lattices share the same  $(m\bar{3}m)$  symmetry point group, which consists of two sets of equivalent reflection symmetries  $S_1^m$ , and  $S_2^m$  and three equivalent axes of two-fold rotation  $S^r$  [25]. These point group symmetries reduce the set of unique flow orientations  $(\theta_f, \phi_f)$  for both lattices to the parameter space expressed in spherical coordinates  $\mathcal{H} : (\theta_f, \phi_f) \in [0, \pi/4] \times [0, \pi/4]$ , where  $(\theta_f, \phi_f) = (0, 0)$  aligns with the  $X$ -axis (see Fig A in [25]).

The mean flow orientation with respect to the reflection symmetries plays a fundamental role in the Lagrangian dynamics. Figure 1b depicts a transition from periodic streamlines, when the flow direction is parallel to the  $S_1^m$  reflection symmetry, to chaotic orbits under weak symmetry breaking, leading to strong chaotic pore-scale mixing and macroscopic dispersion (Fig. 1c). We denote the  $S_m^i$  symmetry planes on the unit cell mid-planes (faces) as  $L_i$  ( $L_i'$ ) with  $i \in \{X, Y, Z\}$ . In addition, the BCC system also possesses a set of *space group* glide symmetries which consist of a translation and reflection, e.g.

$$\mathcal{G}_Z^\pm : (X, Y, Z) \mapsto (X + \ell/2, Y + \ell/2, \pm \ell/2 - Z), \quad (1)$$

with similar glide symmetries corresponding to  $X, Y$  reflections. These glide symmetries correspond to the planes  $G_Z^\pm : Z = \pm \ell/4$  (Fig. 3c), but do not occur in the SC lattice due to absence of a central sphere in the unit cell. For mean flows oriented parallel to  $G_Z^\pm$  ( $\phi_f = 0$ ) in the BCC lattice, there exists a series of material surfaces (i.e., surfaces consisting of streamlines)  $\mathcal{M}_Z^\pm$  which satisfy the glide symmetries  $\mathcal{G}_Z^\pm$ ; these play a critical role with respect to fluid mixing.

To study the mixing dynamics of the SC and BCC lattices, we compute the steady 3D Stokes velocity field  $\mathbf{v}$  over  $\mathcal{H}$  to high precision (RMS error  $10^{-14}$ ) over the interior fluid domain  $\mathcal{D}$  of the primitive cell with no-slip conditions imposed on the sphere surfaces  $\partial\mathcal{D}$ . The Lyapunov exponent  $\lambda$  (computed in streamline coordinates [25, 26]) distribution over  $\mathcal{H}$  for both lattices is shown in Fig. 2a. Chaotic mixing within the BCC lattice is significantly stronger ( $\lambda \in [0, 0.16]$ ) than that for the SC lattice ( $\lambda \in [0, 0.02]$ ), and there exists a rich distribution of Lagrangian topologies over the BCC parameter space (Fig. 2b). These differences are highlighted by the different Lagrangian dynamics along the  $\phi_f = 0$  transect where the mean flow is parallel to the  $L_Z, L_Z'$  planes; in the BCC lattice this results in strong chaotic mixing, whereas for the SC lattice the flow is completely integrable (regular) along  $\phi_f = 0$ .

To better understand these observations, we consider mechanisms leading to the generation of 2D stable  $\mathcal{W}_{2D}^S$  and unstable  $\mathcal{W}_{2D}^U$  manifolds in the fluid domain  $\mathcal{D}$ , which correspond to flow re-attachment and separation surfaces respectively [27] (Fig. 3b). When these manifolds intersect non-tangentially, a heteroclinic tangle results and

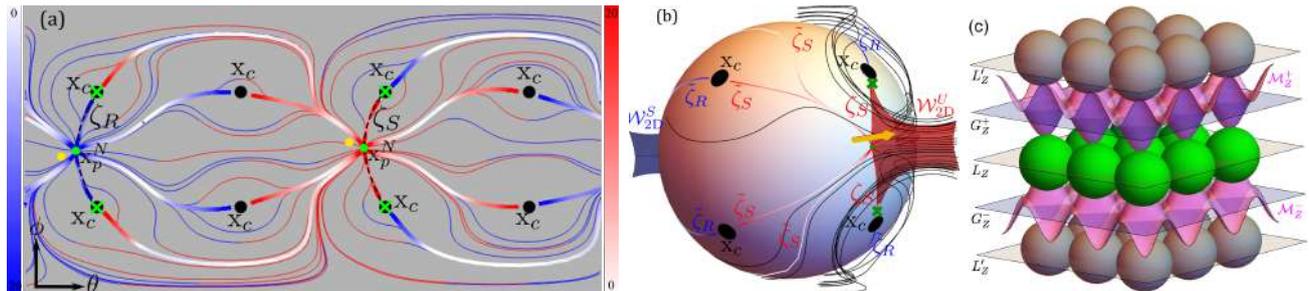


FIG. 3. (a) Forward (red) and backward (blue) skin friction lines (thin) over the sphere surface  $\partial\mathcal{D}$  in the BCC lattice for  $(\theta_f, \phi_f) = (\pi/8, \pi/40)$ , with mean flow orientation (yellow dots), node  $\mathbf{x}_p^N$  (green dots), saddle  $\mathbf{x}_p^S$  (green crosses) and contact  $\mathbf{x}_c$  points (black discs) shown. The separation (red) and reattachment (blue) critical  $\zeta$  (thick, black dashed) and pseudo-critical  $\tilde{\zeta}$  lines (thick) are colored according to  $\nabla_{\perp} \cdot (\mathbf{u}/\|\mathbf{u}\|)$ . (b) 3D view of the skin friction field, showing fluid streamlines (black), stable (blue) and unstable (red) 2D manifolds emanating from critical lines  $\zeta$ . (c) Vertically exploded view of sphere layers in the BCC lattice,  $L_Z$ ,  $L'_Z$  reflection (grey) and  $G_Z^{\pm}$  glide (blue) symmetry planes and material surfaces  $\mathcal{M}_Z^{\pm}$  (pink) for  $\phi_f = 0$ .

generates chaotic dynamics. These manifolds are generated by hyperbolic stretching of the skin friction field  $\mathbf{u}(x_1, x_2, x_3) = \partial\mathbf{v}/\partial x_3|_{x_3=0}$  over the spheres, which represent the fluid exterior  $\partial\mathcal{D}$  (Fig. 3), where  $(x_1, x_2)$  and  $x_3$  respectively are tangent and normal to  $\partial\mathcal{D}$  [28]. Stable and unstable manifolds are generated respectively by separation  $\zeta_S$  ( $\nabla_{\perp} \cdot \mathbf{u} < 0$ ) or reattachment  $\zeta_R$  ( $\nabla_{\perp} \cdot \mathbf{u} > 0$ ) critical lines, which are stream lines of the skin friction field  $\mathbf{u}$  respectively acting as *strongly hyperbolic* (i.e. non-degenerate) attractors and repellers in  $\mathbf{u}$  [28]. We denote as *pseudo-critical* lines those which are not strongly hyperbolic. We note that these pseudo-critical lines are typically generated by the termination of 2D un/stable manifolds generated by strongly hyperbolic critical lines upon neighboring spheres in the primitive cell [25]. All critical lines terminate at either stable spirals, limit cycles or critical points  $\mathbf{x}_p$ . Non-degenerate critical points  $\mathbf{x}_p$  (i.e.  $\mathbf{u}(\mathbf{x}_p) = \mathbf{0}$ ) are characterized by non-zero skin friction tensor  $\mathcal{A} = \partial\mathbf{u}/\partial\mathbf{x}|_{\mathbf{x}_p} \neq \mathbf{0}$ , with interior  $(\eta_1, \eta_2)$  and exterior  $\eta_3$  eigenvalues satisfying  $\nabla_{\perp} \cdot \mathbf{u} \equiv \eta_1 + \eta_2 = -2\eta_3$ . As such,  $\eta_3$  characterises the stretching (and thus separation/attachment) rate of the associated 2D un/stable manifolds. The critical points  $\mathbf{x}_p$  are respectively classified as node  $\mathbf{x}_p^N$ , saddle  $\mathbf{x}_p^S$ , or centre  $\mathbf{x}_p^C$  points based on whether the real parts of  $\eta_1, \eta_2$  have the same sign, different signs or are both zero.

Using the Poincaré-Bendixson theorem and invariant manifold theory, Surana et al [28] show that only four types of critical lines are structurally stable, and of these only saddle-node connections do not involve stable spirals or limit cycles. Whilst spirals and limit cycles may be formed by e.g. Moffat vortices between spheres aligned close to the mean flow direction [29], the majority of critical lines arise from saddle-node connections (Fig. 3a), hence non-degenerate saddle points are necessary for formation of  $W_{2D}^S, W_{2D}^U$ . The number  $n_s$  of saddle points

per sphere is given by the Poincaré-Hopf theorem

$$\sum_i \gamma(\mathbf{x}_p^i) = 2(1 - g), \quad (2)$$

which connects the topological genus  $g$  per sphere (where  $g = n_c/2$  [25], with  $n_c$  ( $n_n$ ) the number of contacts (nodes)) to the indices  $\gamma$  of the critical points  $\mathbf{x}_p$  (where  $\gamma = -1, 0, 1$ , for saddles, centres, nodes respectively), hence  $n_s = n_n - 2 + n_c$ . However, the cusp-shaped geometry local to each contact point  $\mathbf{x}_c$  means that these typically form a degenerate *topological saddle* [30] yielding pseudo-critical lines  $\tilde{\zeta}$  (e.g. Fig. 3a), which are not strongly hyperbolic [25]. Dividing the total number of saddle points  $n_s$  into  $n_c$  plus the isolated saddle points away from contacts  $n_{s,iso}$  then yields  $n_{s,iso} = n_n - 2$ ; the same relationship as that for an isolated spheroid ( $g = 0$ ).

Hence, although discrete porous media are topologically complex, the singular nature of the grain contacts means that the *basic* (i.e. the simplest possible due to topological arguments) skin friction field has the same topology as a set of isolated spheroids. Nevertheless, strongly hyperbolic saddle-node critical lines  $\zeta$  can arise in the presence of an imposed flow, due to (i) bifurcation of some topological saddles  $\mathbf{x}_c$  to non-degenerate saddle points (e.g. Fig. 3a), or (ii) the creation of new node and isolated saddle points in the skin friction topology (see Fig. C in [25]). In contrast to continuous porous media, in which non-degenerate critical lines are inherent to the medium topology [17], bifurcation away from the basic skin friction field is necessary to form strongly hyperbolic flow separation, interior 2D un/stable manifolds and chaos in discrete porous media.

The role of grain contacts is also illustrated by the Gauss-Bonnet theorem, which connects the mean Gaussian curvature  $\langle C_G \rangle = \frac{1}{V} \int_{S \in \partial\mathcal{D}} C_1 C_2 dS$  (with  $C_1, C_2$  the local principle curvatures,  $V$  sphere volume) to the topo-

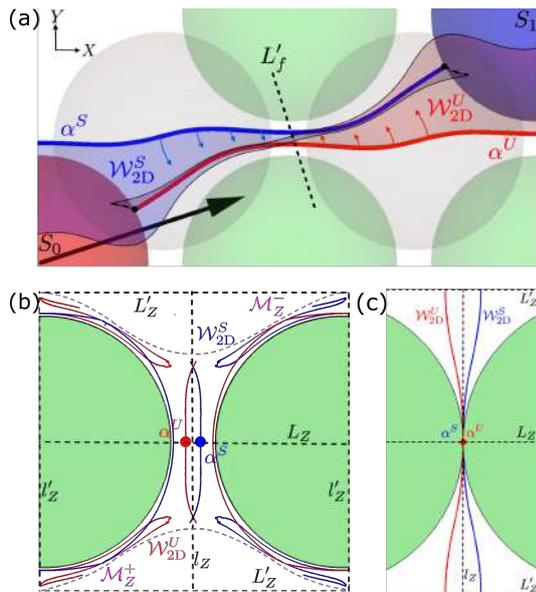


FIG. 4. (a) Projection of spheres in the  $L_Z$  (green) and  $L'_Z$  (gray) symmetry planes of the BCC lattice with  $(\theta_f, \phi_f) = (\pi/10, 0)$ . The  $S_0$  (red) and  $S_1$  (blue) spheres in  $L_Z$  interact via their respective stable  $\mathcal{W}_{2D}^S$  (blue) and unstable  $\mathcal{W}_{2D}^U$  (red) manifolds and associated streamlines  $\alpha^S, \alpha^U$  (thick) in  $L_Z$  (see Fig. 5a for wider zoom). Although these streamlines cannot intersect transversely, concavity (indicated by coloured arrows) of the un/stable manifolds results in a transverse heteroclinic connection, as projected in the plane  $L'_f$  (b). The pink dotted lines denote the material surfaces  $\mathcal{M}_Z^\pm$ , and the manifolds wrapping around the spheres are forward/backward iterates [25] of the manifolds shown in the centre. (c) For the SC lattice, convexity of the manifolds about  $L_Z$  results in smooth connections for all  $\theta_f$ .

logical genus per sphere  $g$  as

$$\langle \mathcal{C}_G \rangle = 4\pi(1 - g/V). \quad (3)$$

For continuous porous media  $\langle \mathcal{C}_G \rangle$  is strongly negative and so the pore geometry is predominantly hyperbolic, promoting formation of non-degenerate saddle points [17]. For discrete media  $\langle \mathcal{C}_G \rangle$  is also strongly negative, but the negative curvature (and hence saddle points) is localized to the contact points  $\mathbf{x}_c$ , whilst the spheroidal grains have mainly positive curvature. In this sense fluid mixing differs markedly between continuous and discrete porous media, and these fundamental differences explain the weaker mixing observed in granular media ( $\langle \lambda \rangle \approx 0.065$  over SC and BCC lattices) than open porous networks ( $\langle \lambda \rangle \approx 0.118$ ) [17].

Given formation of un/stable 2D manifolds, chaotic mixing then hinges upon these manifolds forming a transverse heteroclinic connection. To understand the different Lagrangian dynamics between the BCC and SC lattices, we focus upon the set of flow orientations  $\phi_f = 0$  that are parallel to the reflection symmetry planes  $L_Z$ ,

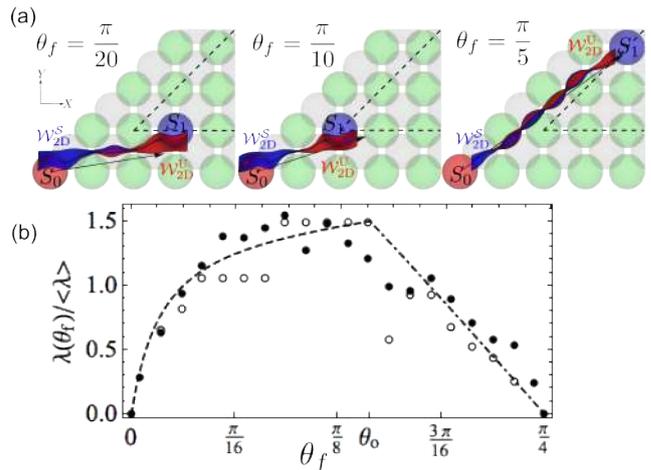


FIG. 5. (a) Manifold interactions in the BCC lattice for various flow orientations  $\theta_f$  (black arrow) with  $\phi_f = 0$ . (b) Comparison between the normalised Lyapunov exponent  $\lambda(\theta_f)/\langle \lambda \rangle$  for the case  $\phi_f = 0$  in the BCC lattice from numerical simulations (filled circles), scaling  $\lambda \sim 1/d$  (empty circles), and predicted from (4) (dashed).

$L'_Z$ . As  $L_Z$  is a material surface for  $\phi_f = 0$ , intersections of  $\mathcal{W}_{2D}^S, \mathcal{W}_{2D}^U$  with this plane (the streamlines  $\alpha^S, \alpha^U$  respectively) can only connect smoothly as shown in Fig. 4a. However, transverse connections are possible away from  $L_Z$ , depending upon the manifold curvature (Fig. 4b). The manifolds in  $L'_f$  are doubly symmetric due to the reflection symmetries of  $L_X, L_Y, L_Z$  and the time-reversal symmetry between  $\mathcal{W}_{2D}^S, \mathcal{W}_{2D}^U$ . As  $L_Z, L'_Z$  are symmetry planes,  $\mathcal{W}_{2D}^S, \mathcal{W}_{2D}^U$  may only intersect normal to these, leading to smooth connections as shown for the SC lattice in Fig. 4c. Such symmetry crossing is not possible in the BCC lattice due to the additional glide symmetries  $\mathcal{G}_Z^\pm$ . For  $\phi_f = 0$ , these symmetries give rise to the set of “egg tray”-shaped material surfaces  $\mathcal{M}_Z^\pm$  between horizontal sphere layers (Fig. 3c) which contain the contact points  $\mathbf{x}_c$  and further partition the fluid domain into isolated regions. The translational component of these glide symmetries means that transverse crossing of  $\mathcal{M}_Z^\pm$  by the un/stable manifolds is not possible, hence these 2D manifolds are confined between  $\mathcal{M}_Z^+, \mathcal{M}_Z^-$  (Fig. 4b), resulting in a heteroclinic tangle. Thus the additional glide symmetries  $\mathcal{G}_Z^\pm$  of the BCC lattice are directly responsible for the vastly different Lagrangian dynamics to that of the SC lattice along the transect  $\phi_f = 0$ , and these dynamics dictate the mixing characteristics over  $\mathcal{H}$  globally. This is in contrast with observations that breaking of reflection symmetries is necessary for transverse manifold connections and chaos to occur [21–24].

As  $\theta_f = 0, \pi/4$  with  $\phi_f = 0$  correspond to  $S_1^m, S_2^m$  flow orientations normal to a reflection symmetry, we may define the envelope of spheres  $\Gamma_0$  relative to the reference

sphere  $S_0$  in Fig. 5a (i) for which a transverse heteroclinic connection is possible and (ii) whose distance to the reference sphere is the smallest for a given flow orientation [25]. As hyperbolic stretching of the un/stable manifolds is highly localized around the separation/reattachment critical lines on  $\partial\mathcal{D}$ , such deformation does not increase significantly with propagation distance. Hence the resultant Lyapunov exponent is expected to scale inversely with the separation distance  $d$  between the spheres upon which the un/stable manifolds originate, i.e.  $\lambda \sim 1/d$ . As shown in Fig. 5b, this scaling captures the gross distribution of  $\lambda$  as a function of  $\theta_f$ , and so forms the basis for theoretical estimation of  $\lambda(\theta_f)$ .

Rapid transitions in  $d(\theta_f)$  (and hence  $\lambda(\theta_f)$ ) can occur with small changes in  $\theta_f$  when the streamlines  $\alpha^S$ ,  $\alpha^U$  lie in the neighborhood  $(X, Y) = (n\ell, m\ell)$ , with  $n, m = 0, \pm 1, \dots$ , as curvature of the manifolds  $\mathcal{W}_{2D}^S$ ,  $\mathcal{W}_{2D}^U$  changes sign with the curvature of the spheres in the centre of the BCC unit cell. This results in the destruction of existing connections between un/stable manifolds and formation of new ones, resulting in steep changes in  $d$ ,  $\lambda$  along  $\phi_f = 0$  as observed in Fig. 2a.

Since  $\mathcal{W}_{2D}^S$ ,  $\mathcal{W}_{2D}^U$  are material surfaces, a connection occurs between manifolds which originate from spheres whose relative position vector is approximately parallel to the mean flow direction. From geometric arguments [25], the distance  $d$  from the sphere  $S_0$  to the envelope  $\Gamma_0$  is

$$d(\theta_f) = \begin{cases} \ell\sqrt{1 + (2 + \cot\theta_f - \ell/2 \csc\theta_f)^2}, & \theta_f < \theta_o, \\ \tilde{\ell}/(\cos\theta_f - \sin\theta_f), & \theta_f > \theta_o, \end{cases} \quad (4)$$

where  $\tilde{\ell}/\ell \approx 0.779$ , and the angle  $\theta_o \approx 0.454$  which yields the strongest mixing corresponds to the intersection of  $\alpha^S$ ,  $\alpha^U$  in Fig. 4a. As shown in Fig. 5b, via the scaling  $\lambda(\theta_f) \propto 1/d(\theta_f)$  and normalizing as  $\langle \lambda \rangle \equiv 4/\pi \int_0^{\pi/4} \lambda(\theta_f) d\theta_f$ , we find that this estimate of the Lyapunov exponent distribution agrees very well with numerical results.

Whilst  $\lambda$  can be large for  $\phi_f = 0$  in the BCC lattice, mixing is isolated to regions bound between symmetry planes  $L_z$ ,  $L'_z$  and material surfaces  $\mathcal{M}_Z^\pm$ , leading to zero net transverse dispersion. A small perturbation in  $\phi_f$  breaks the associated symmetries, resulting in global chaos and transverse dispersion (Fig. 1b); indeed the flow orientation in the BCC lattice which corresponds to the strongest mixing arises for a small perturbation from  $(\phi_f, \theta_f) = (0, \theta_0)$ . Conversely, the SC lattice exhibits weak mixing throughout  $\mathcal{H}$  due to the regular dynamics along  $\phi_f = 0$ .

We have used symmetry analysis of the BCC and SC lattices to elucidate the mechanisms that govern fluid mixing over crystalline sphere arrays and predict the gross Lyapunov exponent distribution over the flow orientation space  $\mathcal{H}$ . These results point to a general theory of fluid mixing over arbitrary structures based on the underlying symmetry groups and flow orientation.

\* daniel.lester@rmit.edu.au

- [1] A. J. deMello, *Nature* **442**, 394 (2006).
- [2] J. D. Fair and C. M. Kormos, *Journal of Chromatography A* **1211**, 49 (2008).
- [3] H. E. Meijer, M. K. Singh, and P. D. Anderson, *Progress in Polymer Science* **37**, 1333 (2012).
- [4] Y. Ye, G. Chiogna, O. A. Cirpka, P. Grathwohl, and M. Rolle, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 194502 (2015).
- [5] A. Avril, C. H. Hornung, A. Urban, D. Fraser, M. Horne, J.-P. Veder, J. Tsanaktsidis, T. Rodopoulos, C. Henry, and D. R. Gunasegaram, *React. Chem. Eng.*, (2017).
- [6] N. Kleinfelter, M. Moroni, and J. H. Cushman, *Physical Review E* **72**, 056306 (2005).
- [7] B. Jha, L. Cueto-Felgueroso, and R. Juanes, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 194502 (2011).
- [8] F. P. J. de Barros, M. Dentz, J. Koch, and W. Nowak, *Geophys. Res. Lett.* **39**, n/a (2012), 108404.
- [9] T. Le Borgne, M. Dentz, and E. Villermaux, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 204501 (2013).
- [10] A. M. Tartakovsky, D. M. Tartakovsky, and P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 044502 (2008).
- [11] I. Battiato, D. M. Tartakovsky, A. M. Tartakovsky, and T. Scheibe, *Adv. Water Resour.* **32**, 1664 (2009).
- [12] M. Dentz, T. LeBorgne, A. Englert, and B. Bijeljic, *J. Cont. Hydrol.* **120-121**, 1 (2011).
- [13] P. De Anna, J. Jimenez-Martinez, H. Tabuteau, R. Turuban, T. L. Borgne, M. Derrien, and Y. Meheust, *Environmental Science & Technology* **48**, 508 (2014).
- [14] B. Bijeljic, P. Mostaghimi, and M. J. Blunt, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 204502 (2011).
- [15] P. K. Kang, P. Anna, J. P. Nunes, B. Bijeljic, M. J. Blunt, and R. Juanes, *Geophysical Research Letters* **41**, 6184 (2014).
- [16] M. Holzner, V. L. Morales, M. Willmann, and M. Dentz, *Physical Review E* **92**, 013015 (2015).
- [17] D. R. Lester, G. Metcalfe, and M. G. Trefry, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 174101 (2013).
- [18] D. R. Lester, G. Metcalfe, and M. G. Trefry, *Phys. Rev. E* **90**, 063012 (2014).
- [19] D. R. Lester, M. Dentz, and T. Le Borgne, *Journal of Fluid Mechanics* **803**, 144 (2016).
- [20] S. Kim and S. J. Karrila, in *Microhydrodynamics* (Butterworth-Heinemann, 1991) pp. 1 – 12.
- [21] I. Mezić and S. Wiggins, *Journal of Nonlinear Science* **4**, 157 (1994).
- [22] G. Haller and I. Mezic, *Nonlinearity* **11**, 319 (1998).
- [23] A. N. Yannacopoulos, I. Mezić, G. Rowlands, and G. P. King, *Phys. Rev. E* **57**, 482 (1998).
- [24] J. G. Franjione, C. Leong, and J. M. Ottino, *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics* **1**, 1772 (1989).
- [25] “Supplementary material,”.
- [26] D. R. Lester, M. Dentz, T. L. Borgne, and F. P. J. D. Barros, *Journal of Fluid Mechanics in review* (2017).
- [27] R. S. MacKay, *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **359**, 1479 (2001).
- [28] A. Surana, O. Grunberg, and G. Haller, *Journal of Fluid Mechanics* **564** (2006).
- [29] A. M. J. Davis, M. E. O’Neill, J. M. Dorrepaal, and K. B. Ranger, *Journal of Fluid Mechanics* **77**, 625 (1976).
- [30] M. Brooks and J. N. Hartnack, *Physics of Fluids* **11**, 314 (1999).

### **4.3 Annexe de l'article**

## Supplementary material for Fluid Mixing over Crystalline Sphere Arrays

R. Turuban, T. Le Borgne, and Y. Méheust

*Geosciences Rennes, UMR 6118, Université de Rennes 1, CNRS, 35042 Rennes, France*

D. R. Lester

*School of Civil, Environmental and Chemical Engineering, RMIT University, 3000 Melbourne, Australia\**

(Dated: May 3, 2017)

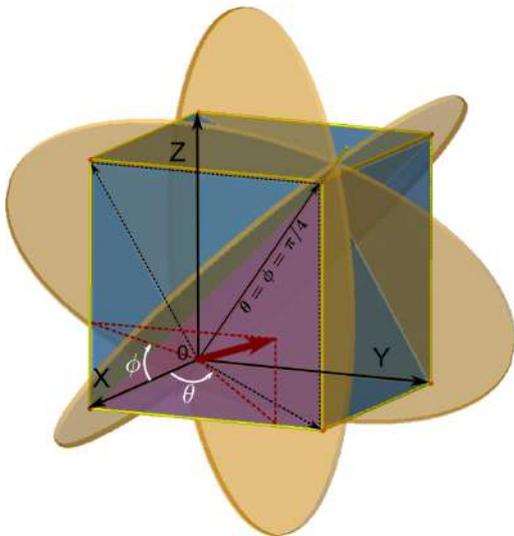


FIG. S1. Selected reflection symmetry planes (yellow discs) of the SC/BCC unit cells  $S_2^m = [1, -1, 0]$ ,  $[1, 0, -1]$ ,  $[0, 1, -1]$  which intersect at  $(\theta, \phi) = (\pi/4, \pi/4)$ . The purple region indicates the parameter space  $\mathcal{H} : (\phi, \theta) = [0, \pi/4] \times [0, \pi/4]$ .

### SYMMETRIES OF SC AND BCC PACKINGS

As the octahedral BCC primitive cell is the dual of the cubic SC primitive cell, these lattices share the same (m3m) symmetry point group, which consists of two sets of equivalent reflection symmetries:  $S_1^m = \{[100], [010], [001]\}$  and  $S_2^m = \{[110], [101], [011], [1-10], [10-1], [01-1]\}$ . The axes of two-fold rotation are  $S^r = \{[100], [010], [001]\}$ . The normal vectors of the 9 reflection symmetry planes associated with  $S_1^m$ ,  $S_2^m$  can be expressed in spherical coordinates as  $(\theta, \phi) \in (n\pi/4, m\pi/4)$  for all 9 permutations of  $n, m \in \{-1, 0, 1\}$ , where  $(\theta, \phi) = (0, 0)$ , aligns with  $\hat{\mathbf{e}}_X$ . These point group symmetries hence reduce the set of unique flow orientations to the parameter space  $\mathcal{H} : (\theta_f, \phi_f) \in [0, \pi/4] \times [0, \pi/4]$  (Fig. S1).

### COMPUTATION OF INFINITE-TIME LYAPUNOV EXPONENT VIA STREAMLINE PROJECTION

A standard method for computing the infinite-time Lyapunov exponent  $\tilde{\lambda}$  of within a flow field is to calculate the largest eigenvalue  $\nu(t)$  as a function of travel time  $t$  of the Cauchy-Green tensor  $\mathbf{C}(\mathbf{X}, t)$  (or an approximation thereof) along several particle trajectories with different initial position  $\mathbf{X}$  over sufficiently long times  $t$  and average the exponential growth rate of this eigenvalue. Whilst such averaging accelerates convergence of  $\tilde{\lambda}$  due to ergodicity, the Lyapunov exponent is still notoriously slow to converge as the true asymptotic exponential stretching rate must be differentiated from finite-time algebraic deformations such as shear. One method to accelerate this convergence in steady flows is to compute the velocity gradient tensor  $\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{X}, t) = \nabla_{\mathbf{x}}\mathbf{v}(\mathbf{X}, t)$  in streamline coordinates which render  $\boldsymbol{\epsilon}(t)$  upper triangular [1]. In this frame the deformation gradient tensor  $\mathbf{F}(\mathbf{X}, t) = d\mathbf{x}/d\mathbf{X}$  (where  $d\mathbf{x}$ ,  $d\mathbf{X}$  respectively are material vectors in the Eulerian and Lagrangian frames and  $\mathbf{F}$  evolves as  $d\mathbf{F}/dt = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{F}$ ), is also upper triangular and so the diagonal components of  $\mathbf{F}$  contain the eigenvalues of  $\mathbf{F}$ , and this decomposition separates exponential fluid stretching along the diagonal of  $\mathbf{F}$  from algebraic stretching as quantified by the off-diagonal components of  $\mathbf{F}$ . As such the leading diagonal component of  $\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{X}, t)$  averaged over time  $t$  and multiple trajectories  $\mathbf{X}$  provides an accurate estimate of the infinite-time Lyapunov exponent  $\lambda$ . This method has been validated against several steady chaotic flows [1] and has been shown to converge more rapidly than the standard method described above. For each crystal lattice and flow orientation we apply this method over around 100 streamlines for a distance of 70 unit cells downstream and find it provides accurate estimates of the infinite-time Lyapunov exponent.

Whilst the infinite-time Lyapunov exponent  $\tilde{\lambda}$  is computed as the temporal limit  $\tilde{\lambda} = \lim_{t \rightarrow \infty} \ln(\nu(t))/2t$ , following [2] it is more convenient to convert this to the infinite-time Lyapunov exponent  $\lambda$  which quantifies the fluid deformation over a unit cell of the crystal lattice with dimension  $\ell$  as

$$\lambda \equiv \ell \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{s(t)} \ln(\nu[s(t)]), \quad (1)$$

where  $s(t) \equiv \mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0))/|\mathbf{q}|$  is the longitudinal dis-

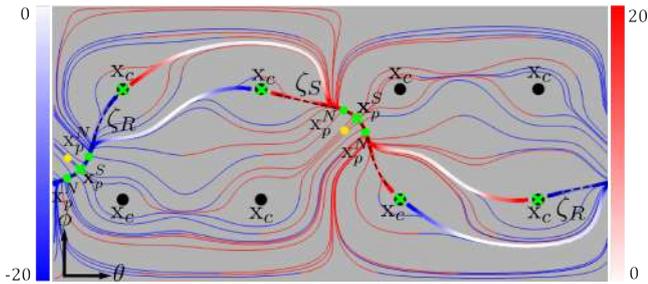


FIG. S2. Skin friction field over a sphere in the BCC lattice for flow orientation  $(\theta_i, \phi_f) = (\pi/20, \pi/20)$ .

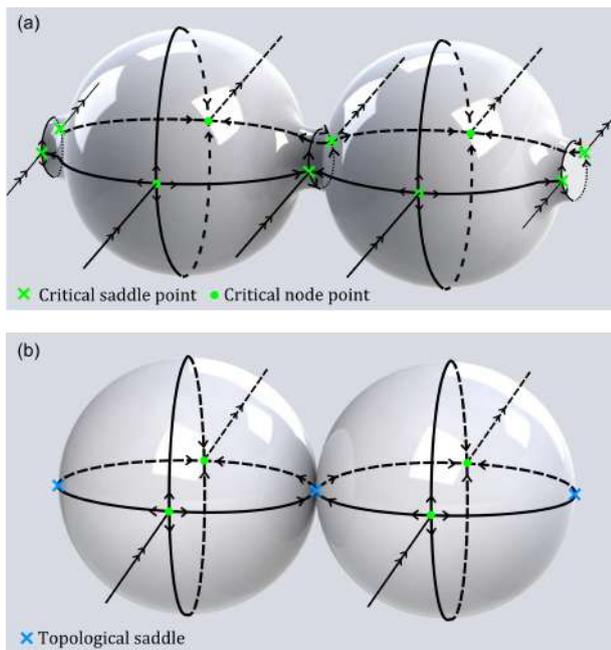


FIG. S3. (a) The *basic* (i.e. the simplest possible from topological arguments) skin friction pattern for a periodic array of laterally connected spheres with a finite contact of length scale  $a$  joining them. The negative curvature local to the finite contact region promotes the formation of saddle points. (b) Corresponding basic skin friction pattern for the same system in the limit  $a \rightarrow 0$ , where the saddle points coalesce into a single topological saddle.

tance travelled at time  $t$  and  $\mathbf{q}$  is the mean flow velocity vector. The scaling due to  $\ell$  then renders  $\lambda$  dimensionless and so may be directly compared to e.g.  $\lambda$  computed for open porous networks [2].

### TOPOLOGY OF DISCRETE POROUS MEDIA AND IMPLICATIONS FOR MIXING

Lester et al [2] show that, as a result of the Poincaré-Hopf theorem, the topological complexity of continuous porous media (as characterised by the large number den-

sity of the topological genus  $g$ ) gives rise to large number density of non-degenerate saddle points. In turn, these points generate strongly hyperbolic node-saddle connections and hence 2D un/stable manifolds in the fluid interior and ultimately, chaotic mixing.

In principle these concepts also apply directly to discrete (i.e. granular) porous media, which is also topologically complex due to the large number of grain contacts per unit volume. The topological genus per sphere in the lattice arrays is  $g = n_c/2$ , where  $n_c$  is the number of contact points  $\mathbf{x}_c$  per sphere, as each pair of periodic contact points on the spheres forms a topological “handle” once periodicity is taken into account. However, a distinct difference with discrete porous media is that the grain contacts have essentially zero contact area. Whilst topological theorems such as Poincaré-Hopf and Gauss-Bonnet only apply to smooth manifolds (and hence not to grains or spheres connected by contact points), we may conceptualise these contacts as the infinitesimal limit of the length-scale  $a$  of a finite contact between grains.

Fig. S3 shows the *basic* skin friction field (i.e. the simplest possible from topological arguments) for the connected spheres for (a) when  $a$  is small but finite, and (b) in the limit  $\lim a \rightarrow 0$ , corresponding to oscillating spheres. When  $a$  is finite, two non-degenerate saddle points are localised to each sphere contact due to the strong negative curvature in this region (as a result of the Gauss-Bonnet theorem), whilst two node points arise on the parts of the spheres with positive curvature away from the contact regions. However, in the infinitesimal limit  $\lim a \rightarrow 0$ , these non-degenerate saddle points must coalesce into a *topological saddle* [3] which is degenerate in that some of the eigenvalues of the skin friction tensor  $\mathcal{A} = \partial \mathbf{u} / \partial \mathbf{x}$  are zero. These topological saddle points are incapable of producing strong hyperbolic critical lines (but rather they produce degenerate pseudo-critical lines) which do not form hyperbolic separation/re-attachment surfaces, or 2D stable and unstable manifolds.

Hence for the limit of grain point contacts, the *basic* skin friction field involves 2 non-degenerate node points on the sphere surfaces and  $n_c$  degenerate topological saddle points at the grain contact points  $\mathbf{x}_c$ . The non-degenerate skin friction field (i.e. that which ignores degenerate structures) then has the same topology as that of an isolated sphere with genus  $g = 0$ , i.e. two node points. As such, the basic topological complexity of discrete (granular) porous media does not lead to inherent chaotic mixing due to the degenerate nature of the topological saddle points at grain contacts. This is in direct contrast to continuous porous media, where the non-singular regions of negative curvature on the solid surface generate a large number density of non-degenerate saddle points and chaos. Hence chaotic mixing is inherent to continuous porous media but not discrete porous media.

Despite this, discrete porous media still exhibits 2D

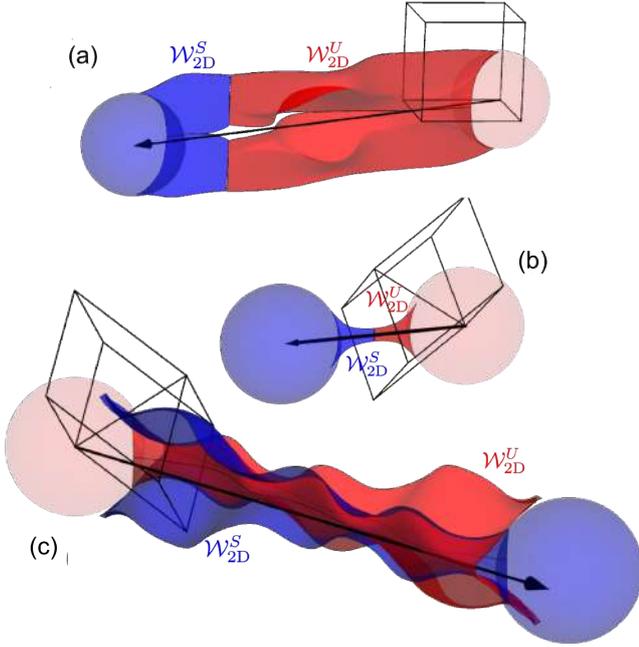


FIG. S4. Smooth heteroclinic connections for (a) the SC lattice with  $(\theta_f, \phi_f) = (3\pi/20, 0)$ , (b) the BCC lattice with  $(\theta_f, \phi_f) = (\pi/4, 0)$ . (c) Transverse heteroclinic intersection for the BCC lattice with  $(\theta_f, \phi_f) = (\pi/20, 0)$ . For better visualization, please refer to 3D video available on link:

flow separation and chaotic mixing as either (i) bifurcation of the degenerate topological saddles to non-degenerate saddle points (e.g. Fig.3a, manuscript) or (ii) bifurcation of node points in the skin friction field into isolated saddle points and further node points (Fig. S2) allows the formation of strongly hyperbolic critical lines and 2D un/stable manifolds. The fact that this behaviour is not inherent to the basic geometry of discrete porous media however informs as to why we typically observe weaker chaotic mixing in these systems as compared to continuous porous media (i.e. open pore networks).

### MANIFOLD INTERSECTIONS

For all flow orientations computed in both the SC and BCC lattices we only observe smooth heteroclinic connections between 2D hyperbolic manifolds that emanate from *neighbouring* spheres (i.e. those that share a primitive cell), which we attribute to the fact that there is no mechanism or object between these spheres to perturb the manifold interactions away from a smooth connection (Fig. S4(b)). Conversely, transverse heteroclinic connections are observed between manifolds emanating from spheres that do not share a primitive cell (Fig. S4(c)). We also note that for all cases computed, collision of 2D un/stable manifolds with other spheres in the primitive cell are responsible for the formation of pseudo-critical

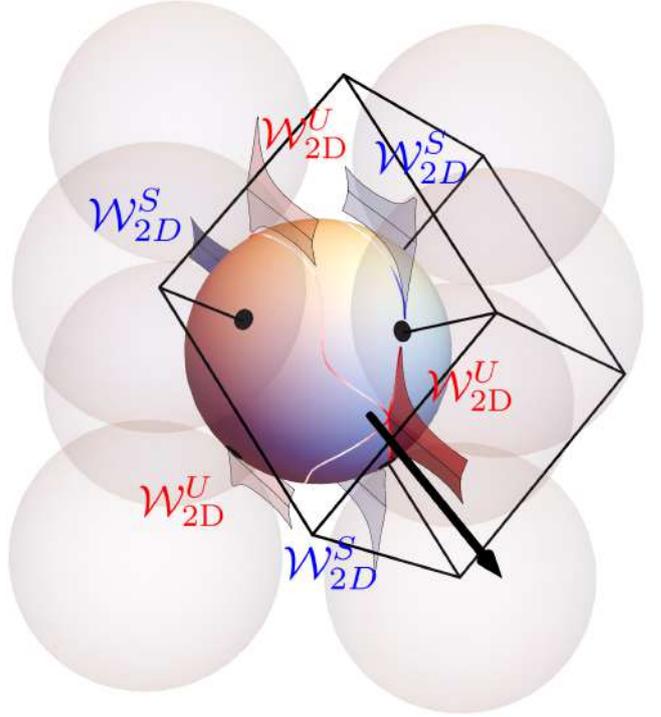


FIG. S5. Separation  $W_{2D}^U$  (red) and attachment  $W_{2D}^S$  (blue) surfaces, primitive cell (black lines), flow direction (black arrow), critical  $\zeta$  and pseudo-critical  $\tilde{\zeta}$  lines. The more transparent surfaces are periodic translations of  $W_{2D}^U$ ,  $W_{2D}^S$ , indicating the pseudo-critical lines  $\tilde{\zeta}$  arise as non-hyperbolic intersections of these translated manifolds with neighbouring spheres. For better visualization, please refer to 3D video available on link:

lines in the skin friction field, as shown in Fig. S5

### GEOMETRIC ESTIMATE OF $d(\theta_f)$ IN THE BCC LATTICE

To develop an estimate of the Lyapunov exponent  $\lambda$  as a function of the mean flow direction  $\theta_f$  in the BCC lattice for the case  $\phi_f = 0$ , we consider the distance  $d$  from the reference sphere  $S_0$  in the  $L_Z$  plane to the minimum intersection envelope  $\Gamma_0$  shown in Fig. S7. This envelope represents the array of spheres relative to  $S_0$  for which a transverse heteroclinic connection is possible between manifolds emanating from  $S_0$  and a sphere within  $\Gamma_0$ , based upon arguments developed in the manuscript. As the flow orientations  $\theta_f = 0$ ,  $\theta_f = \pi/4$  correspond to reflection symmetries of the BCC lattice, the envelope must be contained within these angles. Additionally, we show that transverse connections are not possible between manifolds which originate from spheres which share a primitive cell, hence the nearest sphere to  $S_0$  which can possibly generate a transverse heteroclinic connection is  $S_1$  shown in Fig. S6, and the boundary of the envelope  $\Gamma_0$  is then defined by lines at  $\theta = 0$  and  $\theta = \pi/4$

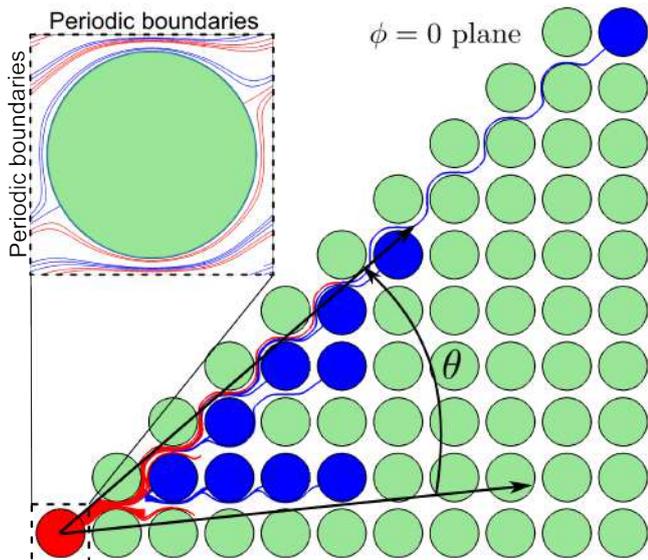


FIG. S6. Array of spheres (green) in  $L_Z$  plane of the BCC lattice, with backward  $\alpha^S$  (blue) and forward  $\alpha^U$  (red) streamlines associated with intersection of stable  $\mathcal{W}_{2D}^S$  (blue) and unstable  $\mathcal{W}_{2D}^U$  manifolds within the  $L_Z$  plane shown for various  $\theta_f$ . All of the forward streamlines  $\alpha^U$  shown for different  $\theta_f$  emanate from sphere  $S_0$ , whilst all of the backward streamlines  $\alpha^S$  shown emanate from the sphere in the lattice which gives a transverse heteroclinic connection with the manifold emanating with sphere  $S_0$  for the given value of  $\theta_f$ .

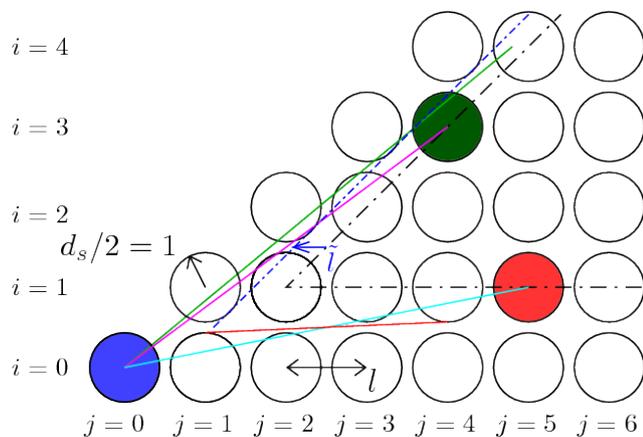


FIG. S7. Geometry of the BCC lattice for  $\phi_f = 0$ . Whilst the cyan line denotes the connection between the reference sphere  $S_0$  and a sphere (in red) on the lower branch of  $\Gamma_0$ , the corresponding flow direction is indicated by the red straight line. Similarly, the purple line denotes the connection between the reference sphere  $S_0$  and a sphere (in green) on the upper branch of  $\Gamma_0$ , the corresponding flow direction being indicated by the green straight line; the intersection between the latter and the green dot-dashed line parallel to the upper branch of  $\Gamma_0$  defines which sphere (in green) along that branch interacts with  $S_0$  for a given flow orientation.

which emanate from  $S_1$  as shown in Fig. S7. As shown in Fig. S6, the unstable manifold  $\mathcal{W}_{2D}^U$  emanating from  $S_0$  for various  $0 < \theta_f < \pi/4$  with  $\phi_f = 0$  predominantly forms a connection with stable manifolds  $\mathcal{W}_{2D}^S$  emanating from spheres located on the boundary of  $\Gamma_0$ , hence the choice of  $\Gamma_0$  as the minimum intersection envelope appears to be well-supported by the numerical simulations.

If we reference the sphere locations in the  $L_Z$  plane as  $(X, Y) = (\ell j, \ell i)$  (where, as shown in Fig. S7,  $j, i$  refer to the sphere column and row relative to  $S_0$ ), then the upper and lower boundaries of  $\Gamma_0$  then correspond to  $i = j - 1, i = 1$  respectively, and so the distance  $d$  from the reference sphere  $S_0$  to the boundaries of  $\Gamma_0$  in terms of  $j$  is then

$$d_{\text{upper}} = \ell \sqrt{j^2 + (j - 1)^2}, \quad (2)$$

$$d_{\text{lower}} = \ell \sqrt{1 + j^2}, \quad (3)$$

which respectively correspond to the purple and cyan lines for arbitrary spheres on the upper and lower boundaries of  $\Gamma_0$  shown in Fig. S7. From Fig. S6, the transition between manifold intersections occurring between spheres located on the upper and lower boundaries of  $\Gamma_0$  occurs for a flow orientation  $\theta_f = \theta_o \approx 0.454$ , hence (2), (3) must also satisfy

$$d_{\text{upper}}|_{\theta_f=\theta_o} = d_{\text{lower}}|_{\theta_f=\theta_o}. \quad (4)$$

As the  $L_Z$  plane in which these spheres reside is a material plane, then the streamlines  $\alpha^S, \alpha^U$  (that respectively denote the intersection of  $\mathcal{W}_{2D}^S, \mathcal{W}_{2D}^U$  with  $L_Z$ ) must deform around the spheres whilst remaining in the mid-plane  $L_Z$ , as shown in Fig. S6. Due to such bending, the flow angle  $\theta_f$  associated with a manifold connection  $S_0$  and a sphere on the lower boundary of  $\Gamma_0$  is more accurately represented by a line tangent to the spheres immediately to the right of  $S_0$  and left of the associated sphere in  $\Gamma_0$ , as indicated by the red line shown in Fig. S7.

If the angle of this line is  $\theta_f$  and the  $i, j$  coordinates of these two spheres are  $(j_1, i_1), (j_2, i_2)$  for the left and right spheres respectively, then the  $(X, Y)$  coordinates of the tangent contact points at each end of the red line is then  $(X_1, Y_1) = (\ell j_1 + \sin(\pi/2 + \theta_f), \ell i_1 + \cos(\pi/2 + \theta_f)), (X_2, Y_2) = (\ell j_2 + \sin(3\pi/2 + \theta_f), \ell i_2 + \cos(3\pi/2 + \theta_f))$ . The slope of this line is then given as

$$\tan \theta_f = \frac{\ell \Delta i - 2 \cos \theta_f}{\ell \Delta j + 2 \sin \theta_f}, \quad (5)$$

where  $\Delta i = i_2 - i_1, \Delta j = j_2 - j_1$ . For spheres located at arbitrary  $j$  along the lower boundary of  $\Gamma_0$ ,  $\Delta i = 1, \Delta j = j - 2$ , and substituting these into (5) yields for a relationship between  $\theta_f$  and  $j$  as

$$j_{\text{lower}}(\theta_f) = 2 + \cot \theta_f - \frac{2}{\ell \sin \theta_f}. \quad (6)$$

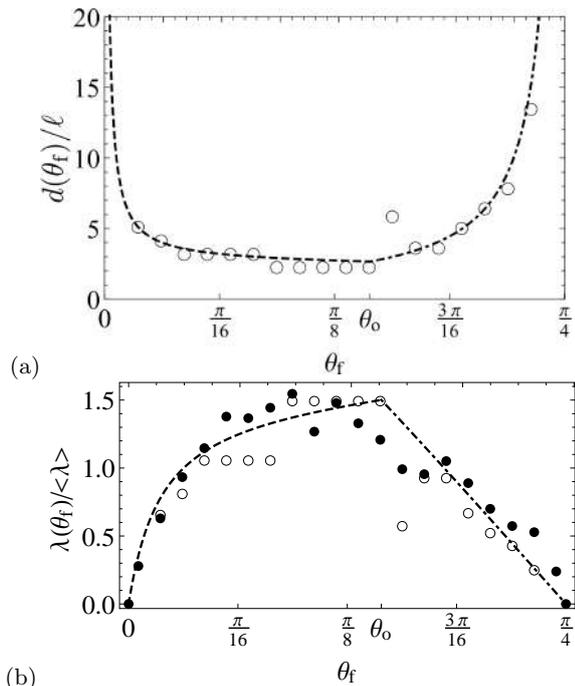


FIG. S8. (a) The approximate manifold distance  $d(\theta_f)$  (normalized by  $\ell$ ) as predicted by the lower (dashed) and upper (dot-dashed) curves as a function of the mean flow orientation  $\theta_f$ , and numerical data (open circles). (b) Prediction of the normalised infinite-time Lyapunov exponent  $\lambda(\theta_f)/\langle\lambda\rangle$  from  $d_{\text{lower}}(\theta_f)$  (dashed) and  $d_{\text{upper}}(\theta_f)$  (dot-dashed) as compared to data from numerical simulations (filled circles) and the scaling  $\lambda \sim 1/d$  (open circles).

Rather than constrain  $j$  to integer values corresponding to sphere locations within the BCC lattice, we now approximate  $j$  as the set of real numbers  $j \geq 1$  to yield a continuous set of flow angles  $\theta_f$ . Substitution into (3) then yields a continuous estimate as a function of flow orientation  $\theta_f$  of the distance between  $S_0$  and a sphere on the lower boundary of  $\Gamma_0$  whose manifolds intersect transversely as

$$d_{\text{lower}}(\theta_f) = \ell \sqrt{1 + \left(2 + \cot \theta_f - \frac{2}{\ell \sin \theta_f}\right)^2}, \quad 0 < \theta_f \leq \theta_o. \quad (7)$$

For manifold connections between  $S_0$  and spheres on the upper boundary of  $\Gamma_0$ , the situation is more complex as the forward/backward streamlines must meander between the two rows of spheres aligned at  $\theta = \pi/4$  (the

lower one of which corresponds to the upper boundary of  $\Gamma_0$ ), as shown in Fig. S7. As a result, the flow orientation  $\theta_f$  aligns more closely with the line which directly connects sphere  $S_0$  to the corresponding sphere on the upper boundary of  $\Gamma_0$  (as shown by the purple line in Fig. S7), although as shown in Fig. S6, bending of streamlines around spheres also translates these streamlines in the  $X$ -direction.

We assume this translation corresponds to an effective shift of the upper envelope of  $\Gamma_0$  in the  $X$ -direction by a fixed amount denoted as  $\ell - \tilde{\ell}$ , as shown by the dash-dotted blue line in Fig. S7 where  $0 < \tilde{\ell} \leq \ell$  is such that (4) is satisfied. The  $X$ -coordinate at which this line (given as  $Y = X - \tilde{\ell}$ ) intersects the line  $Y = X \tan \theta_f$  emanating from sphere  $S_0$  is then  $X = \tilde{\ell}/(1 - \tan \theta_f)$ , yielding the relationship for  $j_{\text{upper}} = X/\ell$  as

$$j_{\text{upper}}(\theta_f) = \frac{\tilde{\ell}}{\ell} \frac{1}{1 - \tan \theta_f}. \quad (8)$$

Again if we consider  $j$  as a continuous rather than discrete variable, then by substituting this into (2) we obtain an expression for the distance from  $S_0$  to the corresponding sphere on the upper boundary of  $\Gamma_0$  as a function of flow orientation  $\theta_f$  as

$$d_{\text{upper}}(\theta_f) = \tilde{\ell} \frac{1}{\cos \theta_f - \sin \theta_f}, \quad \theta_o < \theta_f \leq \pi/4, \quad (9)$$

and from (4), (7), (9)  $\tilde{\ell}/\ell \approx 1.0604$ . The resultant prediction of the manifold distance

$$d(\theta_f) = \begin{cases} d_{\text{lower}}(\theta_f), & 0 < \theta_f \leq \theta_o, \\ d_{\text{upper}}(\theta_f), & \theta_o < \theta_f \leq \pi/4, \end{cases} \quad (10)$$

is shown in Fig. S8a. Under the scaling  $\lambda(\theta_f) \sim 1/d(\theta_f)$ , and by normalising via  $\langle\lambda\rangle \equiv \int_0^{\pi/4} \lambda(\theta_f) d\theta_f$ , the resultant prediction agrees quite well with the numerical data, as shown in Fig. S8b.

\* daniel.lester@rmit.edu.au

- [1] D. R. Lester, M. Dentz, and T. Le Borgne, *Journal of Fluid Mechanics* **803**, 144 (2016).
- [2] D. R. Lester, G. Metcalfe, and M. G. Trefry, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 174101 (2013).
- [3] M. Brooks and J. N. Hartnack, *Physics of Fluids* **11**, 314 (1999).

## 4.4 Questions ouvertes

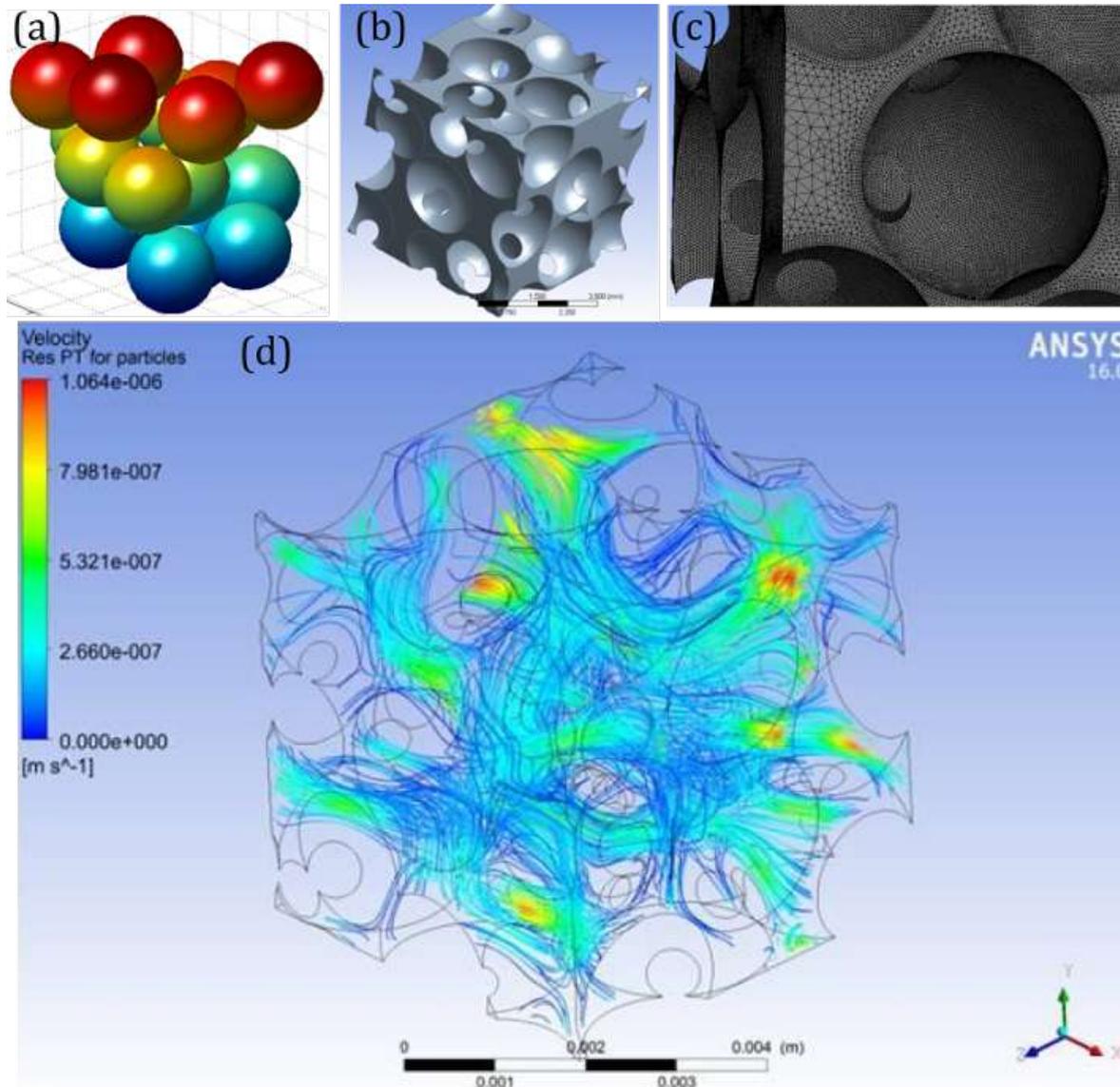


FIGURE 4.4 – Simulation d'écoulement de Stokes dans un milieu poreux granulaire désordonné (réalisé à l'aide de Ansys CFX). (a) Empilement aléatoire de sphères. (b) Domaine de fluide associée. (c) Maillage du domaine de fluide. (d) Vitesses lagrangiennes.

- On pourrait tout d'abord généraliser le problème à d'autres mailles cristallines, telle la maille cubique FCC, voire d'autres mailles non cubiques. Quelle serait la maille cristalline générant le plus de chaos? Pour quelle orientation d'écoulement? Pourrions nous prédire, pour une maille cristalline donnée, l'orientation moyenne d'écoulement à appliquer à travers le milieu pour générer le mélange le plus efficace?
- Enfin, qu'en est-il des empilements de grain aléatoires (tel que celui montré à la figure 4.4)? Dans quelle mesure cette théorie est-elle valable pour de tels milieux? Comme les milieux poreux granulaires ordonnés ou aléatoires partagent les mêmes caractéristiques topologiques, théoriquement les mêmes mécanismes à l'origine du chaos devraient aussi y être présents. Nous avons relié la valeur de l'exposant de

Lyapunov à la fréquence d'apparition des intersections hétéroclines. Seule la fréquence devrait être affectée dans le cadre des milieux poreux aléatoires. Dans ce cas, notre interrogation se réduit à une question de degrés, i.e. de quantification de l'exposant de Lyapunov. Nous nous attendons à un exposant de Lyapunov en deçà de celui de Lester *et al.* [2013] ( $\lambda \approx 0.12$ ) pour les réseaux de pores aléatoires (milieux poreux continus conçus pour éviter au maximum les recirculations dans les zones de fortes courbures). Dans tous les cas, l'exposant de Lyapunov sera très probablement compris entre les minimum  $\lambda \approx 0$  et maximum  $\lambda \approx 0.16$  mesurés dans les mailles cubiques périodiques: l'arrangement aléatoire ne possédant aucune symétrie, la déformation transverse ne peut être nulle. N'étant pas non plus périodique, la déformation ne peut être à chaque itération systématiquement augmentée du même nombre. Cette hypothèse reste cependant à vérifier, et fait l'objet du prochain chapitre.

## 4.5 Références

- LESTER, D. R., METCALFE, G. et TREFRY, M. G. (2013). Is Chaotic Advection Inherent to Porous Media Flow? *Phys. Rev. Lett.*, 111(17):174101. [138](#), [155](#)
- LESTER, D. R., METCALFE, G. et TREFRY, M. G. (2014). Anomalous transport and chaotic advection in homogeneous porous media. *Phys. Rev. E*, 90(6):63012. [138](#)
- SURANA, A., GRUNBERG, O. et HALLER, G. (2006). Exact theory of three-dimensional flow separation. Part 1. Steady separation. *Journal of Fluid Mechanics*, 564. [142](#)

*CHAPITRE 4. CARACTÉRISATION DU MÉLANGE CHAOTIQUE DANS UN  
ARRANGEMENT CRISTALLIN DE GRAINS: PRÉSENTATION DES RÉSULTATS*

---

# Chapitre 5

## Etude expérimentale du mélange chaotique dans un milieu poreux 3D granulaire désordonné

### Sommaire

---

<b>5.1 Objectifs de l'étude expérimentale.</b>	<b>158</b>
<b>5.2 Matériel et méthodes</b>	<b>160</b>
5.2.1 Expériences de transport de soluté: présentation du dispositif expérimental et de ses différentes composantes.	161
5.2.2 Expérience de suivi de particules en 3D (3DPTV): présentation du dispositif expérimental	174
<b>5.3 Résultats préliminaires - Etat d'avancement</b>	<b>175</b>
5.3.1 Ecoulement d'un traceur à travers un arrangement aléatoire de grains	175
5.3.2 Traitement des données: mesure de la longueur de l'interface de colorant	176
5.3.3 Conclusion	179
<b>5.4 Références</b>	<b>180</b>

---

## 5.1 Objectifs de l'étude expérimentale.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré numériquement que les milieux poreux ordonnés pouvaient, sous certaines conditions, être le siège d'advection chaotique. Nous avons également exploré le lien entre les barrières au transport de nature cinématique et l'étendue du chaos, via le calcul de l'exposant de Lyapunov. Pourtant, à notre connaissance il n'existe, encore aujourd'hui, aucune validation expérimentale de la nature chaotique du mélange en milieu poreux 3D. Plus précisément, et bien que plusieurs études expérimentales d'écoulement dans les milieux poreux 3D aient déjà émis l'hypothèse d'un mélange transverse 'accéléré' en mettant en évidence le mouvement hélicoïdal des éléments de fluides (Ye *et al.* [2015]), ou bien en relevant la dimension fractale de l'interface de mélange (Tsuda *et al.* [2011]), aucune expérience n'a encore établi de lien clair entre la topologie de l'espace des pores et l'advection chaotique que ce dernier induit potentiellement. Hormis cette question centrale, une multitude de questions restent encore en suspens: l'advection chaotique est-elle inhérente à tous les milieux poreux selon l'hypothèse émise par Lester *et al.* [2013], qu'ils soient naturels ou synthétiques, ordonnés ou désordonnés, hétérogènes ou homogènes? Si oui, comment peut-on visualiser les structures cinématiques génératrices de chaos dans ces milieux par nature opaques? Comment quantifier l'advection chaotique expérimentalement? Pour un milieu poreux aléatoire, quelle serait l'intensité du chaos, telle que quantifiée par la valeur de l'exposant de Lyapunov, en comparaison au chaos observé dans les milieux ordonnés étudiés numériquement au chapitre précédent?

Pour répondre à ces questions, nous avons planifié trois expériences différentes. À la différence du chapitre précédent, les milieux poreux considérés dans ce chapitre sont tous constitués d'un arrangement aléatoire de grains, structure plus proche du désordre caractérisant les milieux poreux naturels en général. De plus, cette démarche permet de compléter la réponse à la question de l'inhérence du mélange chaotique dans les milieux poreux, déjà entamée dans le chapitre précédent.

Comme nous l'avons vu, la nature chaotique d'un système dynamique peut être démontrée si celui-ci arbore des intersections homoclines ou hétéroclines, ou un exposant de Lyapunov positif (chaque condition impliquant l'autre). Ce chapitre expose les différentes études expérimentales que nous avons mises en place pour apporter l'une ou l'autre de ces démonstrations:

- Une première expérience de visualisation des mécanismes à l'origine du mélange chaotique à l'échelle du pore, par la mise en évidence des variétés 2D émergentes de la surface des grains. Comme expliqué au chapitre précédent, ce sont les intersections transverses (hétéroclines) de ces variétés qui permettent l'émergence du chaos dans le mélange de solutés. Nous prévoyons d'injecter un soluté à partir d'un point précis dans l'espace en amont du milieu poreux, de façon à ce qu'il touche et enrobe un grain en aval, et d'analyser si le soluté est bel et bien expulsé du grain sur

une variété instable 2D (mécanisme illustré par les figures 3.19b.c.). Car si les variétés 2D existent, l'attraction transverse qu'elles imposent à leur voisinage fait que le colorant devrait venir rapidement épouser leur surface.

- Deux expériences cherchant à quantifier l'amplitude du chaos (via l'exposant de Lyapunov) selon deux méthodes distinctes: i) par suivi temporel du contour dans une section transverse d'un panache de colorant à mesure que celui-ci se déforme en pénétrant à l'intérieur du milieu poreux. Cette expérience est très similaire à celle devant révéler les mécanismes cinématiques à l'origine du chaos. Il suffirait juste de prolonger les variétés sur une distance suffisamment grande pour leur laisser l'espace de s'étirer exponentiellement; ii) en appliquant une méthode appelée 'chaos topologique' (Thiffeault [2005]) à notre écoulement 3D, qui permet une estimation d'une limite inférieure de l'exposant de Lyapunov par la seule connaissance de la façon dont les lignes de courant s'enchevêtrent entre elles du fait de leur mouvement hélicoïdal, formant une 'tresse'. Le principe de cette méthode est illustrée à la figure 5.1. A partir de l'analyse topologique de cette tresse, il est possible d'estimer une limite inférieure de la déformation subie par le fluide environnant. L'avantage de cette méthode est qu'elle nécessite beaucoup moins de particules que pour les deux méthodes employées précédemment, à savoir l'observation des distances de séparation de particules constituant une ligne, ou le calcul des gradients de vitesse. Cette expérience consiste donc à suivre le mouvement de particules dans

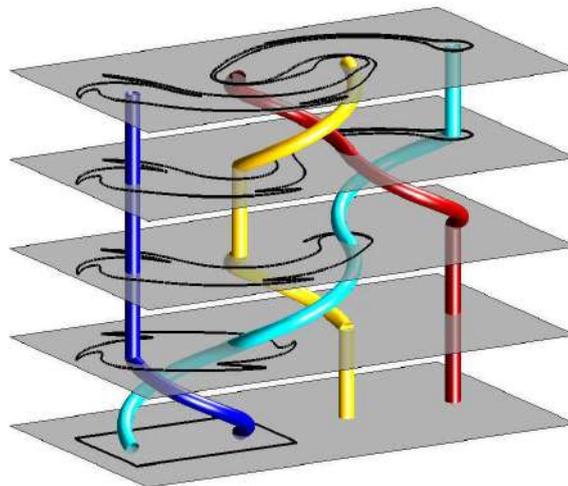


FIGURE 5.1 – Trajectoires de quatre agitateurs définissant une tresse dans un diagramme espace-temps (la direction verticale représentant l'évolution temporelle du système) à partir de leur mouvement dans un système 2D. Leur effet sur la déformation d'une ligne de fluide est révélé par une ligne noire, initialement rectangulaire. Issu de Thiffeault et Finn [2006].

l'écoulement, et à reconstruire leur trajectoire. Cette méthode appelée vélocimétrie par suivi de particules (ou 'Particle Tracking Velocimetry') a déjà été utilisée dans l'étude 2D du chapitre 2.

Dans la suite de ce chapitre, nous détaillons tout d'abord brièvement la technique d'ajustement des indices optiques sur laquelle sont fondées toutes nos expériences 3D

pour récolter l'information à l'intérieur d'un milieu poreux 3D, et caractériser la cinématique d'un écoulement 3D. Puis nous présentons l'ensemble des dispositifs expérimentaux, avant de développer la fonction de chaque composant plus en détail. Enfin nous discutons dans la dernière section les résultats obtenus et l'état d'avancement de ces travaux.

## 5.2 Matériel et méthodes

Toutes ces expériences ont en commun la nécessité de caractériser la cinématique de l'écoulement dans l'espace des pores. La principale contrainte à l'extraction de ces informations à l'intérieur des milieux poreux est bien sûr leur opacité (en plus de la difficulté évidente de capturer l'ensemble de la dynamique d'un système 3D). Les techniques les plus couramment employées pour s'en affranchir peuvent se diviser en deux catégories, qui sont la microtomographie aux rayons X ou 'micro-CT' (utilisée par exemple par [Bijeljic et al. \[2011\]](#)), et l'ajustement de l'indice optique d'une solution liquide avec celui des grains afin d'obtenir un milieu quasi transparent (i.e. homogène optiquement) pour une longueur d'onde fixée. La première méthode doit en général être combinée avec un modèle numérique d'écoulement car elle n'offre pour l'instant que la possibilité de reconstruire l'architecture 3D de la matrice solide (la reconstruction d'un champ de concentration avec cette technique n'en est encore qu'à ses balbutiements [[Yabusaki et al., 1998](#)]). La deuxième méthode, dite iso-indice (ou 'index matching'), a fait l'objet de développements récents ([Dijksman et al. \[2012\]](#); [Hassan et Dominguez-Ontiveros \[2008\]](#); [Wiederseiner et al. \[2011\]](#)) qui ont permis la mesure du champ de concentration, le suivi de particules dans les milieux poreux 3D ([Cenedese et Viotti \[1996\]](#); [Cushman \[2001\]](#); [Holzner et al. \[2015\]](#); [Kleinfelder et al. \[2005\]](#); [Northrup et al. \[1993\]](#); [Peurrung et al. \[1995\]](#); [Stohr et al. \[2003\]](#)), ou bien encore la caractérisation de la compaction des grains ([Brodu et al. \[2015\]](#); [Slotterback et al. \[2008\]](#)). Nous avons opté pour cette technique pour toutes nos expériences.

**Principe de la technique d'ajustement de l'indice optique:** La méthode iso-indice consiste à mélanger deux liquides dont les indices de réfraction encadrent celui du solide. En variant la proportion des deux liquides dans la solution, on peut faire correspondre les indices optiques de la solution et du solide de façon à rendre le milieu optiquement homogène. Dans ce cas, le faisceau lumineux traverse le milieu sans être ni réfléchi ou réfracté aux interfaces fluide-solide. Ces interfaces disparaissent alors à notre vue, et les grains deviennent invisibles. Il est important de noter qu'il n'est possible d'atteindre l'homogénéité optique d'un milieu qu'à une seule longueur d'onde. En effet, dans les milieux autres que le vide, la vitesse de la lumière varie avec la longueur d'onde, ce qui a pour effet de dévier des faisceaux lumineux de longueurs d'onde différentes selon différents angles à l'interface entre 2 milieux (loi de Snell-Descartes): ce phénomène est la dispersion op-

tique. La dispersion optique étant une propriété propre à chaque milieu transparent, on ne peut ajuster l'indice de réfraction du liquide sur celui du solide que pour une unique longueur d'onde. D'ailleurs, l'indice de réfraction d'un milieu est donnée pour une certaine longueur d'onde de référence ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ , le plus souvent). Nous reviendrons plus loin dans ce chapitre sur la procédure de l'expérience iso-indice, après la description des expériences de traçage, car elles partagent quasiment le même dispositif optique.

### 5.2.1 Expériences de transport de soluté: présentation du dispositif expérimental et de ses différentes composantes.

En association avec la méthode d'iso-indice, et afin de visualiser et extraire quantitativement l'information sur le champ de concentration (crucial pour nos deux expériences de transport de soluté), nous avons utilisé une technique de mesure non-intrusive appelée Fluorescence induite par laser ou 'Laser Induced Fluorescence' (LIF). Cette méthode est couramment utilisée pour la caractérisation du mélange en 3D, que ce soit dans les milieux poreux (Peurrung *et al.* [1995]; Stohr *et al.* [2003]; Yoon *et al.* [2006]), dans les écoulements visqueux (FOUNTAIN *et al.* [2000]; Rothstein *et al.* [1999]) dans les écoulements gazeux (Hu et Koochesfahani [2002]) dans les écoulements liquides turbulents (Dahm et Dimotakis [1987]; Dimotakis [1986]; Webster *et al.* [2003]), ou tout type d'écoulement en général (Crimaldi [2008]). Son principe est schématisé à la figure 5.2. Cette technique

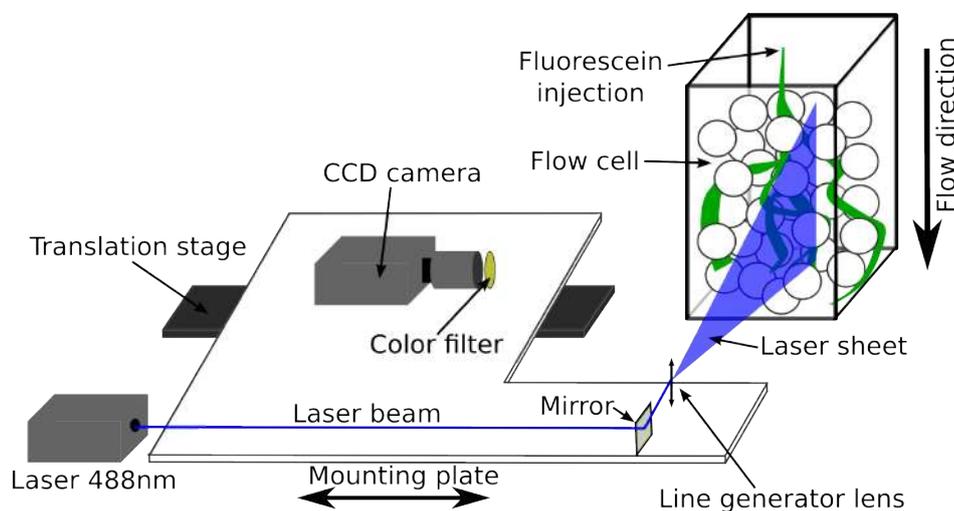


FIGURE 5.2 – Schéma du dispositif expérimental de transport de soluté. Les billes de verre sont montrées pour plus de clarté, mais dans les conditions de l'expérience elles deviennent invisibles lorsque plongées dans le fluide iso-indice.

consiste à scanner un panache de colorant fluorescent par un plan laser que l'on déplace dans le milieu. Le laser excite le colorant dans la tranche, qui absorbe cette énergie et en réaction réémet de façon isotrope une lumière à une plus grande longueur d'onde, avec une intensité proportionnelle à l'intensité de la lumière incidente et à la concentration du colorant (pour des solutions suffisamment diluées). Une caméra placée perpendicu-

lairement au plan laser, et restant focalisée sur celui-ci, récolte uniquement la gamme de longueurs d'onde d'émission du colorant, par l'intermédiaire d'un filtre optique adéquat placé devant la caméra. Ensuite, en calibrant l'intensité lumineuse émise par une concentration connue de colorant et observée par la caméra à une certaine distance, il est possible de reconstituer le champ de concentration 3D en assemblant les champs de concentration 2D ainsi mesurés. Nous avons assemblé un tel dispositif expérimental pour nos

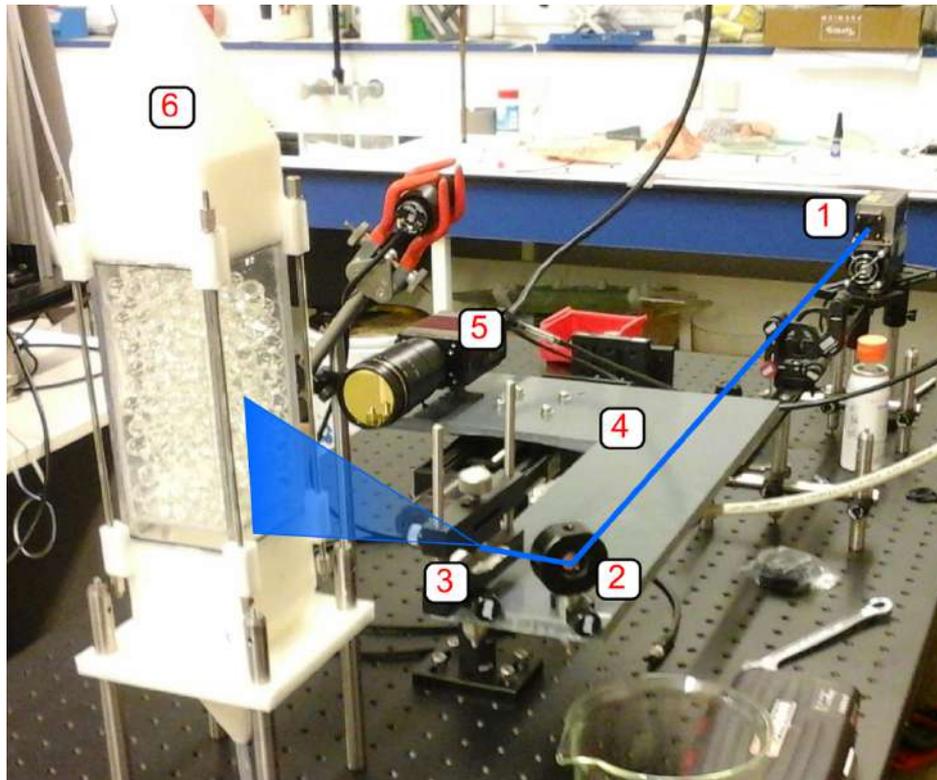


FIGURE 5.3 – Photo de la cellule d'écoulement, et du dispositif optique. Ses principaux composants: 1.Laser, 2.Miroir, 3.Lentille génératrice de plan laser, 4.Table à déplacement, 5.Caméra, 6. cellule d'écoulement.

deux expériences de transport de soluté, dont un cliché est disponible à la figure 5.3. Le dispositif est quasiment le même pour les deux expériences: la dimension de la cuve, le dispositif optique, l'injection de soluté restent inchangés; seule la taille des grains varie (une liberté octroyée par la nature intrinsèquement adimensionnelle du problème). En effet, la première expérience de visualisation des variétés 2D arrimées aux grains requiert la plus grande résolution spatiale des pores. La deuxième expérience, en revanche, nécessite un nombre plus élevé de grains pour laisser l'espace à la déformation exponentielle de se développer sur plusieurs ordres de grandeur. La seule contrainte en termes de dimension est le nombre moyen minimal de couches de grains par côté de la cuve, pour que l'advection du traceur au centre de la cuve ne soit pas trop impactée par les effets de bord agissant sur l'écoulement. Ainsi nous avons utilisé des grains de 2cm de diamètre pour la première expérience, contre 1cm pour la seconde. Les dimensions de la cellule d'écoulement contenant les grains sont de  $10 \times 10 \times 15\text{cm}^3$ .

Le but étant dans tous les cas de visualiser les mécanismes purement cinématiques, il est indispensable de limiter au maximum les effets de diffusion. Dans les deux cas, un soluté très peu diffusif est injecté continuellement dans un écoulement stationnaire à travers le milieu poreux. L'intérêt de cette injection est que, une fois qu'un panache est établi dans le milieu poreux, il n'évolue presque plus dans le temps. Cela nous laisse théoriquement suffisamment de temps pour enregistrer le panache. La seule contrainte est de limiter au maximum les effets de diffusion sur le temps qu'il faut au panache pour traverser tout le milieu poreux. De la sorte, le champ de concentration devrait être essentiellement binaire. Dans la suite de cette sous-partie, nous revenons plus en détails sur les différents composants du dispositif expérimental.

### 5.2.1.1 Dispositif d'acquisition optique

**Le système d'illumination:** La cellule d'écoulement est traversée par un plan lumineux dont la source est une diode laser Oxsius émettant en continu, à une puissance réglable de 0 à 150mW, une radiation lumineuse à une longueur d'onde de 488nm, proche du pic de longueur d'onde d'excitation du fluorophore choisi - la fluorescéine - à 490nm (cf. figure 5.4). Le faisceau laser, d'un diamètre de 0.8mm, est converti en une ligne laser d'intensité uniforme se propageant dans l'espace (formant la nappe laser 2D) au moyen d'une lentille spécialement conçue à cet effet, et qui apporte une amélioration aux lentilles cylindriques généralement employées dans ce but qui génèrent un profil d'intensité gaussien. Pour scanner le milieu avec la nappe laser ainsi créée, le faisceau laser est préalablement réfléchi à 90° par un miroir fixé sur une table à déplacement (de même pour la lentille génératrice de ligne laser, voir schéma du dispositif expérimental de la figure ). C'est le déplacement du système miroir+lentille qui permet la translation de la nappe laser dans la cellule. La puissance du laser est réglée à 15mW environ.

**Le fluorophore:** Un fluorophore est injecté dans la cellule d'écoulement iso-indice pour les deux expériences de traçage (la visualisation des structures bi-dimensionnelles à l'origine du chaos, et la déformation de l'interface d'un traceur). Notre choix du fluorophore s'est porté sur la fluorescéine, selon ces critères:

- Une brillance importante: la brillance est la capacité d'un fluorophore à émettre une lumière intense lorsque celui-ci est illuminé à sa longueur d'onde d'excitation. Cette intensité de fluorescence  $F$  est proportionnelle à l'absorbance  $A$  du faisceau laser par le milieu  $F = KA = K(I_0 - I)$  avec  $I_0$  l'intensité lumineuse à la sortie du laser, et  $I$  l'intensité du rayon laser traversant le milieu homogène et isotrope, évoluant suivant la loi de Beer-Lambert. Ce qui donne:

$$F = K(I_0 - I) = KI_0(1 - 10^{-\epsilon cd}) \quad (5.1)$$

avec  $\epsilon$  le coefficient d'extinction (ou absorbance spécifique) qui reflète la probabi-

lité d'absorption d'un photon par une molécule,  $c$  la concentration du fluorophore et  $d$  la longueur traversée. Pour des solutions suffisamment diluées, i.e.  $\epsilon cd < 0.05$  et on peut approximer l'équation (5.1) par:

$$F = KI_0\epsilon cd \quad (5.2)$$

La constante de proportionnalité est égale à  $K = \log(10)\phi = 2.3\phi$ , avec  $\phi$  le rendement quantique du fluorophore qui est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par la molécule. Nous avons au final:

$$F = 2.3\phi I_0\epsilon cd \quad (5.3)$$

Pour des solutions suffisamment diluées, la brillance (efficacité de la fluorescence) dépend donc linéairement de deux propriétés intrinsèques du fluorophore, le coefficient d'extinction  $\epsilon$  et le rendement quantique  $\phi$ :

$$F \propto \epsilon.\phi \quad (5.4)$$

$\epsilon$  varie typiquement entre 5 000 et 250 000  $\text{cm}^{-1}.\text{M}^{-1}$ , alors que  $\phi$  varie entre 0.05 et 1. Pour la fluorescéine dissoute dans l'eau,  $\epsilon=80000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à 488nm et  $\phi = 0.9$ . Puisque nous ne cherchons pas à mesurer le champ de concentration dans toutes ses nuances, il importe peu de respecter la condition extrême  $\epsilon cd < 0.05$ , mais nous choisissons un compromis raisonnable entre absorption minimisée de la nappe laser et intensité de fluorescence en se conformant à  $\epsilon cd < 1$ , qui donne  $C < 0.4 \text{ mg/L}$ .

- La fluorescéine est résistante au photoblanchiment (ou 'photobleaching'), c'est-à-dire à la destruction de la fluorescence par une exposition prolongée ou une lumière incidente trop intense. Le risque est de perdre la relation de proportionnalité entre la lumière émise et la concentration du fluorophore, voire de détruire toute fluorescence. Heureusement, ici nous ne cherchons qu'à détecter la présence de fluorescéine, l'impact potentiel de ce problème est donc très relatif.
- Son déplacement de Stokes (distance entre les maxima d'excitation et d'émission du fluorophore) est d'environ 25nm (les spectres d'absorption et d'émission de la fluorescéine sont visibles en figure 5.4). Le déplacement de Stokes reflète l'ampleur de la zone de chevauchement entre les deux spectres. La zone de chevauchement implique que des photons émis par le fluorophore même peuvent être de nouveau absorbés sur leur trajet par d'autres molécules du fluorophore, qui vont elles-mêmes émettre d'autres photons. On comprend aisément que cela nuit à la mesure d'un champ de concentration. Typiquement, plus grand est le déplacement de Stokes, meilleur est considéré le fluorophore, car la probabilité que celui-ci fluoresce à l'extérieur de la nappe laser est moindre. Cependant dans notre cas, un autre

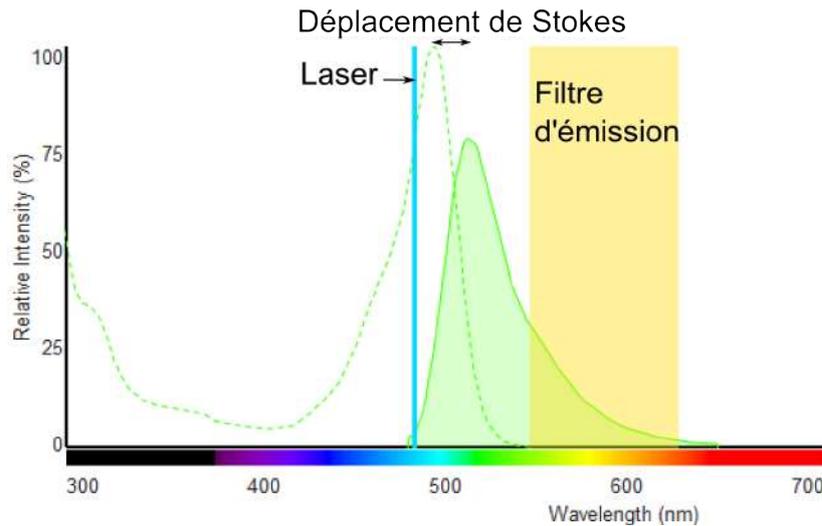


FIGURE 5.4 – Spectres d’absorption/excitation (en pointillé vert) et spectre d’émission (ligne pleine verte) de la fluorescéine. La ligne verticale bleue marque la longueur d’onde du laser à 488nm. La zone orangée correspond à la bande-passante du filtre placé sur la caméra.

paramètre lié à l’ajustement de l’indice optique entre en jeu. En effet, nous avons vu qu’un bon iso-indice n’est réellement possible que pour une seule longueur d’onde, en l’occurrence dans notre cas la longueur d’onde d’émission du fluorophore. Plus on s’éloigne de cette longueur d’onde, plus le décalage entre les indices de réfraction du liquide et du solide sera grand, selon leurs dispersions optiques respectives. Cela vaut donc aussi pour la longueur d’onde du laser, qui est typiquement choisie de façon à correspondre au plus près du pic d’excitation du fluorophore. Plus le déplacement de Stokes sera grand, et plus la nappe laser sera par conséquent réfractée par les multiples interfaces fluide/bille du milieu poreux. Nous sommes donc contraint par deux phénomènes qui vont dégrader la visualisation du champ de concentration, soit une réabsorption/réémission du fluorophore à l’extérieur de la nappe laser pour un faible déplacement de Stokes, soit une déflexion de la nappe laser pour un déplacement de Stokes trop important. Heureusement, nous ne cherchons pas à mesurer les variations de concentration, mais simplement à détecter la présence de fluorescéine pour les deux expériences de traçage, et n’avons donc que peu à nous soucier du phénomène de réabsorption/réémission. Pour cela, le déplacement de Stokes de la fluorescéine de 25nm est un bon compromis.

- Enfin, elle s’adsorbe peu à la surface des grains (beaucoup moins que la rhodamine 6G par exemple). Aux échelles de temps caractéristiques de notre expérience, on peut considérer qu’il n’y a pas d’interaction avec la matrice solide.

**L’acquisition des images:** La capture de la fluorescence dans la nappe laser est réalisée à l’aide d’une caméra monochrome AVT Prosilica GT33000, dotée d’un capteur CCD Kodak KAI-08050 de  $3296 \times 2472$  pixels, avec une profondeur de couleur de 8 ou 12 bits. La taille des cellules photosensibles du capteur est de  $5.5\mu\text{m}$ . Avec cette caméra, nous pouvons

saisir et sauvegarder jusqu'à 14 images/s, à pleine résolution. Nous lui avons associé un objectif CVO permettant d'avoir un champ de  $15\text{cm} \times 12\text{cm}$  à une distance focale de 15cm. Dans ces conditions, la résolution spatiale des images est d'environ  $40\mu\text{m}/\text{pixel}$ . La résolution spatiale dans la profondeur est contrainte par l'épaisseur de la nappe laser, qui est de 0.8mm. Un filtre passe-bande Midopt placé devant la caméra récupère une quantité significative de fluorescence, en laissant passer uniquement les longueurs d'ondes allant de 540 à 620nm (cf. figure 5.4) avec une transmission supérieure à 90%, tout en absorbant à plus de 99% toutes les autres longueurs d'ondes.

A l'instar du système miroir+lentille, la caméra est fixée sur la table à déplacement, permettant de toujours maintenir la focale au niveau de la nappe laser. Il est à noter qu'il existe un écart de chemin optique - entre la distance caméra-miroir, et la focale - qui s'accroît lorsque la nappe laser pénètre plus avant dans le milieu poreux, car l'indice optique du milieu est différent de celui de l'air ambiant, auquel cas le miroir et la caméra doivent être déplacés indépendamment. Dans notre cas, cet effet est limité par l'épaisseur relativement importante de la nappe, mais devrait être corrigé pour une épaisseur plus fine. La saisie des images est synchronisée avec la table à déplacement, à l'aide d'un code Labview que nous avons écrit pour l'occasion: la table à déplacement se meut pas-à-pas; le pas de déplacement et l'amplitude totale du déplacement sont des paramètres que l'on fixe avant le début de l'expérience. A chaque arrêt, la table à déplacement fait une pause pour laisser le temps à la caméra de prendre une image. Le temps d'exposition est de 15ms. Le temps entre deux images n'est pas une contrainte dans notre expérience, car l'injection continue génère un panache stationnaire. L'injection continue limite aussi les effets de diffusion affectant le panache, puisque ce dernier est constamment renouvelé. Le panache est censé être stationnaire, ce qui nous laisse théoriquement tout le temps pour la saisie des images. Nous obtenons enfin une pile d'images verticales, qui doivent être recombinaisonnées pour la reconstruction du panache en 3D.

### 5.2.1.2 La cellule d'écoulement

**Milieus poreux et préparation du fluide iso-indice:** Un ajustement fin de l'indice optique n'est pas une étape à négliger, car un bon iso-indice est l'élément clé déterminant complètement la qualité des résultats à venir. C'est pourquoi les matériaux doivent être choisis avec soin, principalement selon leur qualité optique: essentiellement une bonne uniformisation de l'indice optique du matériau solide, et un bon état de surface. Mais d'autres critères de sélection des phases fluide et solide, autres qu'optiques, entrent aussi en jeu:

- Tout d'abord, nous devons nous placer dans le régime de Stokes afin d'éviter tout effet inertiel, ce qui implique  $Re \ll 1$ . De tous les paramètres dont dépend le nombre de Reynolds (la vitesse du fluide, sa viscosité, et la dimension caractéristique de l'écoulement), la viscosité est de loin la variable la plus simple à ajuster. Le liquide

doit donc être suffisamment visqueux pour respecter les conditions du régime de Stokes.

- Elles doivent être stables chimiquement sur la durée de l'expérience.
- Dans la mesure du possible, elles doivent être peu nocives, pour une manipulation plus aisée et sereine.
- Elles ne doivent pas être trop chères, car nos expériences nécessitent des volumes de l'ordre du litre.

En considérant ces contraintes, nous avons sélectionné la combinaison glycérol-eau pour la solution liquide et des billes de verre sphériques en guise de grains pour composer notre milieu. Ces composants respectent en effet globalement tous nos critères. Les indices de réfractons  $n_d$  du glycérol et l'eau ont été mesurés respectivement à 1.473 et 1.332, à 20°C et à 589nm. Le glycérol pur est environ 1000 fois plus visqueux que l'eau. Le glycérol est également inoffensif et relativement bon marché. Le seul inconvénient à cet attelage glycérol-eau est la nature hygroscopique (tendance à absorber l'humidité dans l'air) du glycérol, qui peut nuire à l' 'index matching' en altérant l'indice de réfraction de la solution, en particulier lorsque la proportion de glycérol dans le mélange est proche de 100%. En outre, pour une solution avec une proportion massique de glycérol supérieure à 95%, même un ajout d'une très petite portion d'eau peut faire chuter drastiquement sa viscosité. Cela nous contraint à manipuler rapidement le glycérol pour éviter au maximum tout contact avec l'air ambiant. Pour leur part, les billes de verres sont choisies spécifiquement pour leur bonne qualité optique. Néanmoins, de par le mode même de fabrication des billes de verre, une très légère variation de l'indice de réfraction d'une bille à l'autre, ainsi qu'à l'intérieur même d'une bille, est inévitable. La qualité de l'iso-indice doit être testée par l'expérience.

**Expérience d'ajustement de l'indice optique:** Dans la pratique, l'obtention d'un milieu poreux avec une transparence acceptable exige que les deux indices optiques soient au minimum ajustés jusqu'à trois décimale près (Dijksman *et al.* [2012]). La connaissance au préalable des indices optiques ne peut nous donner qu'une idée au premier ordre des proportions dans la mixture. Nous avons donc élaboré notre propre protocole d'ajustement de l'indice de réfraction, dont le dispositif expérimental est schématisé à la figure 5.5, ainsi qu'une photographie disponible en figure 5.6. Des billes de verre sont d'abord immergées dans une cuve contenant du glycérol pur. De l'eau distillée est ensuite progressivement ajoutée au glycérol au moyen d'une burette graduée. Le tout est maintenu à une température fixe de 20°C en plongeant la cuve dans un bain thermostaté, car l'indice de réfraction varie également selon la température, mais différemment selon le milieu. Selon Dijksman *et al.* [2012] un bon iso-indice exige une température stable à plus ou moins 1°C près, au maximum. De fait, on peut observer une dégradation significative de la transparence du milieu pour un écart de température de 1°C seulement.

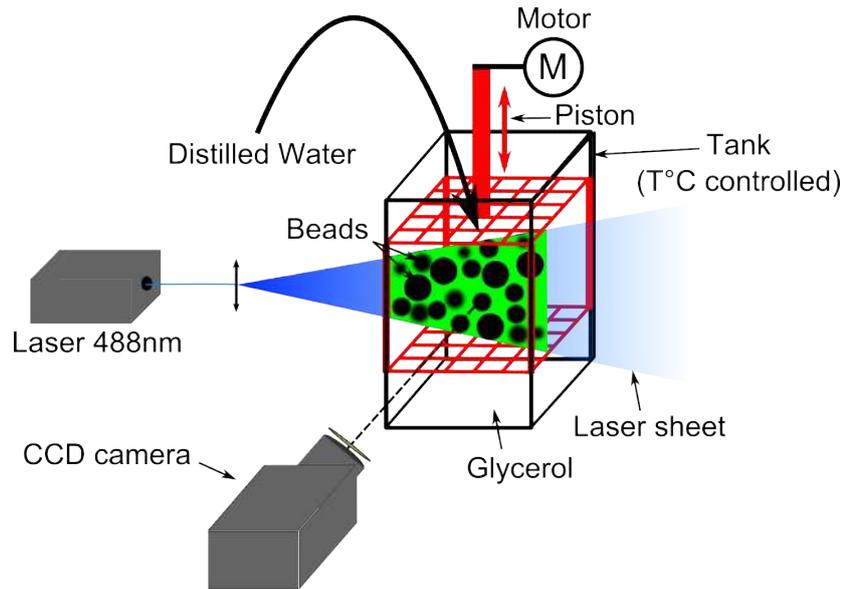


FIGURE 5.5 – Schéma du dispositif expérimental d'ajustement de l'indice de réfraction.

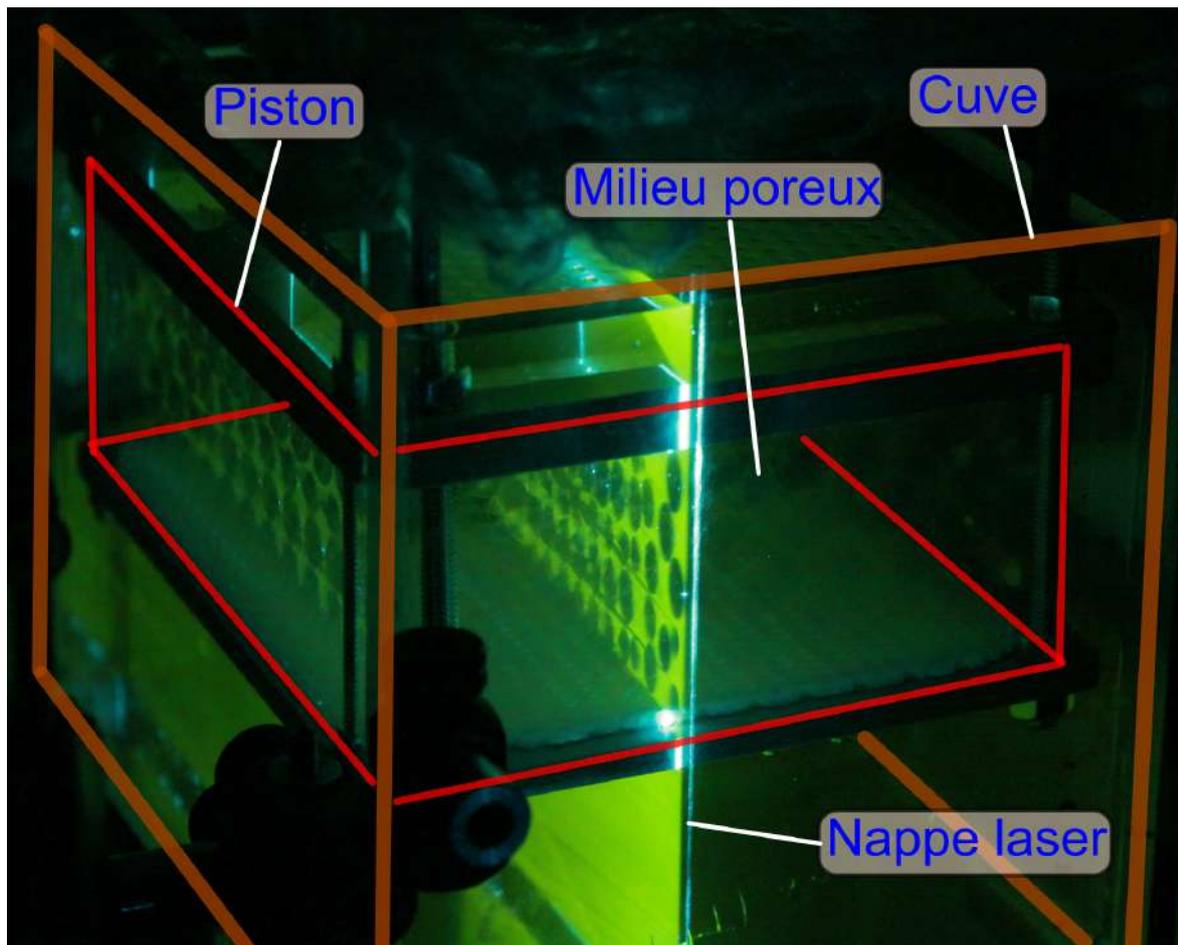


FIGURE 5.6 – Photo du dispositif expérimental d'ajustement de l'indice de réfraction en fonctionnement. Le bain thermostaté n'était pas utilisé lors de la prise de cette image.

La principale difficulté technique de cette expérience concerne l'homogénéisation d'une mixture très visqueuse en présence des grains, car les grains sont plus denses que la mixture et se consolident sur le fond de la cuve. Il est bien sûr possible de préparer plusieurs solutions à différente proportion d'eau avant de rajouter les billes de verre, mais cela devient vite très fastidieux. Comment s'assurer alors que la mixture est bien homogène jusque dans les interstices entre les grains? Pour ce faire, nous avons imaginé un dispositif qui permette de mélanger rapidement les deux substances, en se servant justement de la présence des billes, et en anticipant quelque peu le fort pouvoir mélangeur des milieux poreux: les billes de verre sont intercalées entre deux grilles qui laissent passer le fluide. Le tout est actionné par un moteur qui lui imprime un mouvement de haut en bas dans la cuve, à la manière d'un piston. De cette façon, la mixture est forcée à traverser régulièrement le milieu poreux. Nous avons constaté qu'avec cette technique un mélange complet est atteint en quelques minutes seulement. Ainsi nous pouvons tester rapidement l'impact de la proportion en eau dans la mixture sur la qualité de l'iso-indice, et déterminer la proportion optimale entre les deux fluides.

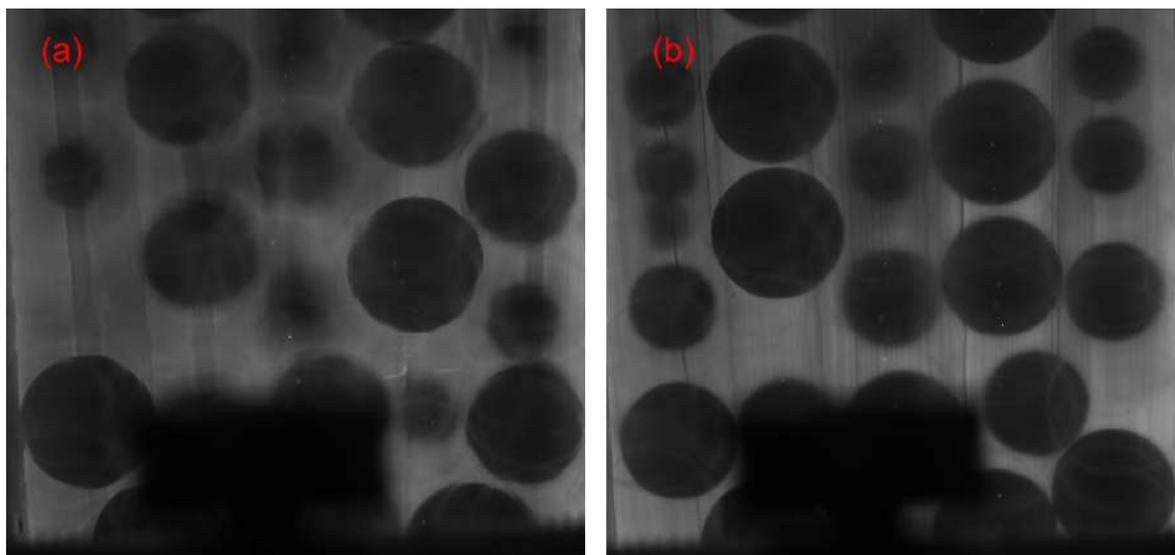


FIGURE 5.7 – Comparaison des résultats de l'expérience de l'ajustement de l'indice optique pour a. un mauvais iso-indice optique, b. un bon iso-indice optique.

Après homogénéisation de la mixture, nous évaluons la qualité de l'homogénéité optique du milieu en reprenant la technique de fluorescence induite par laser, de la manière suivante:

- L'ajustement de l'indice optique ne pouvant être véritablement effectué que pour une longueur d'onde, celle-ci est typiquement réalisée à la longueur d'onde d'émission du colorant fluorescent qui sera utilisé pour les expériences à suivre, ici la fluorescéine. La fluorescéine est préalablement dissoute dans le glycérol, ce qui n'altère en rien ses propriétés chimiques ou optiques.
- Le milieu composé de billes et de glycérol-fluorescéine est traversé par un plan laser émettant dans le bleu, à 488nm. La fluorescéine située uniquement dans ce plan est

excitée et réémet une lumière verte avec un pic à 520nm, de façon isotrope. Ainsi se détachent dans le plan des disques noirs sur fond vert (cf. photo de la figure 5.6) correspondant aux sections des billes qui, ne contenant pas de fluorescéine, contrastent fortement avec le fluide environnant.

- L'image de la tranche lumineuse est capturée par une caméra placée perpendiculaire à ce plan. Le plan focal de la caméra est positionné sur le plan lumineux. Un filtre passe-bande placé devant la caméra permet de séparer la lumière émise par le laser de celle émise par la fluorescéine, ne laissant passer que cette dernière longueur d'onde. La caméra nous fournit finalement des photos telles que celles présentées dans la figure 5.7.

La qualité de l'homogénéité optique est évaluée sur la base de ces images, et plus particulièrement sur la distorsion des interfaces des disques noirs (le fait que les bords des disques soient flous n'est aucunement imputable à un mauvais iso-indice optique, mais à la position des billes par rapport au plan laser: seules les billes traversées en leur centre par le plan laser apparaîtront nettement sur l'image). En effet, avant d'atteindre le capteur photosensible de la caméra, les photons émis par la fluorescéine dans le plan laser doivent traverser plusieurs couches de grains (non visibles sur l'image 5.6, mais bien présents). Pour un décalage important entre les valeurs des indices de réfraction du liquide et du solide, les photons sont déviés par les multiples interfaces fluide-billes. Cela se manifeste par une distorsion des bords des disques noirs, comme révélé par la figure 5.7.a., qui présente un cas de mauvais ajustement de l'indice optique. Sur cette image, on peut distinguer les interfaces des grains situés entre le plan laser et la caméra (dans ce cas environ 7-8 couches de billes), et la façon dont la superposition de ces interfaces perturbent la forme circulaire de l'interface bille-fluide. Au contraire, lorsqu'un bon ajustement de l'indice optique est atteint, les rayons ne sont plus réfractés, et les disques ont une forme quasi-parfaite, comme illustré par la figure 5.7.b. Ce bon iso-indice est obtenu pour des proportions glycérol-eau de 99.6%-0.4% en masse, à 20°C. Cette mixture est celle que nous utiliserons toujours par la suite. Des précautions sont à prendre afin d'éviter que le liquide n'absorbe l'humidité de l'air ambiant.

La totalité de la cellule d'écoulement (ainsi que les tubes apportant les fluides) est placée dans un bain thermostaté qui maintient la température constante à 20°C, la même température à laquelle a été réalisé l'ajustement de l'indice optique. Au besoin, il est aussi possible d'agir sur la température pour affiner l'iso-indice.

**Le Système d'injection:** Un écoulement à travers le milieu poreux est imposé au moyen d'un contrôleur de pression Elvsys OB1. La pression imposée en entrée pour compenser la résistance hydraulique et forcer l'écoulement est de 300 mBar. Un débitmètre en sortie permet de s'assurer de la stationnarité de l'écoulement. Afin d'avoir un écoulement le plus homogène possible dans la section transverse à la cellule, et pas seulement localisé

au centre, nous avons repris le principe de l'injecteur triangulaire de l'expérience de traçage en 2D (voir chapitre 2) qui a déjà fait ses preuves, pour l'appliquer à notre expérience d'écoulement 3D: cela se traduit par un injecteur en forme de pyramide, dont le sommet est relié par un tube au contrôleur de pression, sa base venant épouser la section carré de la cellule contenant le milieu poreux. Une pyramide semblable est présente à l'autre extrémité de la cellule. Les billes de verre sont soutenues par une grille qui laisse passer l'écoulement. Pour éviter (i) que la grille n'affecte la forme du panache de fluorescéine avant sa pénétration dans le milieu poreux et (ii) que l'empilement de grains soit fluidisé par les forces de trainée qu'il subit de la part du fluide, l'écoulement global est imposé de haut en bas.

L'injection de la fluorescéine dans l'écoulement se fait par une aiguille à l'intérieur de la pyramide supérieure au-dessus des billes, et plus précisément par une cavité placée latéralement sur son embout, orientée dans le sens de l'écoulement. La vitesse d'injection du fluorophore est contrôlée par un pousse-seringue, et calculée précisément pour correspondre à la vitesse de l'écoulement global de façon à en perturber au minimum le flux. En outre, l'aiguille est fichée dans une 'bille' ou 'rotule' métallique solidaire de la pyramide, qui permet de l'orienter dans tout les sens. S'ajoute à cela la possibilité de translater à volonté l'aiguille dans la rotule, tout est restant parfaitement étanche: ce système donne ainsi la liberté d'explorer tout l'espace pour choisir le point d'injection du colorant. Ce mécanisme est inestimable surtout pour l'expérience de visualisation des variétés 2D émergent des surfaces des billes, qui nécessite de viser des billes en particulier et donc d'injecter le fluorophore en des points très précis dans l'espace.

**Estimation du coefficient de diffusion moléculaire dans le fluide iso-indice:** Le coefficient de diffusion de la fluorescéine dans la solution est donnée par la relation de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (5.5)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\eta$  la viscosité dynamique, et  $r$  le rayon de la particule. La viscosité dynamique  $\eta$  mesurée de cette solution à 20°C est de 0.5 Pa.s,  $r$  vaut environ 5 Å,  $T=293,15$  K, ce qui donne au final une estimation du coefficient de diffusion théorique à hauteur de  $D \approx 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s, soit environ 500 fois plus petit que le coefficient de diffusion de la fluorescéine dans l'eau. En tenant compte de ce coefficient de diffusion, et pour une vitesse de fluide dans les interstices entre les grains estimée à 0.02cm/s et une dimension caractéristique de l'ordre d'un diamètre de grain (1cm), le nombre de Péclet est environ égal à  $Pe \approx 10^6$ . Ainsi, à titre de comparaison, lorsqu'une particule met en moyenne  $t_a = 750$  s à traverser tout le milieu poreux (environ 15 grains), dans le même temps elle ne s'est déplacée par diffusion que de  $l_d = \sqrt{2Dt_a} = 0.004$  cm, soit 0.004 diamètre de grain.

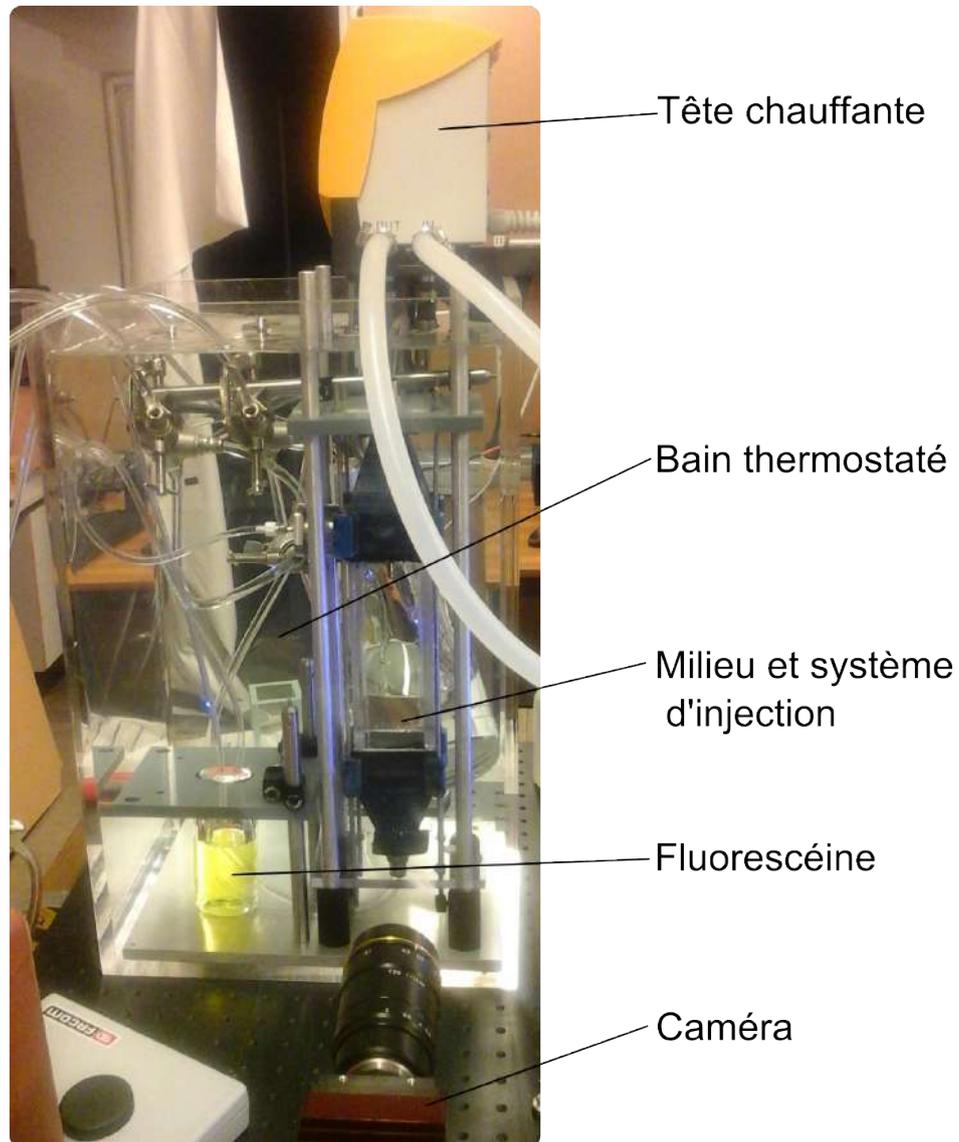


FIGURE 5.8 – Photo de l'ensemble du dispositif expérimental: l'ensemble de la cellule d'écoulement, ainsi que les cuves contenant les fluides à injecter et toute la connectique, sont placés dans un bain thermostaté.

**Contrôle de la température:** Enfin, ayant constaté que l'amplitude de variation de la température dans le laboratoire dépassait régulièrement les 1°C, nous avons été contraint de placer l'ensemble de la cellule d'écoulement ainsi que les récipients contenant les fluides à injecter dans un bain thermostaté, afin de maintenir le tout à la température constante à laquelle a été effectuée l'expérience d'iso-indice (une photo de l'ensemble du dispositif est visible à la figure 5.8).

### 5.2.1.3 Obtention d'un écoulement stationnaire



FIGURE 5.9 – Photo du panache de fluorescéine dans la cellule d'écoulement, pour un écoulement homogène (sans les billes). Le flux est dirigé du bas vers le haut.

Une fois que le milieu poreux est saturé par le fluide, et qu'un écoulement est imposé dans la cellule, la première chose à vérifier est la stationnarité à la fois de l'écoulement et de l'injection du fluorophore, car ceux-ci peuvent être altérés de diverses façons: fuites de liquides, différences de viscosité dues à distribution homogène de température, écart de vitesse entre l'injection du fluorophore et le liquide environnant... Pour ce faire, nous avons réalisé une injection de soluté dans un écoulement homogène, i.e. dans la cellule dont on a ôté les billes (cf. figure 5.9). Le débit est fixé de manière à garantir  $Re \ll 1$ . Sur cette figure, nous pouvons voir que le filament de fluorescéine suit un trajet globalement rectiligne, tel qu'attendu. Le filament reste stable dans le temps, ce qui est même plus important. L'essai est donc concluant, et l'écoulement tout comme l'injection peuvent être considérés comme stationnaires.

En outre, on constate que le filament s'élargit par diffusion à mesure qu'il est transporté par l'écoulement. Pour limiter à l'avenir cet effet de diffusion transverse, il suffira d'augmenter la vitesse de l'écoulement, dans la limite  $Re \ll 1$ .

## 5.2.2 Expérience de suivi de particules en 3D (3DPTV): présentation du dispositif expérimental

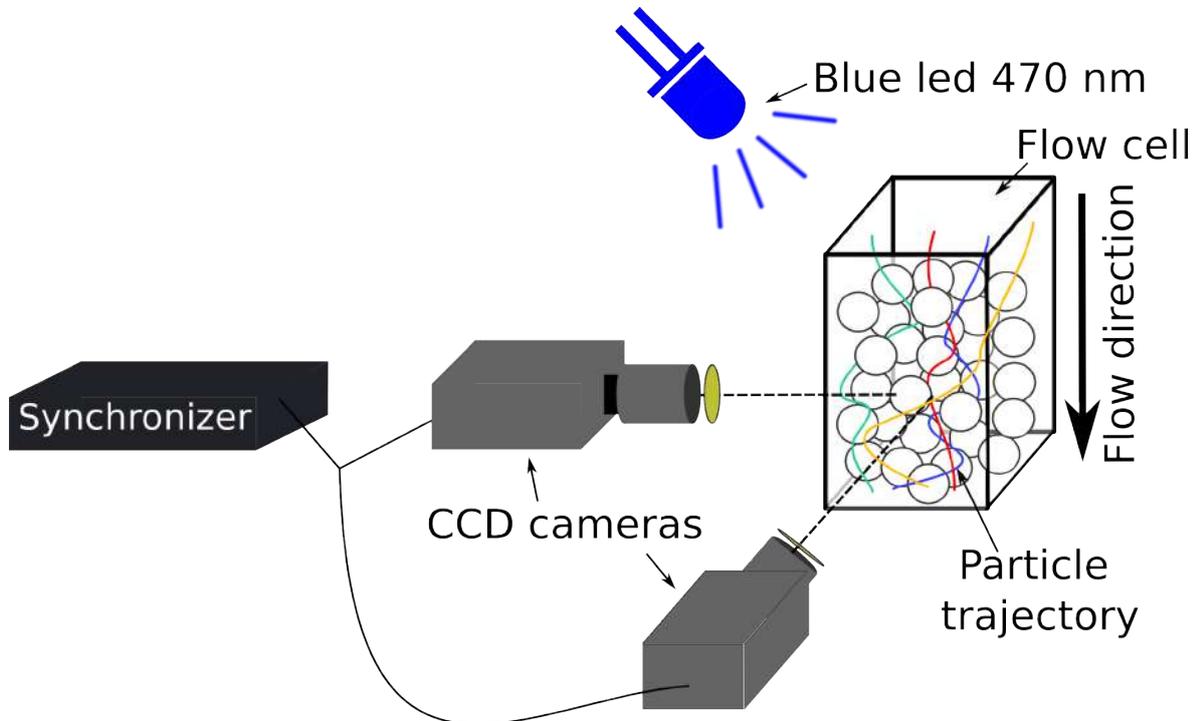


FIGURE 5.10 – a. Coupes horizontales du panache de colorant reconstituées après traitement des images verticales. b. Binarisation du champ de concentration et calcul des périmètres (ligne rouge).

La '3DPTV' est une technique de mesure des vitesses lagrangiennes dans un écoulement 3D. Comme son nom l'indique, cette méthode repose sur le suivi de particules solides et la reconstruction de leur trajectoire dans l'espace tri-dimensionnel. Pour ce faire, des particules sont introduites dans l'écoulement. Elles sont choisies de manière à ce que leur déplacement soit directement représentatif de l'écoulement, tels des éléments fluides. Il faut donc qu'elles soient suffisamment petites pour que leur présence n'influence pas l'écoulement. Par ailleurs, elles ne doivent pas être soumises au mouvement Brownien, ce qui implique qu'elles ne soient pas trop petites (de taille non-submicrométrique). Contrairement aux expériences de traçage, l'ensemble de la cellule d'écoulement est illuminé (voir le schéma de la figure 5.10). Le suivi des trajectoires est assuré par deux caméras disposées perpendiculairement l'une à l'autre afin de les localiser précisément dans les trois dimensions de l'espace. Les caméras sont interfacées grâce à Labview. Un signal est envoyé depuis l'ordinateur aux deux caméras qui déclenche la prise d'images. Un synchroniseur placé entre l'ordinateur et les caméras assure que la prise d'images se fasse exactement au même moment entre les deux caméras. Le tout est interfacé sous Labview. Ce dispositif expérimental est maintenant prêt pour effectuer les premières expériences de suivi de particules, qui font partie des perspectives de cette thèse.

### 5.3 Résultats préliminaires - Etat d'avancement

#### 5.3.1 Écoulement d'un traceur à travers un arrangement aléatoire de grains

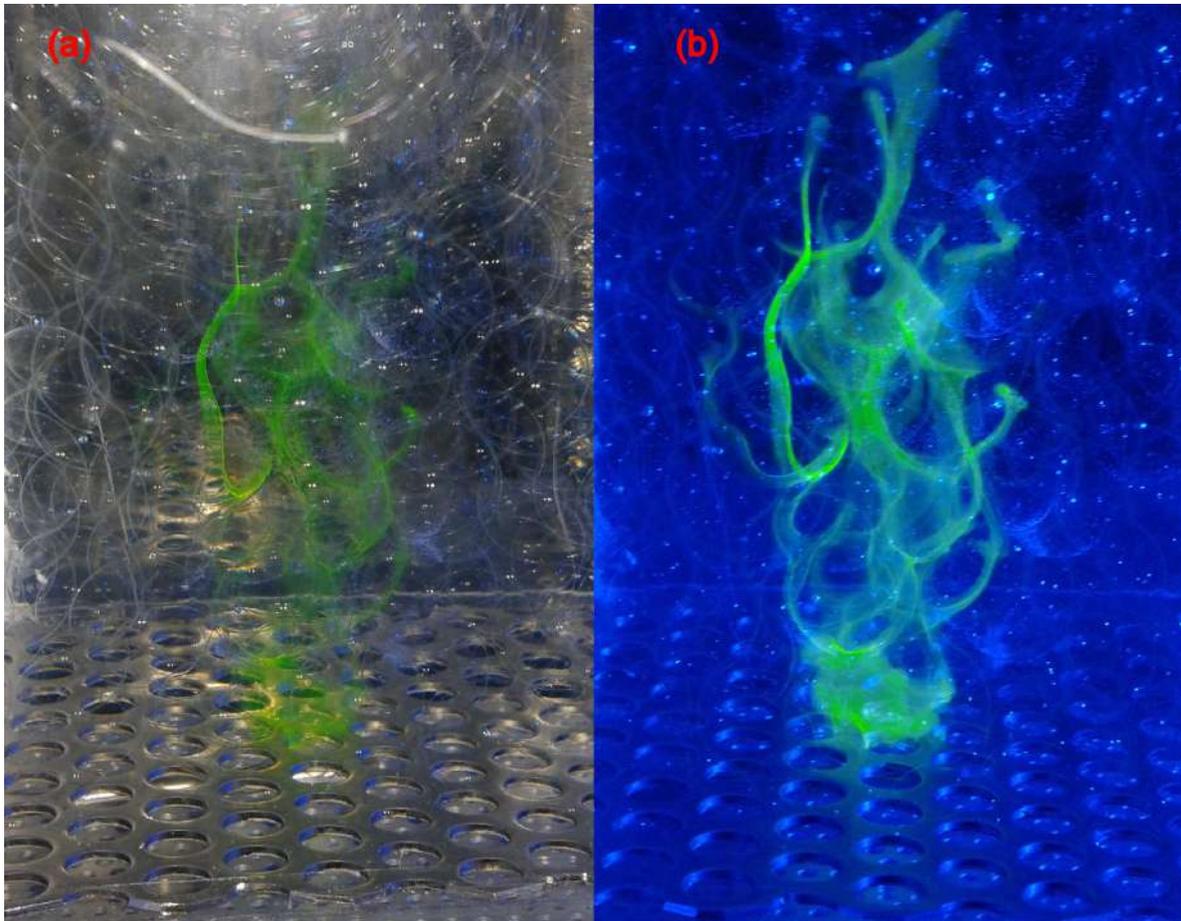


FIGURE 5.11 – Photos du panache de fluorescéine au premier stade de sa propagation dans le milieu poreux, exposée soit a. à une lumière blanche, soit b. à une LED émettant à une longueur d'onde de 477nm. Les photos sont prises avec un appareil photo couleur commun. Dans ce cas, l'écoulement est dirigé du bas vers le haut. L'injection du colorant a lieu juste en dessous de la grille soutenant les grains.

Nous avons réalisé une expérience d'injection de colorant en présence de billes de verre. L'objectif est d'observer la façon dont la présence des grains impacte la forme rectiligne du panache dans la cellule vide. La figure 5.11 donne un premier aperçu 3D du panache de fluorescéine, lors des premiers stades de son injection. L'ensemble est saisi sous différentes conditions d'illumination. La figure 5.11.a. rend compte de ce que nous observons typiquement sous lumière 'naturelle'. Les interfaces des billes sont facilement distinguables et opacifient significativement le panache de colorant, illustrant l'impossibilité d'ajuster l'indice de réfraction à l'ensemble des longueurs d'ondes. Heureusement, sous des conditions d'éclairage plus favorables telles qu'affichées par la figure 5.11.b., la qualité de transparence optique est de bien meilleure qualité. Dans ce cas l'ensemble de

la cellule est exposée à une source lumineuse diffuse (i.e. émettant dans toutes les directions, au contraire du laser qui est une source ponctuelle) de longueur d'onde proche de celle du laser, nous permettant de voir le panache dans son ensemble. La fluorescéine se détache maintenant nettement du reste du milieu, même si des imperfections à la surface des grains génèrent quelques petites nuisances optiques en réfléchissant la lumière incidente bleue vers l'appareil photo. Cependant dans les conditions normales d'acquisition (caméra Prosilica+filtre passe-bande), le contraste promet d'être encore meilleur en ne capturant que la lumière verte émise par la fluorescéine. En terme de cinématique, et par contraste avec le filament de fluorescéine transporté dans un écoulement homogène de la figure 5.9, nous pouvons d'ores et déjà constater l'impact certain de la présence des grains sur la forme du filament, puisque celui-ci s'est maintenant séparé en plusieurs filaments différents après n'avoir progressé tout au plus que de 5-6 grains dans la direction globale de l'écoulement.

La figure 5.12 expose un test similaire d'injection de fluorescéine, toujours illuminé par la LED, mais cette fois-ci les images sont saisies à l'aide du dispositif d'acquisition normalement dévolu à ces expériences, composé de la caméra Prosilica et du filtre passe-bande. Aussi, le sens de l'écoulement est inversé par rapport aux précédents tests, du haut vers le bas, car dans les cas décrits précédemment la grille perturbait la forme du panache de soluté avant même son entrée dans le milieu poreux. Nous voyons sur cette figure que le trajet suivi par le colorant diffère légèrement d'une image à l'autre, ce qui témoigne d'un régime transitoire de l'injection. Le régime permanent ne s'établi finalement qu'après un certain temps (non visible sur ces images). Une fois le régime stationnaire atteint, nous pouvons lancer le scan du panache de fluorescéine. Un tel exemple de scan est affiché sur la figure 5.13. La figure 5.13.a. met en exergue le principe de la fluorescence induite par laser, où seule la fluorescéine illuminée dans le plan laser émet en retour des photons, le reste du panache n'étant qu'à peine visible. Sur la figure 5.13.b. par contre le plan laser disparaît totalement pour n'afficher que la fluorescence en résultant. A raison d'une tranche tous les 0.2mm, nous obtenons une série de coupes lasers et images associées.

L'objectif, une fois la totalité du panache scannée, est d'interpoler le champ de concentration 3D obtenu afin de reconstituer des coupes horizontales du panache et de mesurer l'évolution de son périmètre, pour tester l'hypothèse de croissance exponentielle résultante des processus chaotiques.

### **5.3.2 Traitement des données: mesure de la longueur de l'interface de colorant**

Comme décrit précédemment, les lois d'étirement peuvent être déduites de la mesure de l'élongation subie par une goutte de colorant. Dans notre cas, nous nous intéressons à la dynamique temporelle du mélange transverse, ce qui, pour une injection continue

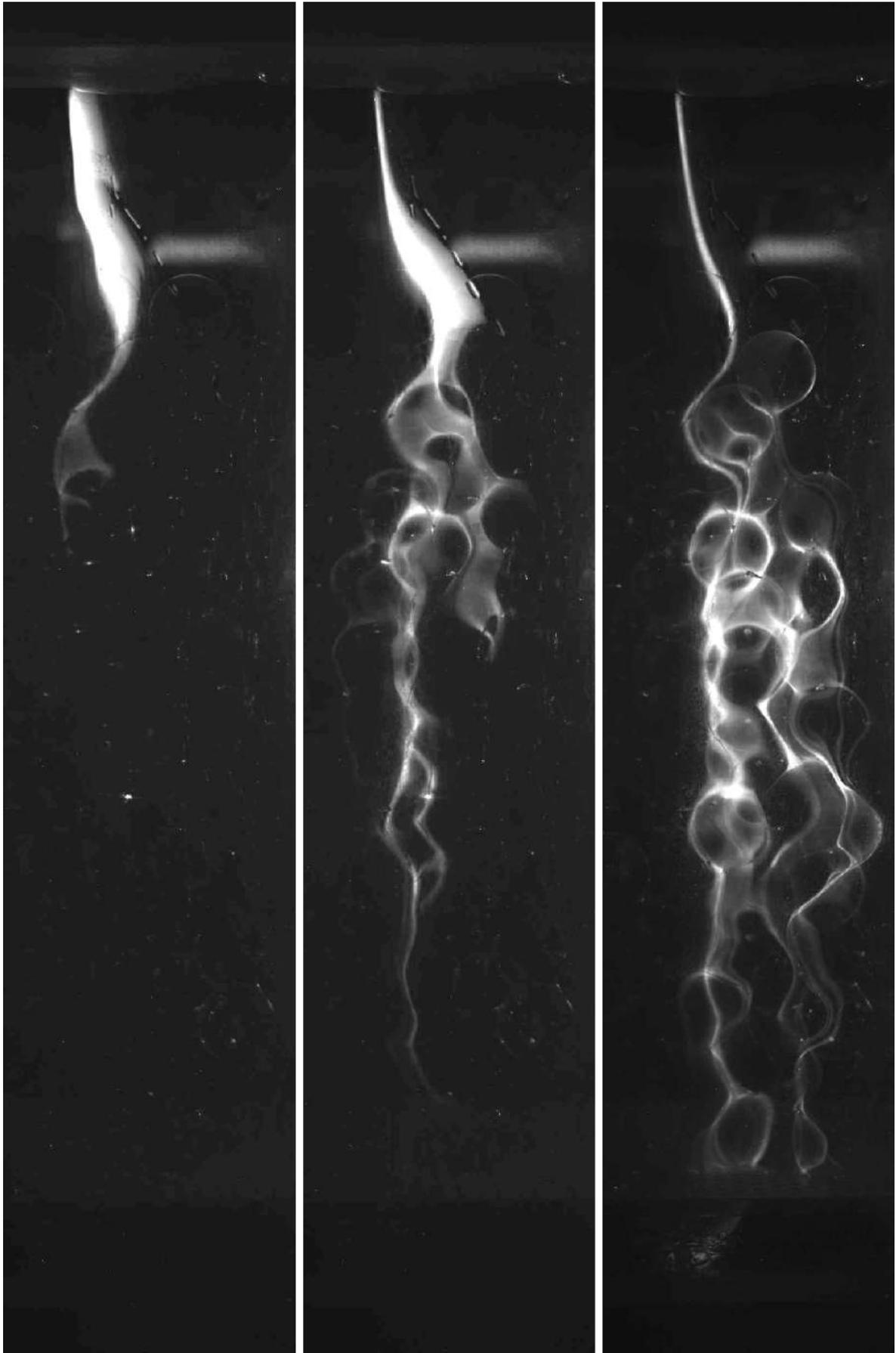


FIGURE 5.12 – Photos de l’injection de la fluorescéine dans le milieu iso-indice, prises à trois temps successifs. L’écoulement est dirigé du haut vers le bas.

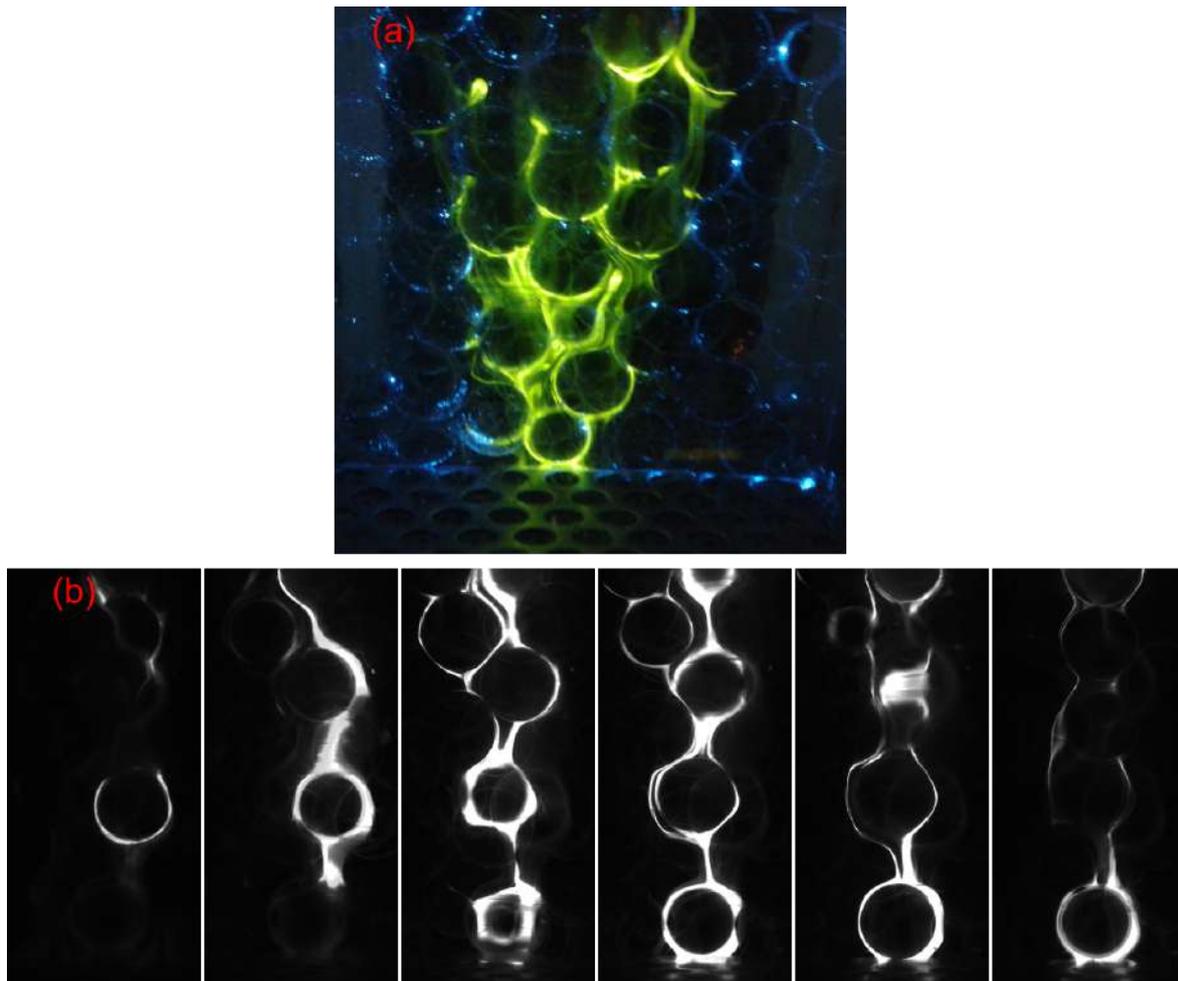


FIGURE 5.13 – a. Photo du plan laser activant la fluorescence du soluté dans la tranche, tel que directement observable par l'expérimentateur. b. Exemples de coupes verticales du panache de soluté par déplacement simultané de la nappe laser et de la caméra Prosilica qui a servi à prendre ces images.

de colorant, revient à mesurer l'évolution du périmètre du panache de soluté dans des coupes horizontales. Pour cela, nous traitons la série d'images suivant le protocole sui-

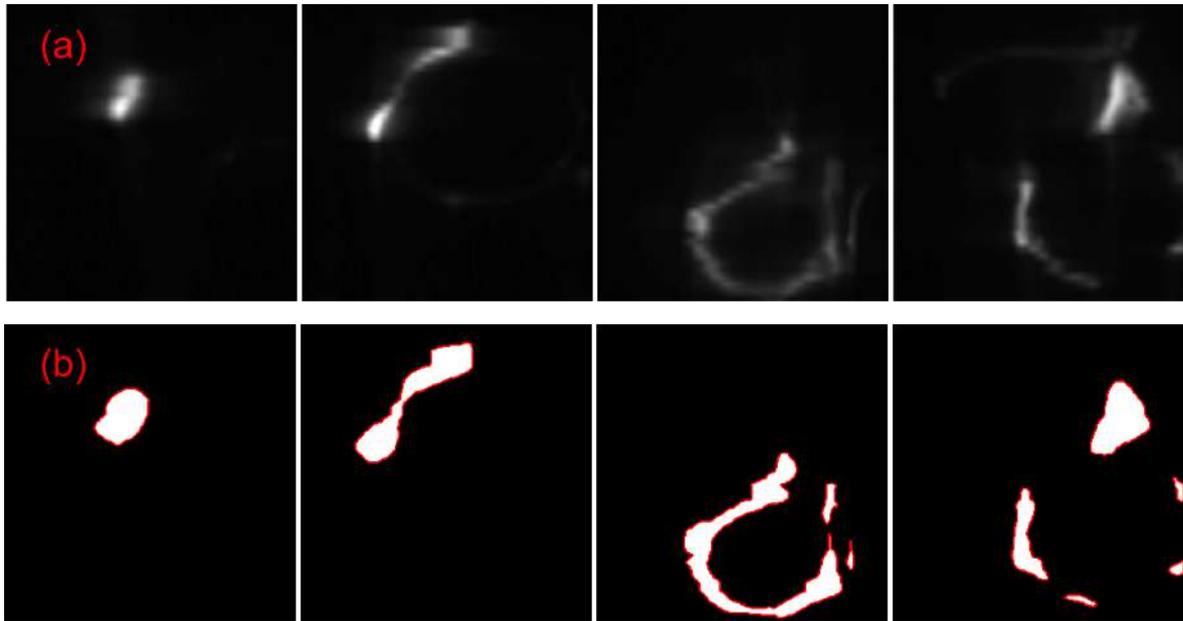


FIGURE 5.14 – a. Coupes horizontales du panache de colorant reconstituées après traitement des images verticales. b. Binarisation du champ de concentration et calcul des périmètres (ligne rouge).

vant, en utilisant Matlab:

- En premier lieu, réduction de la différence de résolution entre les pixels de l'image ( $40\mu\text{m}/\text{pixel}$ ), par rapport à la distance entre les images dans la profondeur ( $200\mu\text{m}$ ), pour diminuer le volume total des données à traiter.
- Interpolation du champ de concentration en 3D, pour ensuite en tirer l'information dans des coupes horizontales.
- Seuillage sur l'intensité pour définir un champ de concentration binaire. Obtention de cluster de pixels.
- Seuillage sur le nombre de pixels minimum dans un cluster.
- Calcul du périmètre sur les clusters restants.

### 5.3.3 Conclusion

Nous avons développé diverses techniques expérimentales pour caractériser les mécanismes cinématiques à l'origine du chaos, et quantifier la déformation du fluide, dans un milieu poreux rendu transparent par ajustement de l'indice optique du liquide y circulant, avec les billes de verre. Ces expériences analogiques prévues pour valider les théories de mélange chaotique n'ont pas encore donné de résultats quantitatifs, par manque de temps. Mais les données préliminaires obtenues sont prometteuses.

## 5.4 Références

- BIJELJIC, B., MOSTAGHIMI, P. et BLUNT, M. J. (2011). Signature of Non-Fickian Solute Transport in Complex Heterogeneous Porous Media. *Phys. Rev. Lett.*, 107(20):204502. 160
- BRODU, N., DIJKSMAN, J. a. et BEHRINGER, R. P. (2015). Spanning the scales of granular materials through microscopic force imaging. *Nature communications*, 6:6361. 160
- CENEDESE, A. et VIOTTI, P. (1996). Lagrangian analysis of non reactive pollutant dispersion in porous media by means of the particle image velocimetry technique. *Water Res. Resesearch*, 32(8):2329–2343. 160
- CRIMALDI, J. P. (2008). Planar laser induced fluorescence in aqueous flows. *Experiments in Fluids*, 44(6):851–863. 161
- CUSHMAN, J. H. (2001). Three-dimensional particle tracking velocimetry studies of the transition from pore dispersion to Fickian dispersion for homogeneous porous media. 37(4):873–884. 160
- DAHM, W. J. A. et DIMOTAKIS, P. E. (1987). Measurements of entrainment and mixing in turbulent jets. *AIAA Journal*, 25(9):1216–1223. 161
- DIJKSMAN, J. A., RIETZ, E., LORINCZ, K. A., VAN HECKE, M. et LOSERT, W. (2012). Invited Article: Refractive index matched scanning of dense granular materials. *Review of Scientific Instruments*, 83(1). 160, 167
- DIMOTAKIS, P. E. (1986). Mixing and chemical reactions in a turbulent liquid mixing layer. 170:83–112. 161
- FOUNTAIN, G. O., KHAKHAR, D. V., MEZIĆ, I. et OTTINO, J. M. (2000). Chaotic mixing in a bounded three-dimensional flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 417: S002211200000118X. 161
- HASSAN, Y. A. et DOMINGUEZ-ONTIVEROS, E. E. (2008). Flow visualization in a pebble bed reactor experiment using PIV and refractive index matching techniques. *Nuclear Engineering and Design*, 238(11):3080–3085. 160
- HOLZNER, M., MORALES, V. L., WILLMANN, M. et DENTZ, M. (2015). Intermittent Lagrangian velocities and accelerations in three-dimensional porous medium flow. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 92(1):1–6. 160
- HU, H. et KOCHESFAHANI, M. (2002). A novel method for instantaneous, quantitative measurement of molecular mixing in gaseous flows. *Experiments in Fluids*, 33:202–209. 161

- KLEINFELTER, N., MORONI, M. et CUSHMAN, J. H. (2005). Application of the finite-size Lyapunov exponent to particle tracking velocimetry in fluid mechanics experiments. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 72(5):1–12. [160](#)
- LESTER, D. R., METCALFE, G. et TREFRY, M. G. (2013). Is Chaotic Advection Inherent to Porous Media Flow? *Phys. Rev. Lett.*, 111(17):174101. [158](#)
- NORTHRUP, M. A., KULP, T. J., ANGEL, S. M. et PINDER, G. F. (1993). Direct measurement of interstitial velocity field variations in a porous medium using fluorescent-particle image velocimetry. *Chemical Engineering Science*, 48(1):13–21. [160](#)
- PEURRUNG, L. M., RASHIDI, M. et KULP, T. J. (1995). Measurement of porous medium velocity fields and their volumetric averaging characteristics using particle tracking velocimetry. *Chemical Engineering Science*, 50(14):2243–2253. [160](#), [161](#)
- ROTHSTEIN, D., HENRY, E. et GOLLUB, J. P. (1999). Persistent patterns in transient chaotic fluid mixing. *Nature*, 401(October):770–772. [161](#)
- SLOTTERBACK, S., TOIYA, M., GOFF, L., DOUGLAS, J. F. et LOSERT, W. (2008). Correlation between particle motion and voronoi-cell-shape fluctuations during the compaction of granular matter. *Physical Review Letters*, 101(25):1–4. [160](#)
- STOHR, M., ROTH, K. et JAHNE, B. (2003). Measurement of 3D pore-scale flow in index-matched porous media. *Experiments in Fluids*, 35(2):159–166. [160](#), [161](#)
- THIFFEAULT, J. L. (2005). Measuring topological chaos. *Physical Review Letters*, 94(8):1–4. [159](#)
- THIFFEAULT, J.-L. et FINN, M. D. (2006). Topology, Braids, and Mixing in Fluids. (Thiffeault):1–15. [xiii](#), [159](#)
- TSUDA, A., LAINE-PEARSON, F. E. et HYDON, P. E. (2011). Why chaotic mixing of particles is inevitable in the deep lung. *Journal of Theoretical Biology*, 286(1):57–66. [158](#)
- WEBSTER, D. R., RAHMAN, S. et DAS, L. P. (2003). Laser-Induced Fluorescence Measurements of a Turbulent Plume. *Journal of Engineering Mechanics*, 129(10):1130–1137. [161](#)
- WIEDERSEINER, S., ANDREINI, N., EPELY-CHAUVIN, G. et ANCEY, C. (2011). Refractive-index and density matching in concentrated particle suspensions: A review. *Experiments in Fluids*, 50(5):1183–1206. [160](#)
- YABUSAKI, S., STEEFEL, C., WOOD, B., JENSEN, J., DOLLINGER, H., LEENDERS, K., LEENDERS, K., BÖCK, H., TOWNSEND, D. et MOSES, W. W. (1998). Multidimensional, multicomponent, subsurface reactive transport in nonuniform velocity fields: code verification

using an advective reactive streamtube approach. *Journal of Contaminant Hydrology*, 30(3-4):299–331. [160](#)

YE, Y., CHIOGNA, G., CIRPKA, O. A., GRATHWOHL, P. et ROLLE, M. (2015). Experimental Evidence of Helical Flow in Porous Media. *Phys. Rev. Lett.*, 115(19):194502. [158](#)

YOON, J. S., GERMAINE, J. T. et CULLIGAN, P. J. (2006). Visualization of particle behavior within a porous medium: Mechanisms for particle filtration and retardation during downward transport. *Water Resources Research*, 42(6):1–16. [161](#)

# Chapitre 6

## Conclusion générale

### Sommaire

---

<b>6.1 Perspectives</b> .....	<b>186</b>
<b>6.2 Références</b> .....	<b>188</b>

---

L'objectif de cette thèse était de caractériser des phénomènes de mélange des solutés en milieux poreux, et particulièrement de quantifier l'impact de la topologie complexe si particulière de ces milieux sur le mélange. Pour établir le lien entre topologie de l'espace des pores et mélange, peu étudié jusqu'à lors, nous avons besoin d'une description du processus de mélange plus fine que l'entropie de concentration ou l'indice de dilution, par exemple. Plutôt, partant des mécanismes à la base du mélange que sont la déformation et la diffusion, nous avons choisi d'aborder ce problème d'une nouvelle manière en utilisant l'approche lamellaire [Le Borgne *et al.*, 2013, 2015; Villermaux, 2012] qui reconstruit le champ de concentration à partir de la seule connaissance de la déformation Lagrangienne, en la couplant à la diffusion. La déformation du fluide étant intrinsèquement liée à la topologie de l'espace des pores, nous pouvions ainsi ériger un modèle reliant topologie, déformation et mélange. Du reste, une étude récente [Lester *et al.*, 2013] sur la dynamique Lagrangienne dans un réseau de pore (milieu poreux continu) a émis l'hypothèse que l'advection y était chaotique, i.e. que la déformation est exponentielle, établissant un lien nouveau entre topologie et déformation. Ces auteurs ont également formulé l'hypothèse que l'advection chaotique serait inhérente à tous les milieux poreux, qu'ils soient continus ou discrets (granulaires), homogènes ou hétérogènes, car partageant des topologies similaires. Cependant jusqu'à présent cette conjoncture n'avait pas été validée numériquement et/ou expérimentalement. S'appuyant principalement sur ces travaux, nous avons dégagé deux grands axes de recherche:

- la caractérisation numérique et expérimentale de la déformation Lagrangienne à l'échelle du pore.
- la prédiction de l'état et du taux de mélange en intégrant dans le modèle lamellaire la dynamique de déformation.

Pour répondre à ces problématiques, nous avons développé à la fois des outils numériques et expérimentaux, organisés en trois études distinctes:

1. Dans une première partie (correspondant au chapitre 2), nous avons traité l'ensemble du problème (mesure de la déformation et lien avec le mélange), dans le cas d'une géométrie simplifiée: un milieu poreux 2D. Pour ce faire, nous avons réalisé deux expériences dans le même milieu: l'une de suivi de particules non-Browniennes, l'autre de suivi d'un traceur diffusif. La première expérience nous a renseigné sur la dynamique de déformation dans un milieu poreux 2D, en mesurant l'étirement d'une ligne de particules advectée dans l'écoulement. A l'instar de Le Borgne *et al.* [2013, 2015] à l'échelle de Darcy, nous avons constaté que le taux d'élongation entre particules suit un processus stochastique. Sur cette base, nous avons montré que les élongations sont distribuée selon une loi log-normale, et que leur moyenne doit suivre une loi de puissance. Plus précisément, nous avons trouvé que l'élongation moyenne évolue linéairement. Cette donnée est intégré dans un modèle pour la prédiction de l'évolution moyenne du gradient de concentration. Ces prédictions

sont comparées aux résultats de la seconde expérience, qui consiste à calculer, directement sur l'image, les gradients de concentration d'une injection continue de soluté. La moyenne du gradient de concentration calculée est en accord avec celle prédite par le modèle couplant déformation et diffusion. Le gradient de concentration suit deux régimes différents, un premier où la déformation contrôle son évolution, un second où la diffusion prend le pas sur la déformation pour dissiper les gradients.

2. Dans une seconde partie (chapitre 3 et 4), nous avons caractérisé numériquement la déformation dans un milieu poreux 3D à l'échelle du pore, avec arrangement de grain ordonné selon des structures cristalline SC et BCC. Nous avons exploré l'impact d'une variation de la direction moyenne de l'écoulement dans l'espace  $\mathcal{H} : (\phi, \theta) = [0, \pi/4] \times [0, \pi/4]$  vis-à-vis des plans de symétrie sur l'émergence des phénomènes de mélange chaotique. Nous avons quantifié le mélange chaotique par le calcul de sections de Poincaré et de l'exposant de Lyapunov. Les écoulements alignés le long de la normale à des plans de symétrie ne génèrent aucune déformation transverse nette, et  $\lambda = 0$ . Mais il s'avère que, dès que cette symétrie est rompue, nous obtenons un exposant de Lyapunov positif  $\lambda > 0$ , synonyme d'advection chaotique, et de plus avec une grande diversité de valeurs en fonction de l'orientation de l'écoulement ( $0 < \lambda < 0.16$  pour la maille BCC, équivalent à un étirement entre 1 et 70000 environ après 70 pores). En complément de l'exposant de Lyapunov, les sections de Poincaré, elles aussi très sensibles à l'orientation de l'écoulement, révèlent la présence éventuelle de régions topologiquement distinctes dans l'écoulement. Ainsi nous avons finalement pu déterminer les orientations d'écoulement générant un mélange rapide et complet dans chaque maille cubique. Nous avons également remarqué une forte différence de valeurs d'exposant de Lyapunov entre les deux mailles cristallines, puisque dans le cas SC, l'exposant moyen est égal à  $\lambda = 0.02$ .

Nous avons aussi mis en évidence les intersections hétéroclines qui certifient l'existence de chaos, en observant les interactions entre variétés 2D stables et instables qui émergent de la surface des sphères, et plus précisément se projettent des points critiques (à valeur nulle) du champ de contrainte cisailante aux parois. Pour un écoulement symétrique, les variétés instables s'intersectent avec les variétés stables toujours de manière lisse, dans le prolongement l'une de l'autre, tandis que pour un écoulement asymétrique des intersections transverses entre les variétés apparaissent. Nous avons alors pu identifier le mécanisme cinématique clé à l'origine de la forte disparité de l'amplitude de déformation pour la maille BCC dans l'espace  $\mathcal{H}$ : il s'agit de la fréquence d'apparition des intersections hétéroclines. En effet, l'exposant de Lyapunov est trouvé variant inversement proportionnellement à la distance entre l'origine des variétés 2D et leur première intersection transverse avec la variété 2D opposée. Le milieu étant périodique, plus cette distance est courte et plus le nombre d'intersections hétéroclines est important, ce qui amplifie le chaos.

Pour expliquer la forte différence en termes d'efficacité du mélange entre les mailles SC et BCC, nous avons constaté qu'un élément de symétrie de type réflexion glissée possédée par le cristal BCC (mais pas par le cristal SC) contraint les variétés à se courber davantage que dans la maille SC, ce qui augmente les chances que les variétés s'intersectent de manière transverse. Au contraire dans la maille SC, les variétés stables et instables sont presque parallèles, limitant fortement les possibilités d'intersections hétéroclines. Alors que la rupture de symétrie telle que la réflexion est une condition requise pour l'émergence du chaos, nous démontrons que d'autres symétries comme la réflexion glissée au contraire le favorisent.

Par conséquent, en révélant le caractère chaotique de l'advection dans les milieux granulaires 3D, nous montrons que la vision bi-dimensionnelle des écoulements dans les milieux poreux communément admise jusqu'ici, et qui implique que la diffusion est le seul processus mélangeant transversalement, est insuffisante: nous démontrons que des processus purement cinématique sont en réalité à l'œuvre et favorisent l'augmentation très rapide du mélange transverse, de façon incomparablement plus efficace que la seule diffusion. Le mélange en milieu poreux 3D est donc beaucoup plus efficace qu'en milieu 2D.

3. Dans la troisième et dernière étude, détaillées dans le chapitre 5, nous avons cherché à démontrer par l'expérience les résultats numériques précédents. L'objectif est double: certifier la nature chaotique de l'advection dans de tels milieux, et la quantifier. Nous avons planifié de réaliser trois expériences pour répondre à ces questions: une première expérience de visualisation des variétés 2D amarrées à la surface des grains, à l'origine du chaos, et deux autres expériences complémentaires pour l'estimation de la déformation par l'entremise de l'exposant de Lyapunov, soit en détectant et mesurant l'évolution du contour dans des coupes transverses d'une injection continue de soluté, soit en utilisant une méthode dite de 'Topological Mixing' qui requiert le suivi des trajectoires de particules non-Browniennes advectées dans l'écoulement. Toutes ces expériences sont menées dans un milieu poreux transparent, par ajustement de l'indice optique du liquide y transitant avec les billes de verre (en guise de grains). Nous avons pu valider l'essentiel des étapes techniques pour ces expériences. Les mesures réalisées sur les premiers prototypes sont prometteuses. Si les résultats s'avéraient conformes aux hypothèses, ils remettraient définitivement en cause les fondements mêmes des concepts classiques de mélange en milieux poreux.

## 6.1 Perspectives

Les perspectives immédiates sont les suivantes: en premier lieu, la prédiction des PDFs de gradient de concentration à partir des PDFs d'élongations constituerait un pas

supplémentaire vers la caractérisation complète de l'état de mélange, par rapport à nos mesures de la moyenne du gradient de concentration, qui ne nous renseigne que sur le taux global de mélange. Ce lien n'a jamais été démontré expérimentalement auparavant. En second lieu, nous devons prouver la nature de l'advection 3D par l'expérience, en quantifiant l'exposant de Lyapunov et en visualisant les barrières cinématiques à l'origine du chaos.

Les perspectives à plus long terme à ce travail concernent principalement l'évaluation des implications de la nature chaotique de l'advection sur:

- le mélange à l'échelle macroscopique. Cette problématique découle naturellement des travaux présentés dans cette thèse, car elle y réunirait tous les ingrédients. L'idée est d'employer à nouveau la modélisation lamellaire du mélange en intégrant la nouvelle donnée de déformation exponentielle et en la couplant avec la diffusion, pour répondre aux questions suivantes: sur quelle gamme de Péclet l'advection chaotique a-t-elle le plus d'importance? Pour quelles durées? Quelles sont les conséquences à grande échelle?
- le transport à l'échelle macroscopique, et particulièrement la dispersion. En effet, les lignes de courant 3D de par leur nature chaotique et leur propension à remplir tout l'espace, sont ergodiques. La conséquence de cette propriété sur le transport est que les particules, même sans diffusion, vont très vite expérimenter une multitude de vitesses différentes transversalement à l'écoulement. Cela peut avoir pour effet de retarder significativement la dispersion longitudinale  $\sigma_x^2$ , en réduisant le temps de passage du régime ballistique  $\sigma_x^2 \sim t^2$  vers le régime super-diffusif  $\sigma_x^2 \sim t^\alpha$  avec  $1 < \alpha < 2$ . Pour cette raison, il pourrait être intéressant de quantifier l'impact de l'advection chaotique à l'échelle du pore sur la dispersion longitudinale.
- le transport réactif. Cette perspective constitue une continuation logique aux deux dernières, et la plus importante en terme d'enjeux et potentielles applications prenant place dans les milieux poreux. Quelles sont les conséquences du mélange chaotique à l'échelle du pore sur le taux de réaction et sur la masse totale produite? Nous pourrions aussi considérer l'impact du mélange sur des processus biologiques, plutôt que chimiques.

Une autre perspective importante pouvant être envisagée est d'étendre le problème de la quantification de l'exposant de Lyapunov à un milieu poreux plus réaliste. En effet, comme l'a démontré [Stroock \[2002\]](#) dans un tube droit, la rugosité est une propriété suffisante pour générer des conditions propices à l'émergence de l'advection chaotique, en imprimant un mouvement hélicoïdal transverse à l'écoulement. Or nos sphères ont une sphéricité soit parfaite, (étude numérique), soit quasi-parfaite (expériences en laboratoire). En ce sens, un exposant de Lyapunov quantifié dans un tel milieu, sur la base d'arguments purement topologiques, constitue une limite inférieure à l'exposant de Lyapunov 'réel', qui serait mesuré dans un système inté-

grant une certaine rugosité. Voilà pourquoi il serait intéressant d'étudier la dynamique de déformation Lagrangienne dans des architectures de pores réels, obtenues par Microtomographie aux rayons X.

## 6.2 Références

LE BORGNE, T., DENTZ, M. et VILLERMAUX, E. (2013). Stretching, Coalescence, and Mixing in Porous Media. *Physical Review Letters*, 110(20):204501. [184](#)

LE BORGNE, T., DENTZ, M. et VILLERMAUX, E. (2015). The lamellar description of mixing in porous media. *Journal of Fluid Mechanics*, 770:458–498. [184](#)

LESTER, D. R., METCALFE, G. et TREFRY, M. G. (2013). Is Chaotic Advection Inherent to Porous Media Flow? *Phys. Rev. Lett.*, 111(17):174101. [184](#)

STROOCK, A. D. (2002). Chaotic Mixer for Microchannels. *Science*, 295(5555):647–651. [187](#)

VILLERMAUX, E. (2012). Mixing by porous media. *Comptes Rendus Mécanique*, 340(11–12):933–943. [184](#)

# **Annexe A**

## **Annexes**

### **A.1 Mixing and Reaction Kinetics in Porous Media: An Experimental Pore Scale Quantification**

# Mixing and Reaction Kinetics in Porous Media: An Experimental Pore Scale Quantification

Pietro de Anna,<sup>†,‡</sup> Joaquin Jimenez-Martinez,<sup>†</sup> Hervé Tabuteau,<sup>§</sup> Regis Turuban,<sup>†</sup> Tanguy Le Borgne,<sup>†</sup> Morgane Derrien,<sup>†</sup> and Yves Méheust<sup>\*,†</sup>

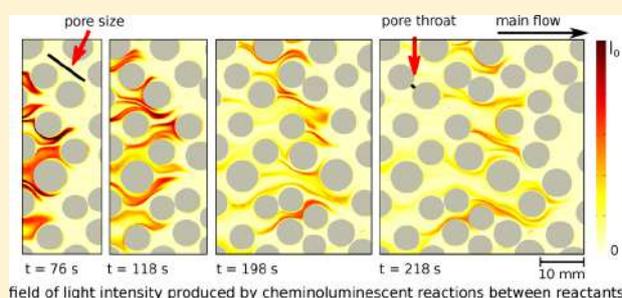
<sup>†</sup>Géosciences Rennes, UMR 6118, CNRS, Université de Rennes 1, Rennes, France

<sup>‡</sup>Massachusetts Institute of Technology, Boston, Massachusetts, United States

<sup>§</sup>IPR, Université Rennes 1 - CNRS, UMR 6251, Campus Beaulieu, F-35042 Rennes, France

## Supporting Information

**ABSTRACT:** We propose a new experimental set up to characterize mixing and reactive transport in porous media with a high spatial resolution at the pore scale. The analogous porous medium consists of a Hele-Shaw cell containing a single layer of cylindrical solid grains built by soft lithography. On the one hand, the measurement of the local, intrapore, conservative concentration field is done using a fluorescent tracer. On the other hand, considering a fast bimolecular reaction  $A + B \rightarrow C$  occurring as  $A$  displaces  $B$ , we quantify the rate of product formation from the spatially resolved measurement of the pore scale reaction rate, using a chemiluminescent reaction. The setup provides a dynamical measurement of the local concentration field over 3 orders of magnitude and allows investigating a wide range of Péclet and Damköhler numbers by varying the flow rate within the cell and the local reaction rate. We use it to study the kinetics of the reaction front between  $A$  and  $B$ . While the advection-dispersion (Fickian) theory, applied at the continuum scale, predicts a scaling of the cumulative mass of product  $C$  as  $M_C \propto \sqrt{t}$ , the experiments exhibit two distinct regimes in which the produced mass  $M_C$  evolves faster than the Fickian behavior. In both regimes the front rate of product formation is controlled by the geometry of the mixing interface between the reactants. Initially, the invading solute is organized in stretched lamellae and the reaction is limited by mass transfer across the lamella boundaries. At longer times the front evolves into a second regime where lamellae coalesce and form a mixing zone whose temporal evolution controls the rate of product formation. In this second regime, the produced mass of  $C$  is directly proportional to the volume of the mixing zone defined from conservative species. This interesting property is indeed verified from a comparison of the reactive and conservative data. Hence, for both regimes, the direct measurement of the spatial distribution of the pore scale reaction rate and conservative component concentration is shown to be crucial to understanding the departure from the Fickian scaling as well as quantifying the basic mechanisms that govern the mixing and reaction dynamics at the pore scale.



## 1. INTRODUCTION

Chemical reactions govern various systems, and play a central role in to many medical and industrial applications (e.g., reactive transport in the subsurface and biological activity in living tissues<sup>1,2</sup>). While in well mixed reactors the kinetics are fully controlled by chemical processes, in many real situations spatial heterogeneities lead to a complex temporal evolution of the system kinetics, which depend on the transport and mixing mechanisms.<sup>3,4</sup> Mixing is the ensemble of processes by which substances originally segregated into different volumes of space tend to occupy the same common volume.<sup>5</sup> The physical processes responsible for mixing at the hydrodynamical scale are advection and molecular diffusion. In porous media, heterogeneous advection acts to spread the solutes in the local direction of the flow while diffusion tends to homogenize their spatial distribution (e.g., refs 6–10).

At the continuum scale classical descriptions of transport and mixing in porous media consist in modeling effective transport by the same theoretical framework as pore scale (diffusive) transport. The interaction between heterogeneous advection and diffusion at the pore scale are lumped in a dispersion coefficient. That dispersion coefficient describes the effective mixing processes of the solute (e.g., refs 7,11, and 12), and is obtained by upscaling of the pore scale information to the Darcy scale, for example using volume averaging (e.g., refs 13 and 14) or homogenization (e.g., ref 15) techniques. However, medium heterogeneities lead to a distortion of the solute plume that, for times smaller than the typical transport time over a

Received: July 21, 2013

Revised: November 18, 2013

Accepted: November 25, 2013

typical heterogeneity scale, increases the solute's spreading but not its degree of mixing. Thus, in general, these coupled processes of spreading and mixing need to be studied in a different manner.<sup>10,16,17,42,43</sup> The kinetics of reactive systems resulting from mixing in heterogeneous media can then be very different from the one derived from Fickian theories, as observed not only for porous media,<sup>7,18–24</sup> but also for a wide range of disordered and fractal systems,<sup>25</sup> Rayleigh-Taylor systems,<sup>26</sup> turbulent and chaotic flows,<sup>1,3</sup> homogeneous systems with the presence of stochastic fluctuations<sup>27,28</sup> and planar fractures.<sup>29</sup> Nevertheless, the impact of incomplete mixing processes and non Fickian dispersion on the effective reaction kinetics is still an open issue (e.g., ref 10).

Quantification of the degree of local mixing is a key to understanding and predicting the fate of chemical reactions whose kinetics are fast enough to be limited by mixing processes. For those systems, it is necessary to assess the local concentration fields within the porous space, at the hydrodynamic (or local) scale.<sup>7,43</sup> Dynamical visualization techniques have been developed to study mixing in continuous media (e.g., turbulence<sup>30</sup> or population dynamics of plankton in oceanic flows<sup>1</sup>). For porous media, that are discontinuous and characterized by the no-slip boundary conditions at solid-liquid interface, averaged concentration fields have been often evaluated experimentally through the Beer-Lambert law and colorimetry techniques applied to the light that has traveled through a bead pack representing an analogous porous medium (e.g., refs 7 and 31). The concentration of transported fluorescent colloids has also been inferred from their measured fluorescence (e.g., ref 18). Those techniques quantify the local concentration fields averaging over several pore size and, thus, cannot capture the incomplete mixing eventually present within the pores. Few experimental techniques have been developed to measure the local concentration fields and mass of reaction product (e.g., ref 19) in steady state conditions within the pores.<sup>42</sup> The main goal of the present work is to develop a method to perform dynamical pore scale measurements of local concentration fields and reaction rates. We thus measure the kinetics of an irreversible fast bimolecular reaction  $A + B \rightarrow C$  taking place at the front between the reactants, one displacing the other, in a ( $2d$ ) porous medium.

The analogous porous medium consists of a Hele-Shaw cell containing a single layer of cylindrical solid grains. The radii and positions of the grains along the plates are fully controlled: by using a technique common in microfluidics, we reproduce a numerical model defined at will. To assess the local concentration field of a passive scalar we consider a fluorescent tracer and we relate the local concentration to the measure of the light emitted by the stimulated tracer via a calibration process with known concentrations. To quantify the local kinetics of a mixing-limited bimolecular irreversible reaction  $A + B \rightarrow C$ , we resort to the fast chemiluminescent reaction described by Jonsson and Irgum:<sup>32</sup> for each reaction of a molecule of  $A$  with a molecule of  $B$ , a photon is emitted. The amount of light detected per unit time is, thus, proportional to the amount of reactions that have taken place. We show the relationship between the rate of product formation and the local mixing properties of the reactants, which are controlled by transport within the pores of the considered heterogeneous medium. The assessments of (i) local mixing and (ii) rate of product formation are done in two independent experiments. The findings from the two experiments, which are respectively the time evolution of the mixing volume and that of global rate

of product formation, are successfully related to each other. Note that the extrapolation of the results obtained from micromodel experiments to the field is not direct in general. However, this represents a first modeling step in the development of a theoretical framework that shall quantify the impact of incomplete mixing conditions on reaction kinetics. This will provide scaling laws linking the microscale processes to the Darcy scale behavior, which is relevant to large scale modeling and applications (e.g., ref 10).

## 2. THEORETICAL FRAMEWORK FOR MIXING AND REACTION AT THE PORE SCALE

We consider a  $2d$  medium composed of a polydispersed population of  $n_g$  randomly distributed circular grains with mean porosity  $\phi$ . Its geometry is characterized by two length scales, the average pore throat  $h$  and the average pore size  $\xi$  (see figure in the first page). The former represents the smaller gap where a solute plume is forced to pass, while the latter is the average distance between two consecutive pore throats connected by the flow.

The flow of an incompressible fluid is described by its local velocity field  $\mathbf{v}$ , which is given by the continuity equation (mass conservation),  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$  and the momentum conservation, that is, the Navier-Stokes equation. We assume that the  $2d$  porous medium is horizontal: the flow velocities are parallel to the horizontal plane and, thus, gravity does not impact them. We define the Reynolds number as  $Re = \bar{v}h/\nu$ , where  $\nu$  is the kinematic viscosity of the fluid and  $\bar{v}$  is the average flow velocity. It compares the characteristic ratio of the inertial forces in the longitudinal direction (within the pores) to the viscous forces that tend to homogenize momentum in the transverse direction (within the pore throats), for the flow of a Newtonian fluid. At low Reynolds numbers, typical of porous media, the momentum conservation for stationary conditions leads to the Stokes (laminar) flow. As a consequence of the no-slip boundary conditions at the grain walls, the velocity field of a liquid flowing through a porous medium is typically characterized by the existence of a braided network of preferential flow paths in channels, as well as low velocity or stagnation zones (e.g., ref 22).

The medium of volume  $V$  is initially saturated with a solution  $B$ , with a spatially homogeneous concentration  $c_0$ . At time  $t = 0$ , another solution  $A$ , also of uniform concentration  $c_0$ , starts to be injected continuously through the inlet boundary ( $x = 0$ ). The two solutions  $A$  and  $B$  are fully miscible, and their contact front coincides initially with the inlet boundary (grains excluded), of length  $l_0$ . As solutions are transported in the medium, at the front between  $A$  and  $B$ , solution mixing takes place. The reaction between the chemicals  $A$  and  $B$  is considered bimolecular and irreversible.

We define the Péclet number by  $Pe = \bar{v}(h/2)^2/(2D\xi)$ . It is the ratio of the characteristic diffusion time over half a pore throat  $\tau_D = (h/2)^2/(2D)$  to the characteristic advection time over a typical pore length  $\tau_a = \xi/\bar{v}$ . The reaction time scale is defined by the kinetics in well-mixed conditions  $\tau_r = 1/(c_0k)$ .<sup>33</sup> The ratio of advection to reaction time scales is the Damköhler number  $Da = \tau_a/\tau_r$ . We consider the case of a reaction that is quasi-instantaneous with respect to advective mechanisms:  $Da \gg 1$ . In other words, once the reactants are locally mixed, they are chemically depleted in a very short time and reactions stop: only the occurrence of further mixing will allow reactions to take place again.

A global measure of the chemical kinetics can be given in terms of the temporal scaling of the total mass of  $C$  present in the system at instant  $t$ :

$$M_C(t) = \int_V dx c_C \quad (1)$$

**Well Mixed Reactant.** Classical approaches consider  $A$  and  $B$  well mixed within the pores and consequently describe transport at the continuum scale as one-dimensional along the main flow direction ( $x$ ).<sup>34</sup> In this framework the solute dispersion is described in terms of concentration fields  $\bar{c}_i$  that are averaged over the elementary representative volume, larger than a single pore. The time evolution of these locally averaged concentrations undergoing reactions and transport is then described by a unidimensional advection-dispersion-reaction equation.<sup>14</sup> The average concentration is then advected by the constant Darcy velocity (that is, the fluid velocity defined at the continuum scale) and follows a Fickian spreading described in terms of an effective dispersion coefficient  $D^*$  that is the sum of the molecular diffusion coefficient and of the longitudinal hydrodynamic dispersion coefficient. Assuming that the support volume, larger than the single pore, is well mixed, the reaction rates are given by the mass action law  $r_i^* = -k\bar{c}_A\bar{c}_B$  for  $i = A, B$  and  $r_C^* = -k\bar{c}_A\bar{c}_B$ .<sup>7,9,10</sup> In this framework, the total mass of  $C$  present at instant  $t$  in the system is<sup>7</sup>

$$M_C(t) = c_0 \sqrt{\frac{2\sigma^2}{\pi}} = c_0 \sqrt{\frac{4D^*t}{\pi}} \quad (2)$$

where  $\sigma^2 = 2D^*t$  is the spatial variance of a solute plume undergoing Fickian conservative transport. The nature of such a Fickian scaling law is intimately related to the complete mixing condition assumed at the pore scale. To capture, describe and predict the deviation of real systems from the model of eq 2, we shall assume that the support scale at which the transported chemicals are well mixed is much smaller than the pore scale.

**Imperfectly Mixed Reactants.** As discussed in ref 38 and summarized in the following, the global kinetics of the system is determined by the evolution of the mixing interface between the two chemicals. This interface  $\Xi$  between  $A$  and  $B$  is stretched by the flow field heterogeneity and develops a lamella-like topology<sup>5,35–37</sup> (see also the case of a conservative tracer transported in a heterogeneous porous medium as in Figure 2). A recent numerical study on pore scale mixing has shown that until those lamellae start interacting with each other, the length  $\Sigma$  of  $\Xi$  evolves linearly in time as  $l_0(1 + \gamma t)$ , where  $l_0$  is its initial length and  $\gamma$  the so-called stretching rate.<sup>38</sup> Since the considered reaction is fast compared to transport mechanisms, the mass of  $A$  that by diffusion crosses the interface instantaneously reacts to form  $C$ , whose kinetics follows

$$\frac{dM_C(t)}{dt} = D \int_{\Xi} |\nabla c_A| d\Sigma \approx D l_0 c_0 \frac{(1 + \gamma t)}{s(t)} \quad (3)$$

where  $\Sigma = l_0(1 + \gamma t)$  is the length of the interface  $\Xi$ ,  $s$  its width and  $|\nabla c| \sim c_0/s$  is the average gradient across the reactants interface. The dynamics of  $s$  is controlled by the competition between stretching and diffusion:

$$s = s_0 \sqrt{\frac{3\beta - 2 + 2(1 + \gamma t)^3}{3\beta(1 + \gamma t)^2}} \quad (4)$$

with  $\beta = (s_0^2 \gamma)/D$  and  $s_0 = s(0)$ , as discussed in refs 39 and 38. The lamellae width  $s$  decreases until compression and diffusive growth equilibrate: afterwards, the width  $s$  grows diffusively as  $s \propto \sqrt{t}$ .

The behavior described by eqs 3 and 4 is in fact valid until the time  $t^*$  at which the lamellae of the interface  $\Xi$  begin to interact with each other by diffusion. Their coalescence process leads to the formation of aggregate lamellae bundles,<sup>37</sup> so that the evolution of the interface length  $\Sigma$  is no longer linear in time. In this coalescence regime, the role of individual lamella is no longer dominant and the rate of product formation is simply controlled by the growth of the mixing volume  $V_m$ , defined as the portion of the system where a conservative component  $c_R = c_A + c_C$  transported by the flow varies between the injected value and zero:<sup>38</sup>

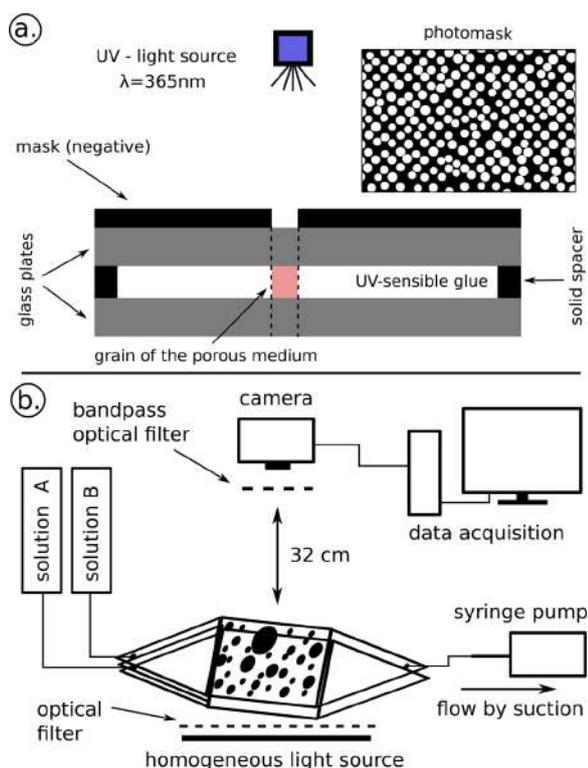
$$M_C(t) \propto V_m \quad (5)$$

### 3. MATERIALS AND METHODS

#### 3.1. Porous Medium Design: Use of the Soft Lithography Technique.

We have prepared a synthetic  $2d$  porous medium containing  $n_g = 244$  grains, of size  $S = 160$  mm in the longitudinal (main flow) direction and  $100$  mm in the transverse one, and characterized by a porosity  $\phi = 0.55$  (see inset of Figure 1a). The device used to model the described porous medium is a Hele-Shaw cell consisting of two parallel transparent plates separated by cylindrical impermeable pillars, representing the grains of the porous medium. To build this device, we use the lithographic technique described in references 40 and 41 where two rectangular glass plates of the same size are superposed and positioned with a uniform separation distance  $a$ . Note that techniques aimed at building a  $2d$  porous medium with precise given geometric characteristics have been used earlier,<sup>44,45</sup> but soft lithography, developed in the last 10 years mostly in the field of microfluidics, is of much easier use since it does not require a laser nor the motors to drive the photochemical reactor with high accuracy. A mask with the negative image of the chosen geometry is printed at a high resolution, here 128 000 dots per inch (DPI), on a transparent film (photomask). The porous space is represented by a single black cluster containing transparent disks that correspond to the grains. This film is placed on top of the two glass plates, the space between which is filled with a UV-sensitive glue. This glue, Norland Optical Adhesive 81, is sensitive to the entire range of long wavelength from 320 to 400 nm, with a peak sensitivity around 365 nm. A collimated light source (ThorLabs M365L2) that emits a UV beam of wavelengths limited to a sharp window peaked at 365 nm at 1 mW, is placed at a distance of 23 cm from the two glass plates and along a direction perpendicular to the mask (see Figure 1a inset). Irradiating the glue in between the glass plates through the photomask for a controlled time results in photopolymerization of the glue in the regions where the UV light has been allowed to pass, as shown in Figure 1a. After flooding out the liquid glue remaining in the porous space, we obtain solid cylindrical grains consisting of a hard polymer. This technique provides full control on the geometry of the produced medium (here, the position and size of the cylinders).

Placing the UV source at a distance of 23 cm from the target, we measured a homogeneous power per unit surface of  $0.6 \pm 0.1$  mW/cm<sup>2</sup> over an area of  $15 \times 15$  cm<sup>2</sup>. In order to obtain cylinders with sharp boundaries, the UV-light exposure time  $\tau_{\text{exp}}$  was optimized: for the thickness  $a = 1$  mm exposed to a UV



**Figure 1.** a. Principle of the soft lithography technique. The two glass plates are separated by a distance  $a = 1$  mm. The photomask (inset) is placed on top of the two plates. The space between them is filled with a liquid UV-sensitive glue. The light coming from the collimated 365 nm UV source passes through the transparent disks in the mask, polymerizing the glue and giving rise to solid grains. b. A scheme of the experimental setup. A solution A is continuously injected in the porous medium saturated with a solution B through suction by a syringe pump. A homogeneous radiation of light excites the fluorescent tracer transported within the pores. A first filter in between the light source and the cell removes all wavelengths that are typical of the fluorescent emission. A second filter in front of the camera selects only the light emitted by the tracer. For the quantification of rate of product formation we use the same setup, removing the light source and the optical filters.

radiation dose of  $0.6 \pm 0.1$  mW/cm<sup>2</sup>, we obtained  $\tau_{\text{exp}} = 95$  s. The cure time  $\tau_{\text{exp}}$  is dependent on the needed dose of radiation and thus on the light intensity and the thickness of the glue, which in our case coincides with the distance  $a$  between the glass plates. The cure time is also slightly dependent on the age of the glue. Thus, for every lithography process that was carried out,  $\tau_{\text{exp}}$  was reoptimized.

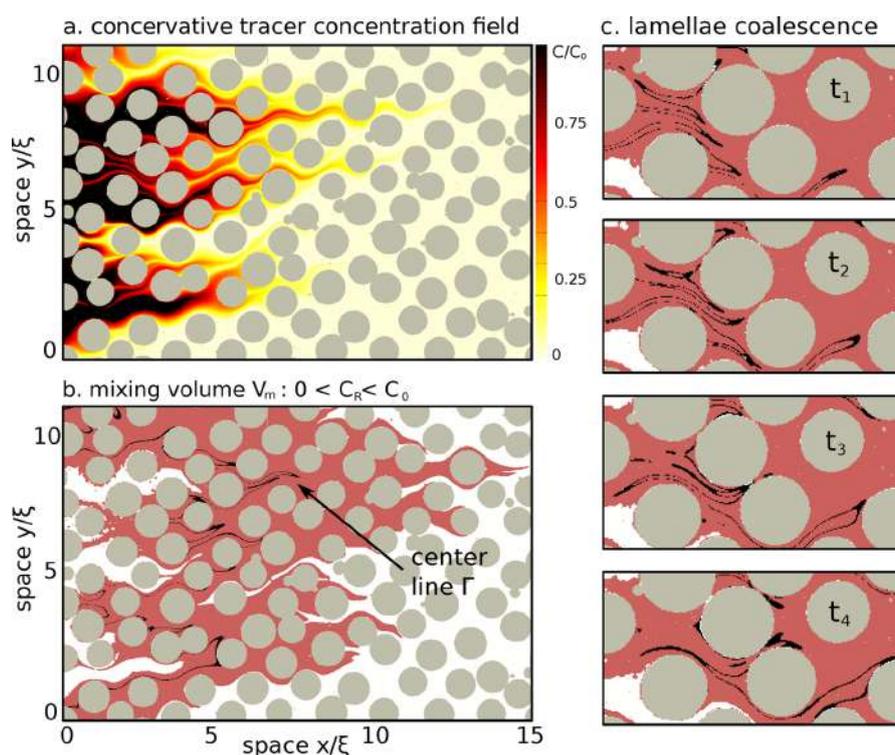
Once the grains are produced in between the glass plates, two opposite sides of the chamber are sealed using the same glue as above. The other two opposite sides will constitute the inlet and the outlet of the set up. The injection system is shown schematically in Figure 1b: via two inlet points on two separate superposed prisms (one for each injected substance), the flow is carried out homogeneously in the chamber. In this way the two different injected solutions will mix only inside the porous medium. The flow velocities within such a chamber placed horizontally are not impacted by body forces, and are consequently parallel to the plane of the chamber. They are controlled locally, due to the no-slip boundary conditions, by the smallest distance between neighboring solid walls. In this

case, the wall to wall distances that control the flow are the thickness of the Hele-Shaw cell (distance between the horizontal glass plates),  $a$ , and the widths of the pore throats, the average value of which is  $h \sim 1$  mm. If the cell is very thin compared to the average pore throat,  $a \ll h$ , then the vertical profile of the flow will be parabolic, while in the other direction it will correspond to a plug flow<sup>46</sup> and the flow field heterogeneity in most of the porous volume will remain moderate. In particular, for Hele-Shaw flow the fluid shear will mostly occur in the vertical direction, except in narrow limit layers close to the cylinders' walls, so that hydrodynamic dispersion will be less efficient in the medium. To avoid this condition, we set the cell thickness to  $a \simeq h$ ,  $a = 1$  mm.

**3.2. Characterization of Passive Scalar Transport.** We impose a controlled flow rate  $Q$  between the inlet and outlet boundaries of the cell using a syringe pump (*Harvard Apparatus PHD 2000*), by suction. We use a glass syringe of 50 mL (Tomopal Inc.). Once the cell, the injection system and all the pipes have been fully saturated with clear water, a solution of Fluorescein (Fluorescein sodium salt) of concentration  $c_0 = 255$  mg/L is injected. The injection system is schematically shown in Figure 1 b. A point injection is homogeneously transferred to the inlet opening of the chamber via two superposed prisms: one dedicated to the injection of clear water and the other to the fluorescent solution. In this way the two different injected solutions will mix only inside the porous medium.

A panel source that produces a spatially homogeneous intensity of light illuminates the porous medium from below. An optical filter (LEE 126 Mauve), positioned between the light panel and the cell, prevents wavelengths in the window  $\lambda \in [505-580]$  nm from passing through. The fluorescent tracer, excited by the radiation received at  $\lambda = 494$  nm, emits photons with a wavelength  $\lambda = 521$  nm while relaxing to its ground state. The amount of emitted photons is proportional to the number of excited tracer molecules and, thus, to the local tracer concentration. A second filter (Edmund Optics 520 nm CWL, 10 nm Bandwidth), placed in front of a high resolution camera (an actively cooled Princeton Instruments, MegaPlus EP11000), allows only wavelengths in a sharp window with peak at  $\lambda = 520$  nm  $\pm 10$  nm to pass.

The camera is placed on top of the porous medium at a distance of 32 cm. We focus the optics onto the cell median horizontal plane, which is located at half the thickness of the porous medium. In the configuration used, the size of a pixel corresponds to 0.043 mm on the porous medium. In absence of fluorescent tracer no light is emitted and the associated value of the intensity detected by the camera, stored in an image, represents the background noise of our measurement. When Fluorescein is present, photons are emitted and some of them detected by the camera: the associated value is in between 0 (or the noise) and  $2^{12} - 1$ , since the camera has a 12-bit pixel depth. The measurement of the light intensity detected by the camera in each pixel, during the exposure time  $\tau_{\text{exp}}$ , is stored in gray scale images. We take pictures every two seconds while injecting the fluorescent tracer: all images are processed and converted to images of local concentration field (averaged over the pixel size), via the calibration procedure described in detail in the Supporting Information (SI). The calibration procedure is associated to an exposure time value that remained unchanged during the experiment. With this set up the background noise in the intensity measurement is 0.66% of the maximum pixel depth (the average pixel value in the background image is 26 over 4096 channels, 12-bit). This



**Figure 2.** a. the concentration field of the conservative tracer; b. the mixing volume  $V_m$  (red area) defined as the volume of the system where  $99\%c_0 > c_R > 1\%c_0$ . Within the mixing volume, its center line  $\Gamma$ , defined as the points where  $49\%c_0 > c_R > 51\%c_0$ , is plotted in black. c. The coalescence of lamellae is represented by the merging of the centerline in four consecutive snapshots at times  $t_1 = 290$  s,  $t_2 = 373$  s,  $t_3 = 455$  s, and  $t_4 = 538$  s.

implies that the minimum concentration that can be detected, after calibration, is 0.43 mg/L, that is 0.17% of the injected concentration  $c_0 = 255$  mg/L. Thus, this technique provides a spatially resolved detection and quantification of concentrations down to 0.2% of the injected concentration value.

**3.3. Characterization of a Reactive Front from the Spatial Distribution of Local Reaction Rates.** To quantify the kinetics of the front between two chemicals A and B we choose two reactants that, when mixed, produce light proportionally to the amount of reactions that take place, a property that is called chemiluminescence. Each reaction produces a photon. To this end, we use the very fast peroxyoxalate chemiluminescence described in reference 32 where the best combination of reaction speed and intensity of the emitted light is discussed. We use bis(2,4,6-trichlorophenyl)oxalate (TCPO) under the catalytic influence of 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-ene (DBU) and 1,2,4-Triazole that when combined with the fluorescent dye 3-aminofluoranthene (3-AFA) and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ), will start a chemiluminescent reaction and glow a fluorescent color. In order to reproduce the kinetics  $A + B \rightarrow C$  we use the same molar concentration of TCPO and  $H_2O_2$ , which are the limiting species of the reaction. Following,<sup>32</sup> we prepare two solutions A and B. We define A as a mixture of a molar concentration of 0.5 mM of DBU, 5 mM of Triazole, 50 nM of 3-AFA and 1 mM of  $H_2O_2$ . We define B as a solution of 1 mM of TCPO. The solvent is the same for both solutions, Acetonitrile; at 25 °C it has a dynamic viscosity  $\mu = 3.4 \times 10^{-4}$  kg/(m·s), a density  $\rho = 0.787$  kg/m<sup>3</sup> and thus a kinematic viscosity  $\nu = 0.45 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s. We have successfully tested the resistance of the glue used to produce the cell to this strong solvent for more than 24 h. We assume that the diffusion

coefficients of solutions A and B are identical. Since the molar masses of TCPO (448.90) and Fluorescein (376.28) are of the same order of magnitude, as well as their densities, we assume that the diffusion coefficient of TCPO is the same as the one of Fluorescein in a fluid with the same viscosity as Acetonitrile,  $D = 1.6 \times 10^{-3}$  mm<sup>2</sup>/s.

The kinetics of the considered reaction can be tuned as described in ref 32 by changing the proportion of the catalysts in the solutions A and B in order to obtain faster or slower reactions. We define  $t_r$  as the characteristic time for the reaction to reduce the emitted light by a factor 10 in a well mixed volume. As discussed in ref 32 for the chemicals chosen and the adopted molar concentrations,  $t_r$  is around 2s. In order to study a mixing limited reaction we want to impose that the Damköhler,  $Da = \tau_a/\tau_r$ , be much larger than 1, thus we will impose a flow rate such that the average velocity  $\bar{v}$  over the average pore size  $\xi = 12$  mm be smaller than  $\xi/\tau_r = 6$  mm/s.

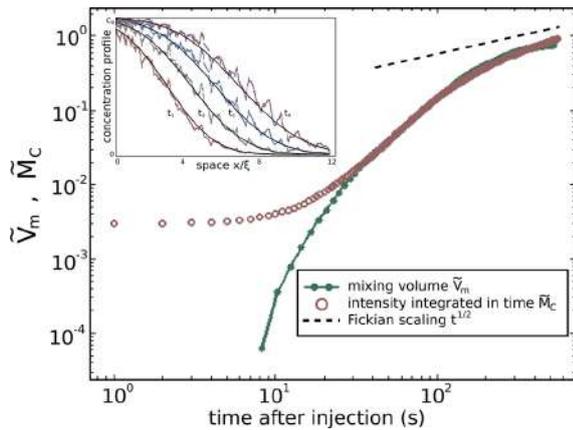
For the quantification of the rate of product formation we use a sCMOS camera (the Hamamatsu ORCA flash 4.0) that is very sensible to light and has pixel resolution of 16-bit, but a smaller spatial resolution (4 megapixel) compared with the CCD camera used for the conservative tracer concentration measurements. The spatial light distribution recorded in one such picture provides a measurement of the derivative in time of the concentration of the reaction product C, that is,  $dc_C/dt$ . In addition, at a given time, the overall activity of the reaction can be quantified from the total light intensity detected per unit time, as

$$I(k) = \sum_{ij} P_{i,j}^{(k)} / \tau_k^{\text{exp}} \quad (6)$$

where  $D_{ij}^{(k)}$  is the value of the pixel of coordinate indices  $(ij)$  in the  $k$ th image taken and  $\tau_k^{\text{exp}}$  is the exposure time of the camera for that image. This total intensity is proportional to the derivative in time of the total produced mass of the product  $C$ .

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

**4.1. Solute Tracer Mixing and Dispersion.** We measure the evolution of the local concentration field  $c_R(x,t)$  of a fluorescent tracer inside the synthetic porous medium. An example of the concentration field measured at a given time is shown in Figure 2.a, and the longitudinal projections of the concentration field are shown in inset of Figure 3 at four



**Figure 3.** The solid line connecting the dots represents the temporal scaling of the mixing volume  $\tilde{V}_m = \varepsilon V_m$  that has been rescaled by the arbitrary constant  $\varepsilon$ , for an imposed flow rate  $Q = 8.3 \text{ mm}^3/\text{s}$ . In the coalescence regime it scales as the temporal evolution of the total mass produced by the reaction, rescaled by its value at the end of the experiment:  $\tilde{M}_C$  shown as circles. This quantity is given by the temporal integration of eq 6. Note that the mixing volume is rescaled by an arbitrary constant to match the two curves. In the inset: longitudinal projections of the concentration field of the injected conservative tracer (Fluorescein) at four times:  $t_1 = 290 \text{ s}$ ,  $t_2 = 373 \text{ s}$ ,  $t_3 = 455 \text{ s}$  and  $t_4 = 538 \text{ s}$ . The smooth solid lines represent the analytical solution of eq 7 at the same times.

equispaced times. The data can be fitted well with the analytical solution of a unidimensional advection-dispersion equation (e.g., ref 34):

$$c_R(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{x - \bar{v}t}{\sqrt{2D^*t}} \right) \quad (7)$$

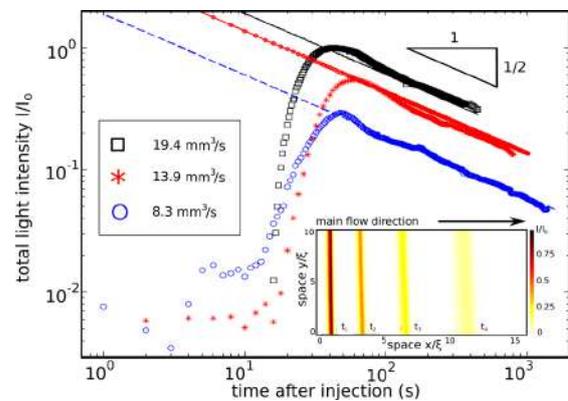
where the measured average velocity of the front, corresponding to the Darcy velocity, is  $\bar{v} = 0.21 \text{ mm/s}$ , and the dispersion coefficient has been fitted to  $D^* = 2.15 \text{ mm}^2/\text{s}$ . A similar result was obtained in ref 7 for conservative transport.

We then measure the mixing volume  $V_m$  defined as the ensemble of pixels where the associated value of the concentration field is in between 1% and 99% of  $c_0$ . The mixing volume associated to the concentration field snapshot of Figure 2.a is shown in Figure 2.b. The temporal evolution of the mixing volume rescaled by an arbitrary constant,  $\tilde{V}_m = \varepsilon V_m$ , is shown as a solid line connecting dots in Figure 3. A comparison with the Fickian behavior  $t^{1/2}$  shows that mixing is clearly non Fickian over the range of time scales investigated. Thus, the mixing volume cannot be predicted from the knowledge of dispersive spreading alone, as previously observed by the

authors of refs 7 and 31 with measurements performed at the Darcy scale. This can be also observed qualitatively from the images of the concentration field in Figure 2.a, which shows that the pores are far from being well mixed.

Superimposed on the image of  $V_m$  in Figure 2.b, we have represented by a solid curve the center line  $\Gamma$  of  $V_m$ , defined as the ensemble of points at which the concentration field  $c_R$  has values between 49% and 51% of  $c_0$ . In the right column of Figure 2, we have represented four zoomed snapshots of  $V_m$  and its center line  $\Gamma$ . The evolution of this line illustrates the deformation induced by the flow heterogeneity, which creates stretched lamellae that are initially well-defined and separated. As time increases, lamellae undergo a coalescence process to form a larger lamellae bundle. This process is qualitatively similar to that observed in heterogeneous Darcy scale permeability fields.<sup>37</sup> In the following we quantify the impact of these phenomena (lamella stretching and coalescence) in the case where a reaction takes place at the front between two displacing chemicals.

**4.2. Control of a Reaction Front by the Dynamics of Mixing.** We now present the results obtained from the reactive transport experiments that we performed in the two-dimensional porous medium described in Section 3.1. To test and validate the technique, we have assessed the kinetics of the aforementioned chemicals  $A$  and  $B$  in a configuration for which the advection-dispersion-reaction equation and eq 2 are a valid description: a cell of thickness  $a = 1 \text{ mm}$  without obstacles, representing a simple planar fracture (see Figure 4). The details of this validation can be found in the SI.



**Figure 4.** Temporal evolution of the total light intensity as defined in eq 6. The characteristic diffusion time over the half cell aperture,  $t_T = (a/2)^2/(2D) = 83.3 \text{ s}$ , defines the beginning of the Taylor dispersion regime (the impact of vertical gradients on longitudinal dispersion are becoming negligible): it is independent of the imposed flow rate. In the inset: four snapshots of the light intensity detected by the camera at four consecutive times ( $t_1 = 130 \text{ s}$ ,  $t_2 = 230 \text{ s}$ ,  $t_3 = 430 \text{ s}$  and  $t_4 = 737 \text{ s}$ ) for flow  $Q = 8.3 \text{ mm}^3/\text{s}$  during the reactive front displacement along the planar fracture. See also the SI.

The main physical quantities that characterize these reactive transport experiments performed in the analogous porous medium are summarized in Table 1.

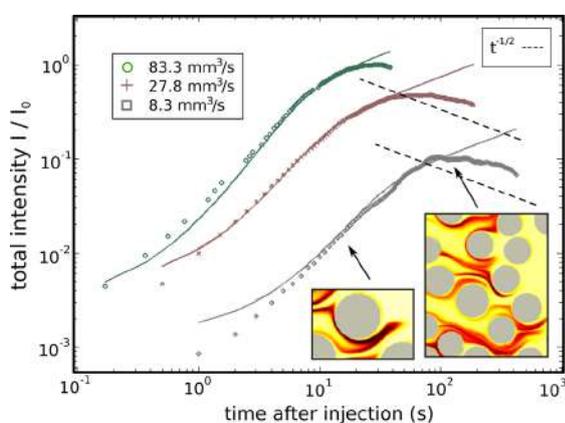
Initially, fingers of the invading chemical penetrate channels between grains. The reaction takes place at the interface  $\Xi$  between the two chemicals, whose perimeter is represented in the inset of Figure 6, that is, at the boundaries of the fingers. The interface  $\Xi$  is stretched by the flow field heterogeneity, and develops a lamella-like topology. As mentioned previously, this

**Table 1. Experimental Conditions of the Conservative and Reactive Experiments, for the Three Investigated Flow Rates: Flow  $Q$ , Mean Velocity  $\bar{v}$ , the Reynolds ( $c$  conservative and  $r$  reactive case), Péclet, and Damköhler Numbers**

$Q$ [mm <sup>3</sup> /s]	$\bar{v}$ [mm/s]	$Re_c$ [-]	$Re_r$ [-]	$Pe$ [-]	$Da$ [-]
8.3	0.08	0.08	0.0002	0.54	72
27.8	0.28	0.28	0.0006	1.8	21.6
83.3	0.83	0.83	0.002	5.4	7.2

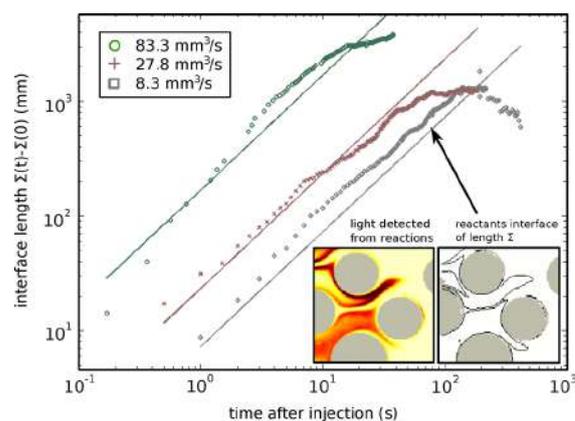
type of mixing process is known to occur under advection by heterogeneous flows.<sup>5,35–37</sup> At larger times, the lamellae coalesce by diffusion and the reaction occurs over a more dispersed area of the porous space. We quantify the rate of product formation at the heterogeneous front between the two chemicals by measuring the total intensity  $I$ , as defined by eq 6, of the light detected per unit time.

The temporal scaling of the light intensity  $I$  is shown in Figure 5 (symbols) for three imposed flow rates  $Q_i = 8.3$  mm<sup>3</sup>/



**Figure 5.** Temporal evolution of the global rate of product formation for three imposed flows. Before the diffusive coalescence of lamellae takes place, the model described by eq 3 predicts the experimental data well. At larger times the rate of product formation decays slower than the Fickian scaling  $t^{-1/2}$ . In this regime the temporal evolution of  $M_C$  is well predicted by the scaling of the mixing volume  $V_m$  of a conservative solute, measured independently (see Figure 3).

s,  $Q_2 = 27.8$  mm<sup>3</sup>/s and  $Q_3 = 83.3$  mm<sup>3</sup>/s. At all times the temporal scaling of the measured total intensity  $I$  is significantly different from the  $t^{-1/2}$  behavior predicted by the model of ref 7, which has been validated for the Taylor dispersion case (Hele-Shaw cell without solid grains inside). As suggested by eq 3, in the lamellae stretching regime the reaction rate is directly related to the length  $\Sigma_i$  of the interface  $\Xi$  between the two chemicals. We measure the temporal evolution of  $\Sigma_i$  by computing, for each recording time, the perimeter of the area where the reaction takes place, that is, where light is detected, as shown in the inset of Figure 6. This has been done for each investigated flow rate  $Q_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ). When lamellae are separated and independent, the interface length  $\Sigma$  grows approximately linearly:  $\Sigma_i = l_0(1 + \gamma_i t)$ . Figure 6 shows the temporal scaling of the measured  $\Sigma_i - \Sigma_i(0)$  for the three flow rates; its temporal behavior is well fitted by  $l_0 \gamma_i t$ , where the stretching rate is fitted for the flow rate  $Q_2$  ( $\gamma_2 = 0.6$  s<sup>-1</sup>) and the stretching rates for the two other flow rates are inferred according to  $\gamma_1 = (Q_1/Q_2)\gamma_2$  and  $\gamma_3 = (Q_3/Q_2)\gamma_2$ . The transition



**Figure 6.** The dots represent the temporal evolution of  $\Sigma - \Sigma(0)$ , where  $\Sigma$  is the length of the interface between the chemicals A and B, measured as the perimeter of the image portion where light is detected. For each investigated flow rate  $Q_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) and for times smaller than  $t^* = 105, 38$ , and  $17$  s, respectively,  $\Sigma_i - \Sigma_i(0)$  scales as  $l_0 \gamma_i t$  (lines). In the inset we show a zoomed-in snapshot of the light detected at the front between the two injected chemicals and of the corresponding perimeter of the zone where reactions take place.

times between the linear and non linear regime for  $\Sigma_i$  are  $t_1^* = 105$  s,  $t_2^* = 38$  s and  $t_3^* = 17$  s. In this linear stretching regime, the kinetics of the front (symbols in Figure 5) is fully controlled by line stretching and the lamellae width evolution, as described by eq 3 (the solid lines in Figure 5). Note that the value of  $c_0$  is fitted from our measure for the flow  $8.3$  mm<sup>3</sup>/s and used for all the other experiments (without any other fitting parameter). Note also that when replicating an experiment in the same flow conditions, we obtain slightly different spatial configurations of the detected light due to the fact that our control on the initial conditions is not perfect. However, the overall behavior (as quantified by the temporal evolution of the global rate of product formation) results to be the same.

At later times ( $t > t^*$ ), the interface length  $\Sigma$  stops growing linearly and the rate of product formation slows down. Note that in this coalescence regime the temporal scaling of the kinetics decays more slowly than the  $t^{-1/2}$  behavior observed in the Taylor-dispersion case. As stated by eq 5, the scaling of the mass production by the reaction in this coalescence regime can be well predicted by the temporal scaling of the mixing volume  $V_m$ , which is measured from independent conservative transport experiments (see Figure 3).

In summary, we have considered a situation in which two chemicals, one displacing the other, are mixed within a heterogeneous porous medium and cannot be considered well mixed at the pore scale. The kinetics of the reaction is controlled by the geometry of the interface front between the two chemicals. This geometry has a lamellae-like topology and is controlled by the dynamic competition between advective stretching and molecular diffusion. In a first regime, stretching is dominant and results in a linear growth of the interface length; in a second regime, molecular diffusion promotes the coalescence of lamellae. The global reaction rate measured with our experimental setup is in agreement with the prediction of the model described by eqs 3 and 5 for the stretching and coalescence regime,<sup>38</sup> respectively, that accounts for incomplete mixing at the pore scale. Particularly, in the second (coalescence) regime, the scaling is expected to be directly related to the evolution in time of the mixing volume of a

conservative solute,  $V_m(t)$ . This is confirmed by a comparison with the  $V_m(t)$  measured from an independent experiment addressing conservative transport in the same porous medium. Note that while this conservative transport experiment exhibits Fickian longitudinal dispersion, the rate of product formation shows a non-Fickian behavior characteristic of incomplete mixing at the pore scale.

The experimental technique proposed here allows for the quantification of the local rate of product formation and for the measurement of passive concentration fields at the pore scale. It can be applied to many configurations of mixing and reactive transport in porous media. The more complex three-dimensional case would lead to different reaction front geometries. However, the basic mechanisms that determine the dynamics of the chemical reaction in two dimensions, are the same basic mechanisms that control the reaction dynamics in three dimensions, where the invasion front of the displacing solute is not a diffuse line but a surface, which is stretched and compressed according to the kinematics of the local flow field. In this work we have considered the extreme case of a kinetics that can be considered instantaneous with respect to the mixing mechanisms, but the same technique can be used to study configurations where kinetics and mixing compete. In fact, using a different combination of the catalysts of the chemoluminescent reaction, it is possible to obtain a controlled slower kinetics, as described in ref 32.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### 📄 Supporting Information

The Supporting Information details the calibration procedure used in this study to obtain measurement of the concentration field of the considered fluorescent tracer and the validation of the rate of product formation assessment. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*(Y.M.) E-mail: [yves.meheust@univ-rennes1.fr](mailto:yves.meheust@univ-rennes1.fr).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

P.d.A. and T.L.B. acknowledge the financial support of the European Commission through FP7 ITN project IMVUL (Grant Agreement 212298) and Marie Curie ERG grant Reactive Flows (Grant Agreement Number 230947). J.J.-M. expresses his gratitude to Fondation Rennes 1 (Chaire Environment et Innovation). Y.M. gratefully acknowledges support from Rennes-Métropole through an A.I.S grant for equipment and from CNRS/INSU under grant number 786971 of the EC2CO program. Jean-Jacques Kermarrec, Pascal Rolland and Alain Faisant are gratefully acknowledged for their contribution in the design of the experiment.

## ■ REFERENCES

- (1) Tel, T.; Demoura, A.; Grebogi, C.; Karolyi, G. Chemical and biological activity in open flows: A dynamical system approach. *Phys. Rep.* **2005**, *413*, 91–196.
- (2) Seymour, J. D.; Gage, J. P.; Codd, S. L.; Gerlach, R. Anomalous fluid transport in porous media induced by biofilm growth. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 198103.
- (3) Neufeld, Z.; Hernandez-Garica, E. *Chemical and Biological Processes in Fluid Flows: A dynamical System Approach*; Imperial College Press: London, 2010.
- (4) Horsthemke, W.; Fedotov, S.; Mendez, V. *Reaction-Transport Systems*, 1st ed.; Springer: Berlin, 2010.
- (5) Ottino, J. *The Kinematics of Mixing: Stretching, Chaos, And Transport*; Cambridge University Press, 1989.
- (6) Jha, B.; Cueto-Felgueroso, L.; Juanes, R. Fluid mixing from viscous fingering. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 194502.
- (7) Gramling, C. M.; Harvey, C. F.; Meigs, L. C. Reactive transport in porous media: A comparison of model prediction with laboratory visualization. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2508–2514.
- (8) De Wit, A. Fingering of chemical fronts in porous media. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 054502.
- (9) Tartakovsky, A. Langevin model for reactive transport in porous media. *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 026302.
- (10) Dentz, M.; Le Borgne, T.; Englert, A.; Bijeljic, B. Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: A brief review. *J. Contam. Hydrol.* **2011**, *120–121*, 1–17.
- (11) Taylor, G. Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube. *Proc. R. Soc. A* **1953**, *219*, 186–203.
- (12) Aris, R. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proc. R. Soc. A* **1956**, *253*, 67–77.
- (13) Quintard, M.; Whitaker, S. Convection, dispersion, and interfacial transport of contaminants: Homogeneous porous media. *Adv. Water Resour.* **1994**, *17*, 221–239.
- (14) Whitaker, S. *The Method of Volume Averaging*; Springer, 1999; Vol. 1.
- (15) Hornung, U. *Homogenization and Porous Media*; Springer-Verlag: New York, 1997.
- (16) Kitanidis, P. K. The concept of the dilution Index. *Water Resour. Res.* **1994**, *30*, 2011.
- (17) Le Borgne, T.; Dentz, M.; Davy, P.; Bolster, D.; Carrera, J.; de Dreuzy, J.; Bour, O. Persistence of incomplete mixing: A key to anomalous transport. *Phys. Rev. E* **2011**, *84*, 015301.
- (18) Weisbrod, N.; Niemet, M.; Selker, J. Light transmission technique for the evaluation of colloidal transport and dynamics in porous media. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3694–3700.
- (19) Willingham, T.; Werth, C.; Valocchi, A. Evaluation of the effects of porous media structure on mixing-controlled reactions using pore-scale modeling and micromodel experiments. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 3185–3193.
- (20) Berkowitz, B.; Scher, H. Theory of anomalous chemical transport in random fracture networks. *Phys. Rev. E* **1998**, *57*, 5858–5869.
- (21) Le Borgne, T.; Bolster, D.; Dentz, M.; de Anna, P.; Tartakovsky, A. M. Effective pore-scale dispersion upscaling with a correlated continuous time random walk approach. *Water Resour. Res.* **2011**, *47*, W12538.
- (22) de Anna, P.; Le Borgne, T.; Dentz, M.; Tartakovsky, A.; Bolster, D.; Davy, P. Flow Intermittency, Dispersion and Correlated Continuous Time Random Walks in Porous Media. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *101*, 184502.
- (23) Bijeljic, B.; Mostaghimi, P.; Blunt, M. Signature of Non-Fickian Solute Transport in Complex Heterogeneous Porous Media. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 204502.
- (24) Sahimi, M. *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock*; Wiley-VCH, 2011.
- (25) Havlin, S.; Ben-Avraham, D. Diffusion in disordered media. *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 187–292.
- (26) Scagliarini, A.; Biferale, L.; Mantovani, F.; Pivanti, M.; Pozzati, F.; Sbragaglia, M.; Schifano, S. F.; Toschi, F.; Tripiccion, R. Front propagation in Rayleigh-Taylor systems with reaction. *J. Phys.: Conference Series* **2011**, *318*, 092024–1/10.
- (27) Kang, K.; Redner, S. Fluctuation-dominated kinetics in diffusion-controlled reactions. *Phys. Rev. A* **1985**, *32*, 435–447.
- (28) de Anna, P.; Le Borgne, T.; Dentz, M.; Bolster, D.; Davy, P. Anomalous Kinetics in Diffusion Limited Reactions Linked to Non-Gaussian Concentration PDF. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 174104.

- (29) Porta, G. M.; Thovert, J. F.; Riva, M.; Guadagnini, A.; Alder, P. Microscale simulation and numerical upscaling of a reactive flow in a plane channel. *Phys. Rev. E* **2012**, *86*, 036102.
- (30) Villermaux, E.; Duplat, J. Mixing is an aggregation process. *Compt. Rend. Mec.* **2003**, *91*, 18450.
- (31) Oates, P. M.; Harvey, C. F. A colorimetric reaction to quantify fluid mixing. *Exp. Fluids* **2006**, *41*, 673–683.
- (32) Jonsson, T.; Irgum, K. Very fast peroxyoxalate chemiluminescence. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *400*, 257–264.
- (33) Connor, K. *Chemical Kinetics*; VCH publishers, 1990.
- (34) Bear, J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*; American Elsevier, New York, 1972.
- (35) Kleinfelter, N.; Moroni, M.; Cushman, J. H. Application of the finite-size Lyapunov exponent to particle tracking velocimetry in fluid mechanics experiments. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 056306.
- (36) Duplat, J.; Villermaux, E. Mixing by random stirring in confined mixtures. *J. Fluid Mech.* **2008**, *617*, 51–86.
- (37) Le Borgne, T.; Dentz, M.; Villermaux, E. Stretching, coalescence and mixing in porous media. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 204501.
- (38) de Anna, P.; Le Borgne, T.; Dentz, M.; Tartakovsky, A. M. Kinetics of reactive fronts in porous media. *under review* **2013**.
- (39) Villermaux, E. Mixing by porous media. *Compt. Rend. Mec.* **2012**, *340*, 933–943.
- (40) Harrison, C.; Cabral, J. a. T.; Stafford, C. M.; Karim, A.; Amis, E. J. A rapid prototyping technique for the fabrication of solvent-resistant structures. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2004**, *14*, 153–158.
- (41) Cabral, J. a. T.; Hudson, S. D.; Harrison, C.; Douglas, J. F. Frontal photopolymerization for microfluidic applications. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2004**, *20*, 10020–9.
- (42) Rolle, M.; Eberhardt, C.; Chiogna, G.; Cirpka, O. A.; Grathwohl, P. Enhancement of dilution and transverse reactive mixing in porous media: Experiments and model-based interpretation. *Journal of Contaminant Hydrology* **2009**, *47*.
- (43) Chiogna, G.; Cirpka, O. A.; Grathwohl, P.; and Massimo Rolle. Transverse mixing of conservative and reactive tracers in porous media: Quantification through the concepts of flux-related and critical dilution indices. *Water Resour. Res.*, **2011**, *47*.
- (44) Bonnet, J.; Lenormand, R. Constructing micromodels for study of multiphase flow in porous-media. *Exp. Fluids* **1977**, *32*, 477–480.
- (45) Didierjean, S.; Souto, H. P. A.; Delannay, R.; Moyne, C. Dispersion in periodic porous media. Experience versus theory for two-dimensional systems. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 1861–187.
- (46) Hele-Shaw, H. S. S. author. *Trans. Instn. Nav. Archit.* **1898**, *40*, 21.

## **A.2 Pore-scale mechanisms for the enhancement of mixing in unsaturated porous media and implications for chemical reactions**



# Pore-scale mechanisms for the enhancement of mixing in unsaturated porous media and implications for chemical reactions

Joaquin Jimenez-Martinez, Pietro De Anna, Hervé Tabuteau, Régis Turuban, Tanguy Le Borgne, Yves Méheust

## ► To cite this version:

Joaquin Jimenez-Martinez, Pietro De Anna, Hervé Tabuteau, Régis Turuban, Tanguy Le Borgne, et al.. Pore-scale mechanisms for the enhancement of mixing in unsaturated porous media and implications for chemical reactions. *Geophysical Research Letters*, American Geophysical Union, 2015, 42 (13), pp.5316-5324. <10.1002/2015GL064513>. <insu-01184858>

**HAL Id: insu-01184858**

**<https://hal-insu.archives-ouvertes.fr/insu-01184858>**

Submitted on 26 Aug 2015

**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.





## RESEARCH LETTER

10.1002/2015GL064513

## Key Points:

- Enhancement of solutes mixing in unsaturated porous media
- Mixing-induced reactivity in unsaturated porous media
- Vadose zone and gas-oil reservoir

## Supporting Information:

- Texts S1 and S2 and Figures S1 and S2
- Figure S1
- Figure S2
- Data S1
- Texts S1 and S2 and Figure S1

## Correspondence to:

J. Jiménez-Martínez and Y. Méheust,  
jjimenez@lanl.gov;  
yves.meheust@univ-rennes1.fr

## Citation:

Jiménez-Martínez, J., P. de Anna, H. Tabuteau, R. Turuban, T. Le Borgne, and Y. Méheust (2015), Pore-scale mechanisms for the enhancement of mixing in unsaturated porous media and implications for chemical reactions, *Geophys. Res. Lett.*, *42*, 5316–5324, doi:10.1002/2015GL064513.

Received 11 MAY 2015

Accepted 16 JUN 2015

Accepted article online 22 JUN 2015

Published online 14 JUL 2015

## Pore-scale mechanisms for the enhancement of mixing in unsaturated porous media and implications for chemical reactions

Joaquín Jiménez-Martínez<sup>1,2</sup>, Pietro de Anna<sup>3</sup>, Hervé Tabuteau<sup>4</sup>, Régis Turuban<sup>1</sup>, Tanguy Le Borgne<sup>1</sup>, and Yves Méheust<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Geosciences Rennes, UMR 6118, CNRS, Université de Rennes 1, Rennes, France, <sup>2</sup>Now at Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico, United States, <sup>3</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA, <sup>4</sup>IPR, Université de Rennes 1-CNRS, UMR 6251, Rennes, France

**Abstract** Porous media in which different fluid phases coexist are common in nature (e.g., vadose zone and gas-oil reservoirs). In partially saturated porous media, the intricate spatial distributions of the wetting and nonwetting phases causes their flow to be focused onto preferential paths. Using a novel 2-D experimental setup allowing pore-scale measurement of concentration fields in a controlled unsaturated flow, we highlight mechanisms by which mixing of an invading fluid with the resident fluid is significantly enhanced when decreasing saturation. The mean scalar dissipation rate is observed to decrease slowly in time, while under saturated conditions it decays rapidly. This slow decrease is due to sustained longitudinal solute fingering, which causes concentration gradients to remain predominantly transverse to the average flow. Consequently, the effective reactivity is found to be much larger than under saturated conditions. These results provide new insights into the role that multiphase flows play on mixing/reaction in porous media.

### 1. Introduction

The mixing of solutes in unsaturated porous media flows (i.e., when at least two immiscible fluids or phases coexist) is a common process controlling solute concentrations and the associated reactivity in natural processes and industrial systems. This includes for instance rainwater infiltration in soils and related migration and dilution of diffuse or point source contaminants, artificial recharge and unconventional irrigation, enhanced oil recovery, geological storage of CO<sub>2</sub> or gases such as H<sub>2</sub>, and nuclear waste storage. A decrease in the wetting phase (typically, water) content is known to modify the velocity distribution and thus the associated transport phenomena. In particular, it can lead to the development of regions of wetting fluid of very low velocities, including regions where it is trapped, and connected preferential channels of high velocity [de Gennes, 1983]. The dependence of the velocity field distribution on the saturation degree is expected to strongly impact solute transport, mixing, and chemical reactivity that take place within one of the immiscible phases (usually, the aqueous phase). The need to account for saturation-dependent mixing has been highlighted by studies focusing on the mixing of recently infiltrated water with “old” resident water in catchments [e.g., Legout et al., 2007; Brooks et al., 2009]. This effect has been quantified recently by introducing “ad hoc” dynamic partial mixing coefficients in catchment transport models [Hrachowitz et al., 2013].

Numerous works have measured an increased dispersion when decreasing saturation [e.g., Sato et al., 2003; Nutzmann et al., 2002; Maraqa et al., 1997; Haga et al., 1999; Padilla et al., 1999; Toride et al., 2003; Guillon et al., 2013; Russo, 1993; Russo et al., 1994; Russo, 1995a; Roth and Hammel, 1996; Raoof and Hassanizadeh, 2013; Wildenschild and Jensen, 1999; Bromly and Hinz, 2004]. Furthermore, the increase of flow heterogeneity with water desaturation has been shown to lead to dispersion processes that are non-Fickian to a larger extent [e.g., Wildenschild and Jensen, 1999; Bromly and Hinz, 2004; Guillon et al., 2013], in particular in relation to mobile-immobile mass transfer processes described by nonequilibrium models, such as dual-continuum [Nielsen et al., 1986; Simunek and van Genuchten, 2008] or Continuous Time Random Walks (CTRW) representations [e.g., Cortis and Berkowitz, 2004; Zoia et al., 2010]. Although the mechanisms behind this change in dispersion regime are well understood, the explicit relationship between saturation and the non-Fickian transport parameters is still largely debated and likely nonuniversal [e.g., Sahimi, 2012]. While all these studies, mainly from laboratory experiments in disturbed or repacked soils,

**Table 1.** Main Control Parameters, for the Investigated Saturation Degrees  $S_w$ : Flow  $Q$ , Mean Velocity  $\bar{v}$ , Reynolds ( $Re$ ), Péclet ( $Pe$ ), and Capillary ( $Ca$ ) Numbers

$S_w$	$Q$ (mm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	$\bar{v}$ (mm s <sup>-1</sup> )	$Re$ (-)	$Pe$ (-)	$Ca$ (-)
1.0	0.55	0.017	$5.49 \cdot 10^{-4}$	54	
1.0	1.375	0.043	$1.37 \cdot 10^{-3}$	135	
0.7	0.55	0.025	$7.87 \cdot 10^{-4}$	78	$2.04 \cdot 10^{-5}$
0.6	0.55	0.029	$9.18 \cdot 10^{-4}$	91	$2.38 \cdot 10^{-5}$

indicate an enhancement of dispersion when decreasing saturation, the opposite behavior, mainly from experiments in natural-undisturbed soils, has also been observed [e.g., Hammel and Roth, 1998; Russo, 2005; Vanderborght and Vereecken, 2007]. This phenomenon is explained in particular by the fact that an increase in saturation can correspond to an increase in flow rates, which induces larger velocity fluctuations for some soil structures. For anisotropic media it has also been observed that the effect of saturation on dispersion is dependent on the orientation of the mean flow direction with respect to the heterogeneities [e.g., Russo, 1995b; Russo et al., 1998].

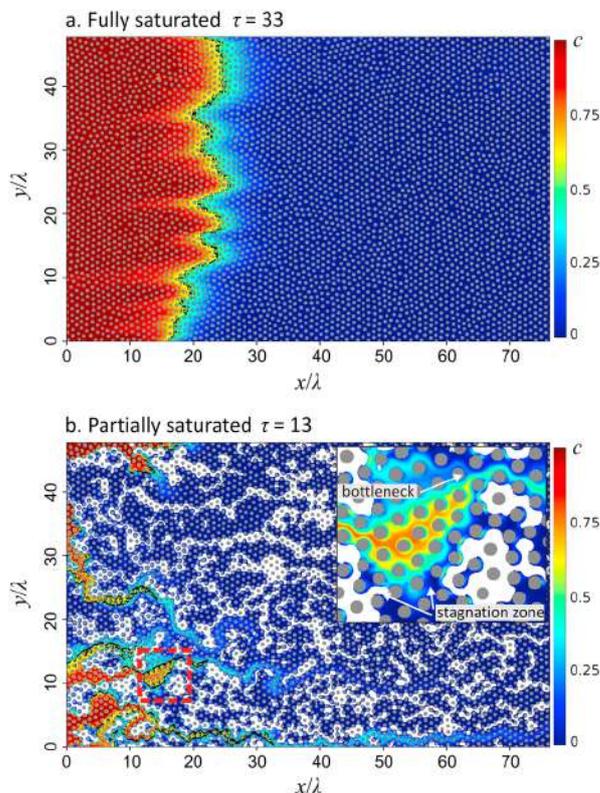
Unsaturated flows thus exhibit a rich scope of transport behaviors, which have been explored so far mainly through the analysis of solute-spreading properties. While the characterization of solute spreading is important to predict the spatial extent of solutes plumes or the distribution of transfer times in porous media, it does not directly inform about the actual mixing of solutes and the concentration distribution affecting chemical reaction processes [e.g., Fluhler et al., 1996; de Barros et al., 2012; Chiogna et al., 2012; de Anna et al., 2014a]. Mixing, in contrast, quantifies the distribution of concentration gradients within solutes plumes; these gradients control diffusive mass transfer and thus the evolution of concentration distributions [e.g., Ottino, 1989; Kitanidis, 1994; Dentz et al., 2011]. While spreading and mixing are directly coupled, as spreading generally enhances mixing, the relationship between them is not direct [e.g., Dentz et al., 2011]. In particular, a transport model fitting a breakthrough curve cannot, in general, predict chemical reactions resulting from solute mixing within the plume, since chemical reactions depend nonlinearly on concentration fluctuations which are not resolved by dispersion models [e.g., Battiato et al., 2009]. While the number of studies addressing dispersion in unsaturated flows is significant, there has been much less work specifically targeting mixing processes and their consequences for chemical reactions under these conditions. A common view is that the existence of more pronounced preferential flow paths in unsaturated flow should induce faster travel times and thus decrease the time for solute mixing and chemical reactions [e.g., Vanderborght et al., 2001; Ursino et al., 2001; Persson et al., 2005]. As discussed in the current study, this perception is not always correct as flow channeling may also increase concentration gradients and thus diffusive mass transfer and consequent reaction rates.

In this letter we quantify the impact of water saturation on mixing through novel pore-scale experimental imaging of solute concentrations in unsaturated flows. While most past studies have focused on Darcy scale heterogeneities, the presented experimental setup offers a pore-scale vision of transport processes, which is particularly relevant to the study of chemical reactions that depend nonlinearly on the microscale concentration distribution. We find that the formation of preferential flow paths in unsaturated flows largely enhances the mixing rate, and, consequently, the chemical reactivity, quantified here for large Damköhler number. In contrast to what is observed under saturated conditions, concentration gradients are found to be sustained in the direction transverse to the average flow through a coupling between non-Fickian longitudinal dispersion and diffusion into immobile zones transverse to preferential flow channels. Hence, these results uncover new mechanisms for the control of saturation on mixing and reaction processes.

## 2. Materials and Methods

The experimental flow cell is based on a horizontal analogous two-dimensional (2-D) porous medium consisting of a monolayer of cylindrical grains. The experimental setup allows capturing the incomplete mixing occurring within the pores from the measurement of (i) the solute concentration field in the liquid (wetting) phase [de Anna et al., 2014b] and (ii) the spatial distribution of the two fluid phases (wetting and nonwetting).

The wetting fluid used is a 60–40% by weight *water-glycerol* solution dyed with Fluorescein, while *air* is used as nonwetting fluid; the viscosity ratio between the two fluids is  $10^{-3}$ . In horizontal immiscible two-phase flows, the geometrical arrangement of the phases is controlled by the viscosity contrast between the two fluids



**Figure 1.** (a) Normalized concentration field  $c(\mathbf{x}, \tau)$  obtained in fully saturated conditions at  $\tau = t/t_a = 33$ ; it shows the concentration field with the centerline  $\Gamma$  superimposed in black. (b)  $c(\mathbf{x}, \tau)$  under partially saturated conditions ( $S_w = 0.7$ ) at  $\tau = 13$ . In stagnation zones the tracer is diffused, while at bottlenecks formed between air clusters, coalescence of tracer fingers takes place.

phases,  $\kappa$  the absolute permeability, and  $A$  the cross-sectional area in the direction normal to the average flow direction [e.g., Méheust et al., 2002]. The Péclet number, which characterizes the relative importance of advective and diffusive effects during transport, is  $Pe = \bar{v} a^2 / (2D\lambda)$ , where  $D$  is the molecular diffusion coefficient and  $\lambda$  the average pore size. Note that in this experimental setup the flow rate is decoupled from the water saturation. Hence, the two variables can be varied independently over a certain range. This is different from common Darcy scale experimental setups where the flow rate increases with saturation [e.g., Vanderborght et al., 2001].

### 3. Results and Discussion

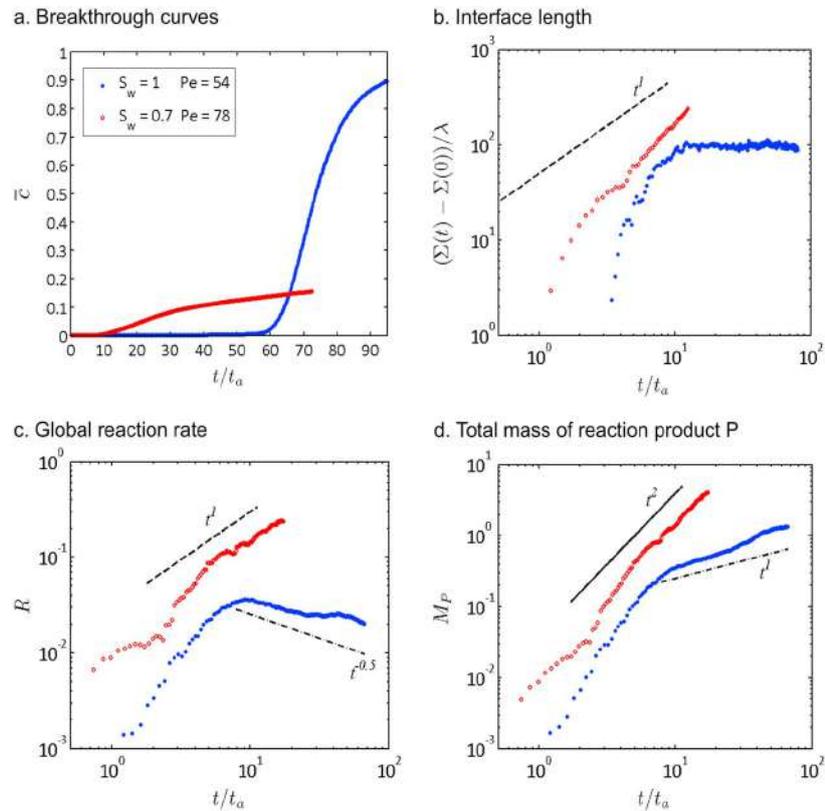
#### 3.1. Concentration Fields

A snapshot of the concentration field of the invading fluorescent tracer, both under fully and partially saturated conditions is shown in Figure 1 for the same injection flow rate ( $Q = 0.55 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). The injected solution has a homogeneous nondimensional concentration  $c = 1$  (see supporting information). The geometry of the mixing zone (where  $0 < c < 1$ ) can be characterized by (i) its longitudinal extension  $\sigma$  (longitudinal standard deviation of the mean concentration), which quantifies the spreading of the invading solution within the host medium, and (ii) the length  $\Sigma$  of its center line  $\Gamma$ , defined as the set of locations at which  $c = 1/2$ . We shall call  $\Gamma$  the interface between the two solutions, though it is in effect the center line of a diffuse interface.

In the saturated case,  $\sigma(t)$  increases approximately diffusively, as  $t^{1/2}$  (data not shown here). In the unsaturated case, the presence of the air leads to a highly channelized flow, with large stagnation zones developing between air clusters. This broad distribution of velocities is expected to result in a superdiffusive spreading  $\sigma(t)$  of the solute [e.g., Wildenschild and Jensen, 1999; Bromly and Hinz, 2004; Cortis and Berkowitz, 2004; Zoia et al., 2010; Guillon et al., 2013], associated to a flow organization in well-developed fingers (Figure 1) along

[Lenormand, 1990], the average displacement velocity [Lenormand, 1990; Løvoll et al., 2004; Toussaint et al., 2012], and how the fluids are injected into the medium. Here we obtain the phase geometry by injecting the two fluids together, in a manner similar to that of Tallakstad et al. [2009]; this method provides the possibility of imposing a spatially homogeneous saturation degree (in a statistical sense) with a geometric configuration of the phases that is realistic. A detailed description of the model dimensions, fluid properties (wetting and nonwetting phase), and experimental protocol is given in the supporting information.

The flow and transport regimes are characterized by four dimensionless numbers (Table 1). The wetting saturation  $S_w$  is the fraction of the total pore volume occupied by clusters of the wetting fluid. The Reynolds number, which compares the typical ratio of inertial forces to viscous forces, is  $Re = \rho_w \bar{v} a / \mu_w$ , where  $\rho_w$  is the density,  $\bar{v}$  the average flow velocity, and  $a$  the average pore throat. The capillary number, which quantifies the relative magnitude of viscous to capillary forces, is expressed as  $Ca = \mu_w Q a^2 / (\gamma \kappa A)$ , where  $Q$  is the flow rate,  $\gamma$  the surface tension at the interface between the two fluid



**Figure 2.** (a) Breakthrough curves (BTCs) measured at  $x/\lambda = 63$  for fully saturated ( $S_w = 1$  blue dots) and partially saturated conditions ( $S_w = 0.7$  red circles). (b) Temporal evolution of  $\Sigma - \Sigma(0)$ , where  $\Sigma$  is the length of the center line  $\Gamma$ . (c) Temporal evolution of the global reaction rate  $R$ , which is obtained from the spatial integration of the local reaction rate  $r$ . (d) Total mass of reaction product,  $M_P$ ; it is obtained from the temporal integration of  $R$  (see supporting information).

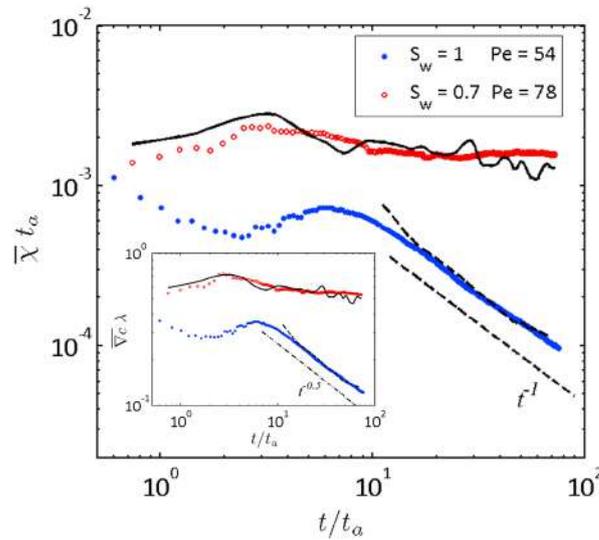
which the concentration gradient develops mainly in the direction transverse to the average flow. A measure of the impact of that spatial organization on solute transport is given by the breakthrough curves: under partially saturated conditions they are strongly asymmetric, with earlier breakthrough and much longer tailing than their saturated counterpart (Figure 2a).

The finger structure developed in the unsaturated cases also leads to a significant increase of the surface available for fluid mixing [e.g., *Jha et al.*, 2011]. This is visible in the temporal evolution of the interface length  $\Sigma$  in Figure 2b. In the saturated case,  $\Sigma$  initially increases and then stabilizes to a plateau value. The initial increase corresponds to the entrance of the mixing front into the porous media domain and its stretching by the flow heterogeneity [*Le Borgne et al.*, 2013]. This initial transient, also observed in experiments by *de Anna et al.* [2014b] in saturated conditions, disappears when finger merge transversally through diffusion, making the length of the mixing interface cease to increase. On the other hand, for partially saturated conditions,  $\Sigma$  increases faster than linearly in time (Figure 2b) and does not reach a plateau. Even though some finger coalescence does occur in bottlenecks, where flow lines are focused between air clusters (Figure 1b), that linear increase prevails through the continuous creation of new fingers. The strong deformation of the mixing interface, and the consequent enhancement of mixing, is analogous to observations made in Darcy scale heterogeneous flow topologies in saturated porous media [*de Barros et al.*, 2012; *Le Borgne et al.*, 2014].

This phenomenology was confirmed for different saturations and different Péclet numbers (see supporting information).

### 3.2. Mixing-Induced Reactivity $A + B \rightleftharpoons P$

In order to analyze the impact of saturation on chemical reactivity, we derive estimates of the local reaction rates that would be observed if the mixing of an injected liquid and a resident liquid, miscible with each other,



**Figure 3.** The main figure displays the time evolution of the mean scalar dissipation rate  $\bar{\chi}(t)$  under fully ( $S_w = 1$  blue dots) and partially saturated ( $S_w = 0.7$  red circles) conditions. The insets shows the time evolution of the mean concentration gradient  $\bar{\nabla}c(t)$ . Estimates of  $\bar{\chi}(t)$  from equation (4) are plotted for fully and partially saturated conditions as dotted and continuous line, respectively.

to significantly impact the upscaled reactivity, i.e., the global reaction rate  $R$ , computed as the integral over the entire spatial domain of  $r$  (Figure 2c). In particular, while under saturated conditions the global reaction rate decreases after an initial increase, under unsaturated conditions its increase rate keeps approximately constant over the observation time (before mass starts leaving the domain). The late time reaction rate is higher in the unsaturated cases than in the saturated ones, even though we can only investigate times that are half a decade smaller due to the faster solute breakthrough. This translates directly into a large difference in the mass of the reaction product,  $M_p$  (Figure 2d). This behavior was confirmed for different saturations and different Péclet numbers (see supporting information).

The impact of mixing on the reaction rate is quantified through the product of the diffusion coefficient with the squared conservative concentration gradient (see supporting information). The integration of this term over the domain represents the scalar dissipation rate of concentration gradients [e.g., Ottino, 1989; Le Borgne et al., 2010]. Thus, the temporal behavior of the global reaction rate is tightly linked to that of the scalar dissipation rate. In order to understand this behavior quantitatively, we analyze in details the dynamics of the concentration gradients in what follows.

### 3.3. Temporal Dynamics of Concentration Gradients

Figure 3 shows the temporal evolution of the mean concentration gradient  $\bar{\nabla}c(t)$  and the mean scalar dissipation rate  $\bar{\chi}(t)$  over the diffuse mixing interface, defined respectively as,

$$\bar{\nabla}c = \frac{1}{S_m} \int_{\Omega_m} dx dy \|\nabla c\| \quad (2)$$

and

$$\bar{\chi} = \frac{1}{S_m} \int_{\Omega_m} dx dy D \|\nabla c\|^2. \quad (3)$$

where  $S_m$  is the area of the mixing zone  $\Omega_m = \{(x, y) | 0.05 < c(x, y) < 0.95\}$ .

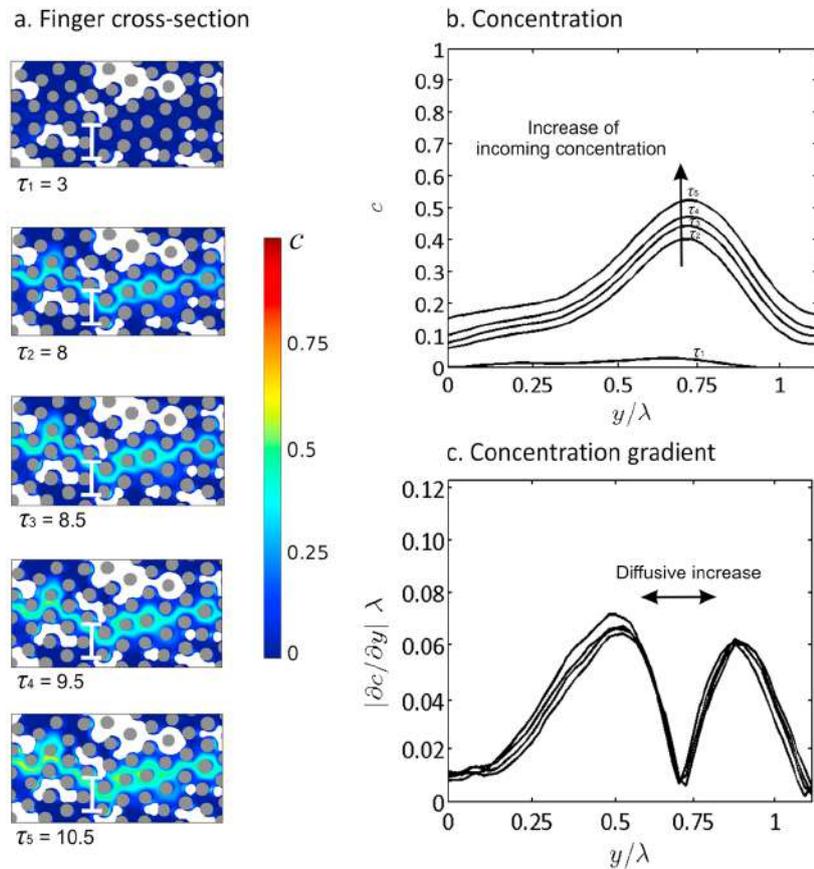
In the fully saturated case and for different flow rates, the mean concentration gradient decays at large times after an initial quasi-constant transient. This scaling is in the form  $\bar{\nabla}c \sim 1/\sqrt{t}$ , as shown by the blue curve in Figure 3 (inset). This behavior is explained by the Fickian increase of the longitudinal dispersion length  $\sigma$  (see Figure 1) in the saturated medium. Indeed, after coalescence of early time fingers, the concentration

triggered a fast reversible reaction, i.e., a reaction (of characteristic timescale  $t_r$ ) that is quasi-instantaneous with respect to advective mechanisms (of characteristic timescale  $t_a$ ), that is, of Damköhler number  $Da = t_a/t_r \gg 1$  [e.g., Le Borgne et al., 2014]. For this we use the method presented by de Simoni et al. [2005, 2007] and Willmann et al. [2010], which allows quantifying the spatial distribution of local reaction rates  $r$  from the measured conservative concentration fields  $c = c_A - c_B$  for a fast reversible reaction of known equilibrium constant  $K$  (see supporting information), according to the following relation:

$$r = \frac{2K}{(c^2 + 4K)^{3/2}} D \|\nabla c\|^2, \quad (1)$$

where  $\|\cdot\|$  denotes the vector magnitude.

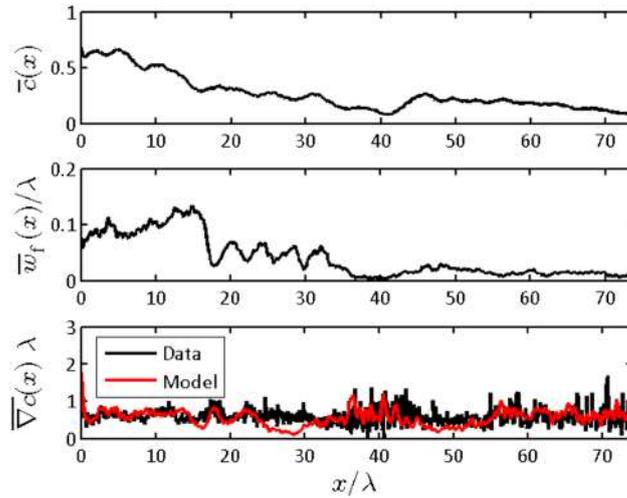
The largest reaction rates are expected to be localized in areas of large concentration gradients. Hence, the spatial structure of concentration gradients is found



**Figure 4.** (a) Snapshots of one finger at different times ( $\tau_i = t_i/t_a$ ) for a partially saturated test ( $S_w = 0.7$ ). (b) Concentration profile along the vertical white segment indicated in the snapshots in Figure 4a, at different times. An increase of the incoming concentration is observed. (c) Profile of the concentration gradient  $|\partial c / \partial y|$  at different times;  $|\partial c / \partial y|$  is the absolute value of the derivative of the profile shown in Figure 4b. The direction of the diffusive widening of the figure is indicated by an arrow.

gradients are mostly oriented along the longitudinal direction. Hence, the mean concentration gradient may be approximated as  $\overline{\nabla c} \approx 1/\sigma \sim 1/\sqrt{t}$ , which provides a good prediction of the temporal evolution of  $\overline{\nabla c}$  for saturated porous media at late times. Note that the early time behavior, controlled by a short initial fluid stretching regime, could also be modeled by a lamella-based model [e.g., *Le Borgne et al., 2013; de Anna et al., 2014a*].

In the partially saturated cases,  $\overline{\nabla c}$  is always larger than in the saturated cases and decays slowly in time as shown by the red curve in Figure 3. This persistence of large concentration gradients is at the origin of the enhancement of chemical reactivity. In contrast to the saturated cases, concentration gradients are mostly oriented along the direction transverse to the average flow (Figure 1b). Elongated tracer fingers carry high concentrations that diffuse laterally into less mobile regions (see Figure 1b). Therefore, in the case of transport by an unsaturated flow, considering the concentration field at time  $t$ , we can approximate the characteristic transverse gradient at longitudinal position  $x$  in a finger as  $\|\nabla c\|(x, t) \approx 2 c_f(x, t) / w_f(x, t)$ , where  $c_f$  is the maximum finger concentration at  $x$  and  $w_f/2$  is the finger half width at  $x$ . While the lateral finger size is expected to grow through diffusion, the maximum finger concentration  $c_f$  increases slowly in time as the result of the important longitudinal dispersion and the mixing processes (i.e., interaction with other fingers) upstream of location  $x$  (Figure 1b). In particular, critical bottlenecks (Figure 1b), which are known to focus a large part of the flow in unsaturated porous media [*de Gennes, 1983*], favor the coalescence of fingers with different mean velocities, thus leading to a slow increase of the downstream concentrations. This persistent slow increase of the maximum concentration is thus concomitant with a slow increase of the finger width  $w_f$ , leading to an approximately constant gradient over a large range of times (Figure 4).



**Figure 5.** Dependence on  $x$  of the (top) mean concentration  $\bar{c}(x, t) \simeq \bar{c}_f(x, t)$  and (middle) typical finger width  $\bar{w}_f(x, t)$ , for the concentration field of Figure 1b ( $t/t_a = 13$ ). (bottom) The corresponding estimate of the average concentration gradient,  $\bar{\nabla}c = 2\bar{c}_f/\bar{w}_f$ , is compared to values obtained from a direct calculation.

**3.4. The Role of Fingered Transport and Non-Fickian Dispersion on Mixing in Unsaturated Flows**

As discussed above, we identify three main processes controlling mixing at the pore scale in unsaturated porous media: advective fingering, transverse diffusive mass transfer, and finger coalescence (Figures 1b and 4). In contrast to what is observed under saturated conditions [Le Borgne et al., 2013; de Anna et al., 2014a], continuous transverse coalescence of the solute fingers is limited by the presence of air clusters, so that no regime where concentration gradients are mostly longitudinal is observed; the concentration gradients remain mostly transverse to the average flow.

To quantify these mechanisms, we propose to estimate the concentration gradient averaged over the transverse direction  $y$  as  $\bar{\nabla}c(x, t) \simeq 2\bar{c}_f(x, t)/\bar{w}_f(x, t)$ , where the overline ( $\bar{\quad}$ ) is to be understood as an average over  $\Omega_m$  and along the  $y$  only (see supporting information for details); this notation is identical to that of the global average used in equations (2) and (3), so to avoid any ambiguity, we indicate the space and time dependencies for all quantities mentioned below. We estimate the two factors  $\bar{c}_f$  and  $1/\bar{w}_f$  independently from the images and confirm the validity of this approximation (Figure 5). Note that  $\bar{c}_f(x, t)$  is approximated as the average concentration in the mixing zone at longitudinal position  $x$ ,  $\bar{c}(x, t)$  (see supporting information for the detailed estimation of  $\bar{c}_f$  and  $\bar{w}_f$ ). Hence, the persistence of large concentration gradients can be understood from the ingredients presented in section 3.3, and consequently results from the spatial distribution and temporal dynamics of the two factors. The average concentration  $\bar{c}(x, t)$  decays smoothly with the longitudinal position and differs from the profile observed for the saturated case. This is a characteristic of non-Fickian dispersion arising from the partially saturated conditions. As illustrated in Figure 1b, the high-velocity flow paths carry most of the tracer quickly through the domain, while the concentration increases slowly close to the inlet as the tracer invades the low-velocity regions. As expected, the typical finger width at longitudinal position  $x$ ,  $\bar{w}_f(x, t)$ , is larger close to the inlet, where some of the stagnation zones have been invaded, than at the edge of the plume, where only fingers carry tracer. As both  $\bar{c}$  and  $\bar{w}_f$  decrease weakly with the distance from the tracer inlet, the average concentration gradient appears to depend only weakly on the longitudinal position. This is again in contrast to the saturated case where concentration gradients are localized in the mixing zone corresponding to the dispersing front.

We obtain an estimation of the global average concentration gradient,  $\bar{\nabla}c(t)$ , by integrating  $\bar{\nabla}c(x, t)$  along the system length  $L$ , with a local weighting by the transverse extent of the mixing zone at position  $x$  and a normalization by the area of the mixing zone,  $S_m$  (see supporting information for details). This calculation yields

$$\bar{\nabla}c(t) = \frac{2}{S_m(t)} \int_0^L dx \bar{c}(x, t) n_f(x, t), \tag{4}$$

where  $n_f(x, t)$  is the typical number of fingers at longitudinal position  $x$  in the image recorded at time  $t$ .

This expression compares well with the direct measurement of  $\overline{\nabla c}(t)$  (Figure 3), which validates our assumption that concentration gradients remain mainly transverse to the average flow under unsaturated conditions. Since the variance of the concentration gradient distribution,  $\sigma_{\nabla c}^2$ , can be computed as  $\overline{(\nabla c)^2} - (\overline{\nabla c})^2$ , the average scalar dissipation rate can simply be estimated from the average concentration gradient as  $\overline{\chi} = D(\overline{\nabla c}^2 + \sigma_{\nabla c}^2)$ . As  $\sigma_{\nabla c}^2$  is found to be much smaller than the average concentration gradient squared, we use the simple approximation  $\overline{\chi} \approx D\overline{\nabla c}^2$ , where the average concentration gradient is given by equation (4). This relation provides a good estimate of the temporal evolution of the scalar dissipation rate over the range of investigated times (Figure 3). The persistence of large scalar dissipation rates in unsaturated porous media is thus the result of the finger dynamics (longitudinal finger development, transverse molecular diffusion, and occasional finger coalescence) as well as of the non-Fickian solute dispersion, which controls the concentration carried by fingers.

#### 4. Conclusion

The presented experimental results shed new light on pore-scale mixing processes in unsaturated porous media. In particular, we uncover a basic mechanism by which mixing rates are significantly enhanced under unsaturated conditions. The first ingredient responsible for enhanced mixing is the formation of a ramified finger structure, shaped by the distribution of air clusters, which creates a large interface available for diffusive mass transfer. The second important process controlling mixing is non-Fickian dispersion, which leads to a persistent slow increase of finger concentrations, sustaining large concentration gradients. The third process is the limitation of finger merging by air clusters. These three processes induce concentration gradients that remain mainly normal to the average flow direction. Indeed, an estimate of the mean concentration gradient,  $\overline{\nabla c}$ , and mean scalar dissipation rate,  $\overline{\chi}(t)$ , based on these assumptions and from the measured finger width and mean concentration in fingers, compares well with direct measurements of  $\overline{\nabla c}$  and  $\overline{\chi}(t)$ . Lowering the saturation and porous medium heterogeneity is expected to enhance flow fingering as a consequence of larger flow localization along better defined preferential flow paths and therefore also enhance mixing and reactivity.

We expect this mechanism to play an important role in controlling dilution and reaction processes in the vadose zone as well as in other natural and industrial systems. Though mixing enhancement is demonstrated here at the pore scale, we can postulate that it is expected to occur in unsaturated porous media where the above mentioned main ingredients are present. It could therefore be relevant at larger scales, depending on the medium geometry. But given the role played by air clusters, this mechanism of mixing enhancement would probably be efficient at scales not much larger than the size of the larger air clusters in the system. In our two-dimensional setup, the phase geometry exhibits no typical size for the air clusters, and the largest clusters are on the order of the system size [Tallakstad *et al.*, 2009], which makes the mixing enhancement particularly efficient.

#### Acknowledgments

J.J.-M. expresses his gratitude to Fondation Rennes 1. Y.M. acknowledges support from Rennes-Métropole through an A.I.S. grant from equipment. The authors gratefully acknowledge support from INSU/CNRS through the EC2CO program, under project AO2014-906387. The experimental work was also supported by the Interreg project CLIMAWAT, EU-RDF INTERREG IVA France (Channel)-England program.

The Editor thanks two anonymous reviewers for their assistance in evaluating this paper.

#### References

- Battiato, I., D. M. Tartakovsky, A. M. Tartakovsky, and T. Scheibe (2009), On breakdown of macroscopic models of mixing-controlled heterogeneous reactions in porous media, *Adv. Water Res.*, *32*(11), 1664–1673.
- Bromly, M., and C. Hinz (2004), Non-Fickian transport in homogeneous unsaturated repacked sand, *Water Resour. Res.*, *40*, W07402, doi:10.1029/2003WR002579.
- Brooks, J. R., H. R. Barnard, R. Coulombe, and J. J. McDonnell (2009), Ecohydrologic separation of water between trees and streams in a Mediterranean climate, *Nat. Geosci.*, *3*, 100–104.
- Chiogna, G., D. Hochstetler, A. Bellin, P. Kitanidis, and M. Rolle (2012), Mixing, entropy and reactive solute transport, *Geophys. Res. Lett.*, *39*, L20405, doi:10.1029/2012GL053295.
- Cortis, A., and B. Berkowitz (2004), Anomalous transport in classical soil and sand columns, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *68*, 1539–1548.
- de Anna, P., M. Dentz, A. Tartakovsky, and T. Le Borgne (2014a), The filamentary structure of mixing fronts and its control on reaction kinetics in porous media flows, *Geophys. Res. Lett.*, *41*, 4586–4593, doi:10.1002/2014GL060068.
- de Anna, P., J. Jimenez-Martinez, H. Tabuteau, R. Turuban, T. Le Borgne, M. Derrien, and Y. Méheust (2014b), Mixing and reaction kinetics in porous media: An experimental pore scale quantification, *Environ. Sci. Technol.*, *48*, 508–516.
- de Barros, F., M. Dentz, J. Koch, and W. Nowak (2012), Flow topology and scalar mixing in spatially heterogeneous flow field, *Geophys. Res. Lett.*, *39*, L08404, doi:10.1029/2012GL051302.
- de Gennes, P. G. (1983), Hydrodynamic dispersion in unsaturated porous media, *J. Fluid Mech.*, *136*, 189–200.
- de Simoni, M., J. Carrera, X. Sanchez-Vila, and A. Guadagnini (2005), A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems, *Water Resour. Res.*, *41*, W11410, doi:10.1029/2005WR004056.
- de Simoni, M., X. Sanchez-Vila, J. Carrera, and M. Saaltink (2007), A mixing ratios-based formulation for multicomponent reactive transport, *Water Resour. Res.*, *43*, W07419, doi:10.1029/2006WR005256.
- Dentz, M., T. Le Borgne, A. Englert, and B. Bijeljic (2011), Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: A brief review, *J. Contam. Hydrol.*, *120–121*, 1–17.

- Fluhler, H., W. Durner, and M. Fluru (1996), Lateral solute mixing processes—A key for understanding field-scale transport of water and solutes, *Geoderma*, *70*, 165–183.
- Guillon, V., M. Fleury, D. Bauer, and M. Neel (2013), Superdispersion in homogeneous unsaturated porous media using NMR propagators, *Phys. Rev. E*, *87*, 043007.
- Haga, D., Y. Niibori, and T. Chida (1999), Hydrodynamic dispersion and mass transfer in unsaturated flow, *Water Resour. Res.*, *35*(4), 1065–1077.
- Hammel, K., and K. Roth (1998), Approximation of asymptotic dispersivity of conservative solute in unsaturated heterogeneous media with steady state flow, *Water Resour. Res.*, *34*(4), 709–715.
- Hrachowitz, M., H. Savenije, T. A. Bogaard, D. Tetzlaff, and C. Soulsby (2013), What can flux tracking teach us about water age distribution patterns and their temporal dynamics?, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, *17*, 533–564.
- Jha, B., L. Cueto-Felgueroso, and R. Juanes (2011), Fluid mixing from viscous fingering, *Phys. Rev. Lett.*, *106*, 194502.
- Kitanidis, P. K. (1994), The concept of the Dilution Index, *Water Resour. Res.*, *30*(7), 2011–2026.
- Le Borgne, T., M. Dentz, D. Bolster, J. Carrera, J. R. de Dreuzy, and P. Davy (2010), Non-Fickian mixing: Temporal evolution of the scalar dissipation rate in heterogeneous porous media, *Adv. Water Res.*, *33*, 1468–1475.
- Le Borgne, T., M. Dentz, and E. Villiermaux (2013), Stretching, coalescence and mixing in porous media, *Phys. Rev. Lett.*, *110*, 204501.
- Le Borgne, T., T. R. Ginn, and M. Dentz (2014), Impact of fluid deformation on mixing-induced chemical reactions in heterogeneous flows, *Geophys. Res. Lett.*, *41*, 7898–7906, doi:10.1002/2014GL02038.
- Legout, C., J. Molenat, L. Aquilina, C. Gascuel-Oudou, M. Faucheux, Y. Fauvel, and T. Bariac (2007), Solute transfer in the unsaturated zone-groundwater continuum of a headwater catchment, *J. Hydrol.*, *332*, 427–441.
- Lenormand, R. (1990), Liquids in porous media, *J. Phys. Condens. Matter*, *2*(S), SA79.
- Løvoll, G., Y. Méheust, R. Toussaint, J. Schmittbuhl, and K. J. Måløy (2004), Growth activity during fingering in a porous Hele-Shaw cell, *Phys. Rev. E*, *70*, 026301.
- Maraq, M., R. Wallace, and T. Voice (1997), Effects of a degree of water saturation on dispersivity and immobile water in sandy soil columns, *J. Contam. Hydrol.*, *25*, 199–218.
- 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*, 051603.
- Nielsen, D., M. T. van Genuchten, and J. Biggar (1986), Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone, *Water Resour. Res.*, *22*(9S), 89S–108S, doi:10.1029/WR022i09Sp0089S.
- Nutzmann, G., S. Maciejewski, and K. Joswig (2002), Estimation of water saturation dependence of dispersion in unsaturated porous media: Experiments and modelling analysis, *J. Hydrol.*, *25*, 565–576.
- Ottino, J. M. (1989), *The Kinematics of Mixing: Stretching, Chaos, and Transport*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K.
- Padilla, I. Y., T. C. J. Yeh, and M. H. Conklin (1999), The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media, *Water Resour. Res.*, *35*(11), 3303–3313.
- Persson, M., S. Haridy, J. Olsson, and J. Wendt (2005), Solute transport dynamics by high-resolution dye tracer experiments-image analysis and time moments, *Vadose Zone J.*, *4*, 856–865.
- Raouf, A., and S. M. Hassanzadeh (2013), Saturation-dependent solute dispersivity in porous media: Pore-scale processes, *Water Resour. Res.*, *49*, 1943–1951, doi:10.1002/wrcr.20152.
- Roth, K., and K. Hammel (1996), Transport of conservative chemical through an unsaturated two-dimensional Miller-similar medium with steady state flow, *Water Resour. Res.*, *32*(6), 1653–1663.
- Russo, D. (1993), Stochastic modeling of solute flux in a heterogeneous partially-saturated porous formation, *Water Resour. Res.*, *29*, 1731–1744.
- Russo, D. (1995a), On the velocity covariance and transport modeling in heterogeneous anisotropic porous formations: 2. Unsaturated flow, *Water Resour. Res.*, *31*, 139–145.
- Russo, D. (1995b), Stochastic analysis of the velocity covariance and the displacement covariance tensors in partially saturated heterogeneous anisotropic porous formations, *Water Resour. Res.*, *31*(7), 1647–1658.
- Russo, D. (2005), Stochastic analysis of solute mass flux in gravity-dominated flow through bimodal heterogeneous unsaturated formations, *Vadose Zone J.*, *4*, 939–953.
- Russo, D., J. Zaidel, and A. Laufer (1994), Stochastic analysis of solute transport in partially saturated heterogeneous soil: 2. Prediction of solute spreading and breakthrough, *Water Resour. Res.*, *30*(3), 781–790.
- Russo, D., A. Hadad, and A. Laufer (1998), A note on the orientation of the macrodispersion tensor in partially saturated heterogeneous porous formations, *Adv. Water Res.*, *21*(1), 63–70.
- Sahimi, M. (2012), Dispersion in porous media, continuous-time random walks, and percolation, *Phys. Rev. E*, *85*, 016316.
- Sato, T., H. Tanahashi, and H. A. Loaiciga (2003), Solute dispersion in a variably saturated sand, *Water Resour. Res.*, *39*(6), 1155, doi:10.1029/2002WR001649.
- Simunek, J., and M. van Genuchten (2008), Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS, *Vadose Zone J.*, *7*, 782–797.
- Tallakstad, K. T., H. A. Knudsen, T. Ramstad, G. Løvoll, K. J. Måløy, R. Toussaint, and E. G. Flekkøy (2009), Steady-state two-phase flow in porous media: Statistics and transport properties, *Phys. Rev. Lett.*, *102*, 074502.
- Toride, N., M. Inoue, and F. J. Leij (2003), Hydrodynamic dispersion in an unsaturated dune sand, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *67*, 703–712.
- 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 J.*, *11*(3), doi:10.2136/vzj2011.0123.
- Ursino, N., T. Gimmi, and H. Fluhler (2001), Dilution of non-reactive tracers in variably saturated sandy structures, *Adv. Water Res.*, *24*, 877–885.
- Vanderborght, J., and H. Vereecken (2007), Review of dispersivities for transport modeling in soils, *Vadose Zone J.*, *6*, 29–52.
- Vanderborght, J., et al. (2001), Overview of inert tracer experiments in key Belgian soil types: Relation between transport and soil morphological and hydraulic properties, *Water Resour. Res.*, *37*(12), 2837–2888.
- Wildenschild, D., and K. H. Jensen (1999), Laboratory investigations of effective flow behavior in unsaturated heterogeneous sands, *Water Resour. Res.*, *35*(1), 17–27.
- Willmann, M., J. Carrera, X. Sanchez-Vila, O. Silva, and M. Dentz (2010), Coupling of mass transfer and reactive transport for non-linear reactions in heterogeneous media, *Water Resour. Res.*, *46*, W07512, doi:10.1029/2009WR007739.
- Zoia, A., M.-C. Néel, and A. Cortis (2010), Continuous-time random-walk model of transport in variably saturated heterogeneous porous media, *Phys. Rev. E*, *81*, 031104.