

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

DOMAINE DE RECHERCHE : Mathématiques Appliquées ¹

Présentée par

Mohamed ID MOULAY

Simulation numérique 3D d'écoulements multiphasiques réactifs en milieux poreux.

Directeur de thèse : Brahim Amaziane

Co-directeur de thèse : Etienne Ahusborde

Soutenue le 9 décembre 2019

JURY

Mladen JURAK	Professeur, Université de Zagreb	Rapporteur
Carole ROSIER	Professeure, Université du Littoral-Côte-d'Opale	Rapporteuse
Claire CHAINAIS-HILLAIRET	Professeure, Université de Lille 1	Examinatrice
Mustapha EL OSSMANI	Professeur, Université Moulay Ismaïl	Examineur
Guilhem HOAREAU	Maître de Conférences, UPPA	Examineur
Sylvain THIBEAU	Docteur - Ingénieur de Recherche, TOTAL SA - CSTJF	Examineur
Etienne AHUSBORDE	Chargé de Recherche HDR, CNRS UPPA	Examineur
Brahim AMAZIANE	Maître de Conférences HDR, UPPA	Examineur

1. Thèse préparée au sein du Laboratoire de Mathématiques et de leurs Applications de Pau (LMAP), dans l'École Doctorale des Sciences Exactes et leurs Applications de l'UPPA.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de l'équipe "Méthodes Numériques et Fluides Complexes" du LMAP. Il a été co-financé par l'Institut Carnot ISIFoR (Ingénierie Durable des géoressources). Il a bénéficié d'un accès aux moyens de calcul du CINES, au travers des allocations de ressources 2017-A0020610019, 2018-A0040610019 et 2019-A0060610019 attribuées par GENCI, et du MCIA (Mésocentre de Calcul Intensif Aquitain) de l'Université de Bordeaux et de l'UPPA. Je remercie également les équipes de DuMu^X et DUNE pour leur aide lors du développement des modules de transport réactif.

Je remercie Hassan El Amri pour ses enseignements et son soutien exceptionnel qui m'a permis de bénéficier d'une bourse pour effectuer mon stage de Master 2 dans le cadre d'une collaboration entre le LMAP et le LMA, ENS, Université Hassan II, Casablanca, Maroc. Je tiens à le remercier aussi de m'avoir soutenu lors de la mise en place de ce projet de thèse et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Je remercie sincèrement les membres de mon jury : Mladen Jurak et Carole Rosier d'avoir accepté de rapporter sur ma thèse, leur expertise scientifique fait référence, et je suis très reconnaissant qu'ils s'associent à ce travail. Je les remercie pour leurs remarques pertinentes qui m'ont permis d'améliorer ce document. J'exprime ma gratitude à Carole Rosier pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Je remercie Claire Chainais-Hillarait d'avoir accepté de faire partie de mon jury, ainsi que pour ses questions et remarques intéressantes. Je remercie Mustapha El Ossmani d'avoir relu en détail mon manuscrit, d'avoir accepté de faire partie de mon jury et pour sa collaboration au cours de la thèse. Je remercie Guilhem Hoareau d'avoir accepté de faire partie de mon jury, d'avoir accepté de s'associer à mon travail et pour son expertise scientifique en modélisation géochimique. Enfin, je remercie Sylvain Thibeau pour ses remarques et commentaires intéressants ainsi que son point de vue industriel, qui m'ont permis de porter mon attention sur des aspects physiques importants.

Un grand merci à mes directeurs de thèse Etienne Ahusborde et Brahim Amaziane, qui m'ont guidé tout au long de ces trois années de thèse et m'ont permis de faire aboutir ce travail. J'ai pu apprécier leur soutien, leur patience, leur disponibilité, leurs qualités scientifiques et humaines et leurs conseils ainsi que leur aide précieuse. Qu'ils puissent trouver ici le gage de mon respect et ma reconnaissance profonde.

Je remercie Philippe Poncet et Jean-Matthieu Etancelin pour les échanges intéressants sur les solveurs et la partie HPC. Je remercie Jacky Cresson pour la bonne ambiance au bureau et au sein du club Mathématikum ainsi que les autres membres du club. Je remercie mes collègues de bureau, les anciens et les nouveaux. Je remercie Adrien R. pour son aide précieuse pour ma soutenance de thèse. Je remercie Puneeth R. pour tous les outils informatiques intéressants et pour la machine à café qui ne sert à rien. Je remercie Salah Z. pour la bonne ambiance. Je remercie Laurene H. (chargée officielle d'administration au sein du bureau 3) pour son aide et son soutien quotidien. Je remercie Jordy P. qui passe de temps en temps pour me faire sortir du bureau. Je remercie Abdelkader A., Abderrazzak D. et Yassin Z. pour l'ambiance de fou au travail. Je soutiens aussi mon collègue de longue durée Saad J. pour sa soutenance prochaine.

Un grand merci à Miloud G. pour son aide et soutien pendant ces trois années. Je remercie également mes amis de Pau, Younes A., Ilias F., Nafaa, Gautam, pour la bonne ambiance et leur soutien. Finalement, je dédie mon travail à ma famille très chère. À mes parents : aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices consentis pour mon instruction et mon bien-être. À ma femme, pour son support et soutien inestimable.

Résumé

La modélisation et la simulation numérique d'écoulements multiphasiques réactifs en milieux poreux interviennent dans de nombreuses applications énergétiques et environnementales. On s'est focalisé dans le cadre de ce travail sur le stockage géologique du CO₂ et des déchets radioactifs. Le problème est modélisé par un système fortement non linéaire d'équations aux dérivées partielles (écoulement), couplées à des équations différentielles ordinaires et/ou algébriques (géochimie). Dans la littérature, on distingue deux types d'approches de résolution numérique de tels modèles : l'approche séquentielle et l'approche totalement implicite. L'objectif de ce travail est le développement et l'implémentation d'un schéma totalement implicite pour s'affranchir des erreurs de splitting ainsi que des contraintes de pas de temps liées aux méthodes séquentielles.

La thèse est organisée en cinq chapitres. Dans le chapitre 1, on introduit un état de l'art sur différentes problématiques liées aux écoulements réactifs. On présente ainsi un état de l'art sur les applications physiques considérées, les travaux effectués pour la simulation numérique, l'utilisation du calcul haute performance (HPC) ainsi que l'analyse mathématique dans le cadre de cette thématique. Le reste de la thèse est organisé en deux parties.

Les chapitres 2 et 3 portent sur la modélisation et la simulation numérique d'écoulements monophasiques réactifs alors que les chapitres 4 et 5 portent sur des écoulements diphasiques compositionnels réactifs.

Plus précisément, dans le chapitre 2, le modèle mathématique de l'écoulement monophasique réactif est introduit. Dans le chapitre 3, on développe un schéma volumes finis "Cell-centered" totalement implicite. Ce dernier est implémenté dans la plateforme *DuMu^X*, un simulateur libre massivement parallèle pour des problèmes d'écoulements et de transport dans les milieux poreux. Notre code est validé sur le benchmark MoMaS et des cas tests bi et tridimensionnels pour le stockage du CO₂ incluant des calculs parallèles. Une comparaison avec une méthode séquentielle est réalisée dans un environnement unifié. Notre approche implicite donne une meilleure performance en temps CPU que l'approche séquentielle.

Le modèle mathématique pour des écoulements diphasiques compositionnels réactifs est introduit dans le chapitre 4. Dans le chapitre 5, le schéma numérique basé sur une approche volumes finis "Cell-centered" est présenté puis à nouveau implémenté dans la plateforme *DuMu^X*. Une stratégie de pas de temps heuristique est développée pour améliorer la performance en temps de calcul. Notre code est d'abord validé sur un cas monodimensionnel avec une porosité variable puis sur un cas test 3D d'injection de CO₂ dans un aquifère salin. Une convergence numérique pour valider notre implémentation a été réalisée sur ce dernier ainsi qu'une étude de scalabilité parallèle forte et faible. Enfin, on procède à une comparaison avancée de l'approche totalement implicite et de l'approche séquentielle dans un environnement unifié sur ce cas test. Une illustration des erreurs de splitting est donnée par une surestimation de masse pour le CO₂ dans le cas séquentiel alors que l'approche implicite conserve la masse de façon exacte. Les temps de calcul pour les deux approches restent comparables avec plusieurs perspectives d'amélioration au niveau du solveur non linéaire et du solveur linéaire utilisés.

Abstract

The modelling and numerical simulation of reactive multiphase flows in porous media are involved in many energy and environmental applications. In this work, we focused on the geological sequestration of CO₂ and geological storage of nuclear waste. The problem is modelled by a highly non linear system of partial differential equations (flow and transport), coupled with algebraic and/or ordinary differential equations (geochemistry). In the literature, there are two types of resolution approaches for such models : the sequential and the fully implicit approaches. The aim of this work is to develop and implement a fully coupled fully implicit scheme to avoid operator splitting errors and time steps constraints related to sequential methods.

The thesis is organized into five chapters. In Chapter 1, a state of the art is introduced on different issues related to reactive flows. Reactive transport modeling related to the physical applications considered in this work is detailed. The current state of the art regarding numerical simulation, the use of high-performance computing (HPC) and the mathematical analysis on this topic, is given. The rest of the thesis is organized into two parts.

Chapters 2 and 3 focus on mathematical modelling and numerical simulation of single phase reactive flows while Chapters 4 and 5 deal with reactive compositional two phase flows.

More precisely, in Chapter 2, the mathematical model of the single phase reactive flow is introduced. In Chapter 3, we develop a fully implicit “*cell-centred*” finite volume scheme. The latter is implemented in *DuMu^X* framework, a parallel open-source simulator for flow and transport problems in porous media. Our code is validated on the MoMaS benchmark and two and three-dimensional test cases for CO₂ sequestration including parallel computing. A comparison with a sequential method is performed in a unified environment. Our implicit approach gives better CPU time performance than the sequential approach.

The mathematical model for two phase compositional reactive flows is introduced in Chapter 4. In Chapter 5, the numerical scheme based on a “*cell-centred*” finite volume approach is presented and then implemented again in *DuMu^X* framework. A heuristic time step strategy is developed to improve the CPU time performance. Our code is first validated on a one-dimensional test case with variable porosity then on a 3D test case of CO₂ injection into a deep saline aquifer. A numerical convergence study is used to validate our implementation. An analysis of strong and weak parallel scalabilities is also performed. Finally, an advanced comparison between the fully implicit and sequential approaches is made in a unified environment on this test case. Operator splitting errors are emphasized by a overestimation of CO₂ mass in the sequential method case while the implicit approach preserves the mass accurately. CPU times for both approaches remain comparable with several perspectives for improvement in the non linear and linear solvers used in our code to further increase the fully implicit scheme performance.

Sommaire

1	INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1.1	Introduction	1
1.2	Applications énergétiques et environnementales des modèles du transport réactif	3
1.2.1	Application au stockage géologique du CO ₂	3
1.2.2	Application au stockage géologique des déchets radioactifs	7
1.3	Un état de l'art	10
1.3.1	Simulation numérique du modèle d'écoulement monophasique avec transport réactif en milieux poreux	10
1.3.2	Simulation numérique du modèle d'écoulement diphasique avec transport réactif en milieux poreux	11
1.3.3	Calcul haute performance dans le cadre des modèles de transport réactif	13
1.3.4	Analyse mathématique des modèles du transport réactif	14
1.4	Contribution de la thèse	15
1.4.1	Positionnement et choix de l'approche totalement couplée, totalement implicite	16
1.4.2	Développement du schéma numérique et implémentation du code	17
1.4.2.1	Module de transport réactif monophasique	17
1.4.2.2	Module de transport réactif diphasique	18
1.4.2.3	Amélioration et optimisation de la performance des modules	18
1.4.3	Comparaison quantitative de l'approche totalement implicite et l'approche séquentielle	19
1.5	Structure de la thèse	19
2	MODÉLISATION D'ÉCOULEMENT MONOPHASIQUE AVEC TRANSPORT RÉACTIF	25
2.1	Introduction	25
2.2	Modèle de la chimie	26

2.2.1	Réactions homogènes et hétérogènes	26
2.2.2	Réactions à l'équilibre et réactions cinétiques	27
2.2.3	Concentration, activité, molalité	27
2.2.4	Espèces primaires et espèce secondaires	30
2.2.5	Loi d'action de masse	31
2.2.6	Réactions de précipitation à l'équilibre	31
2.2.7	Calcul du taux de réaction pour les réactions cinétiques	32
2.2.8	Conservation des espèces chimiques	33
2.2.9	Tableau de Morel	33
2.2.10	Système chimique	33
2.3	Modèle de transport	35
2.3.1	Équation de continuité	35
2.3.2	Équation de transport d'une espèce chimique	36
2.4	Couplage transport-chimie	38
2.5	Conclusion	40
3	SIMULATION NUMÉRIQUE D'UN ÉCOULEMENT MONOPHASIQUE AVEC TRANSPORT RÉACTIF	43
3.1	Introduction	43
3.2	Formulation DSA du modèle monophasique avec transport réactif	44
3.3	Discrétisation et schéma numérique	45
3.4	Implémentation du schéma numérique	48
3.5	Résultats numériques	49
3.5.1	Cas test d'échange d'ions, Ex11 PHREEQC	50
3.5.1.1	Données du problème	50
3.5.1.2	Résultats numériques	51
3.5.2	Benchmark MoMaS	52
3.5.2.1	Données du problème	53
3.5.2.2	Géométrie 1D	53
3.5.2.3	Géométrie 2D	54
3.5.2.4	Cas test "Easy"	55
3.5.2.5	Cas test "Medium"	55
3.5.2.6	Cas test "Hard"	57
3.5.2.7	Résultats numériques	58
	Cas "Easy" 1D advectif	59
	Cas "Hard" 1D advectif	61

Cas "Easy" 2D advectif	61
Cas "Medium" 2D dispersif	62
Cas "Hard" 2D advectif	62
3.6 Conclusion	66
4 MODÉLISATION D'ÉCOULEMENT DIPHASIQUE COMPOSITIONNEL AVEC TRANSPORT RÉACTIF	67
4.1 Introduction	67
4.2 Modèle mathématique pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif	68
4.2.1 Équations de conservation de masse	69
4.2.2 Relations constitutives	70
4.2.2.1 Loi de Darcy-Muskat	70
4.2.2.2 Perméabilités relatives	70
4.2.2.3 Pression capillaire	71
4.2.2.4 Relations de fermeture	71
4.2.2.5 Densité	71
4.2.2.6 Échange de masse entre phases	73
4.2.3 Choix des variables primaires	73
4.2.3.1 Changement de variables	73
4.2.3.2 Variables primaires persistantes	74
4.2.4 Formulation pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif	75
4.3 Approches pour le couplage écoulement diphasique, transport et chimie	76
4.3.1 Séparation des opérateurs ou approche séquentielle	78
4.3.2 Approche couplée totalement implicite	78
4.4 Conclusion	79
5 SIMULATION NUMÉRIQUE D'ÉCOULEMENT DIPHASIQUE COMPOSITIONNEL AVEC TRANSPORT RÉACTIF	81
5.1 Introduction	81
5.2 Schéma numérique pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif	83
5.2.1 Schéma numérique totalement implicite	83
5.2.2 Résolution du système non-linéaire	86
5.2.3 Stratégie de pas de temps pour la résolution du système non-linéaire	92
5.2.4 Résolution du système linéaire et préconditionnement	96

5.2.5	Calcul haute performance	97
5.3	Résultats numériques	97
5.3.1	Application sur un cas test à porosité variable	97
5.3.2	Application à la séquestration géologique du CO ₂	98
5.3.2.1	Convergence numérique du schéma pour le cas test d'injection 3D du CO ₂	100
5.3.2.2	Résultats numériques du cas test d'injection du CO ₂	103
5.3.2.3	Scalabilité forte et faible pour le cas test d'injection 3D du CO ₂	107
5.3.2.4	Comparaison de l'approche totalement couplée avec l'approche de séparation des opérateurs	110
5.4	Conclusion et perspectives	116
5.4.1	Conclusion	117
5.4.2	Perspectives	117
A	Résultats numériques complets du Benchmark MoMaS	121
A.1	Cas "Easy" 1D advectif	122
A.2	Cas "Easy" 1D diffusif	123
A.3	Cas "Medium" 1D advectif	125
A.4	Cas "Medium" 1D diffusif	126
A.5	Cas "Hard" 1D advectif	127
A.6	Cas "Hard" 1D diffusif	128
A.7	Cas "Easy" 2D advectif	132
A.8	Cas "Medium" 2D advectif	145
A.9	Cas "Medium" 2D diffusif	161
A.10	Cas "Hard" Advectif 2D	167
	Bibliographie	173

Table des figures

1.1	Processus d'injection du CO ₂ dans la roche basaltique [60].	6
1.2	Installation d'un dépôt de déchets radioactifs [116].	8
3.1	La discrétisation par le méthode volumes finis "Cell-centered" [126].	46
3.2	Comparaison de nos résultats pour les concentrations des espèces, en sortie en fonction du temps pour le test d'échange d'ions ex11, aux résultats de la méthode SIA dans [127].	52
3.3	Géométrie 1D pour le benchmark MoMaS (3.5.2).	54
3.4	Géométrie 2D pour le benchmark MoMaS.	54
3.5	Comparaison du profil de concentration de l'espèce S à l'instant $T = 10$ s obtenu par le module (<i>IpNc-react</i>) (à gauche) avec les résultats obtenus par les autres équipes [31] (à droite).	59
3.6	Comparaison du profil de concentration local de l'espèce S à l'instant $T = 10$ s dans la région $x = [0, 0.16]$ obtenu par le module (<i>IpNc-react</i>) (à gauche) avec les résultats obtenus par les autres équipes [31] (à droite).	60
3.7	Comparaison des résultats obtenus par <i>IpNc-react</i> (à gauche) et <i>Hoffmann et al.</i> (à droite) pour le cas "Hard" advectif 1D à $T = 5050$ s.	61
3.8	Comparaison du profil de concentration de X ₃ à $T = 1000$ s pour le cas "Easy" 2D advectif avec les résultats obtenus par les équipes MIN3P et <i>Hoffmann et al.</i> [31].	63
3.9	Comparaison du profil de concentration de X ₂ à $T = 1000$ s pour le cas "Medium" 2D dispersif avec les résultats obtenus par les équipes MIN3P [90] et <i>Hoffmann et al.</i> [67].	64
3.10	Comparaison du profil de concentration de CP ₁ à $T = 2000$ s pour le cas "Hard" 2D advectif avec les résultats obtenus par les équipes MIN3P [90] et <i>Hoffmann et al.</i> [67].	65
5.1	Convergence des solutions sur chaque grille vers la solution de référence pour l'approche totalement implicite à 100 ans sur la coupe (0,0,0)-(2250,2250,100).	101
5.2	Évolution en temps des solutions sur chaque grille pour l'approche totalement implicite au point de coordonnées (600, 600, 81.25) sur 20 ans.	102

5.3	Convergence en espace en norme l^2 discrète des variables principales en fonction de la diagonale de la cellule à 100 ans.	104
5.4	Evolution des concentrations des minéraux par rapport à leurs valeurs initiales.	105
5.5	Profils du pH, molalité du CO_2 liquide, saturation du gaz et pression du gaz.	106
5.6	Distribution de la quantité totale du CO_2 et évolution du minéraux au cours du temps.	107
5.7	Temps CPU et efficacité parallèle forte en fonction du nombre de processeurs pour différentes tailles de problème.(Les pointillées représentent un comportement idéal).	109
5.8	Temps CPU et efficacité parallèle faible en fonction du nombre de processeurs pour différentes tailles de problème.	109
5.9	Coupe sur les grilles 80 000 et 640 000 pour les approches totalement implicite et séquentielle à 100 ans comparées avec la solution de référence.111	
5.10	Évolution en temps pour sur les grilles 80 000 et 640 000 pour les approches totalement implicite et séquentielle de 0 à 100 ans.	112
5.11	Comparaison de la convergence des approches séquentielle et totalement implicite vers la solution de référence.	114
5.12	Comparaison des quantités totales du CO_2 sur les 20 premières années puis de 20 ans à 2000 ans pour l'approche implicite et l'approche séquentielle.	114
5.13	Comparaison des quantités totales du CO_2 sous leur forme gaz, liquide, minérales et sous forme d'ions, pour les approches implicite et séquentielle.	115
A.1	Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Easy" advectif.122	
A.2	Concentrations des espèces à l'instant $T = 1000$ s pour le cas "Easy" advectif.	122
A.3	Concentrations des espèces à l'instant $T = 2000$ s pour le cas "Easy" advectif.	122
A.4	Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Easy" advectif.	122
A.5	Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Easy" advectif.	123
A.6	Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Easy" advectif.	123
A.7	Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Easy" diffusif. 123	
A.8	Concentrations des espèces à l'instant $T = 50$ s pour le cas "Easy" diffusif. 123	
A.9	Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Easy" diffusif.124	
A.10	Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Easy" diffusif.124	

A.11 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Easy" diffusif.	124
A.12 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Easy" diffusif.	124
A.13 Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Medium" advectif.	125
A.14 Concentrations des espèces à l'instant $T = 50$ s pour le cas "Medium" advectif.	125
A.15 Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Medium" advectif.	125
A.16 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Medium" advectif.	125
A.17 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Medium" advectif.	126
A.18 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Medium" advectif.	126
A.19 Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Medium" diffusif.	126
A.20 Concentrations des espèces à l'instant $T = 50$ s pour le cas "Medium" diffusif.	126
A.21 Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Medium" diffusif.	127
A.22 Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Hard" advectif.	127
A.23 Concentrations des espèces à l'instant $T = 1000$ s pour le cas "Hard" advectif.	127
A.24 Concentrations des espèces à l'instant $T = 2000$ s pour le cas "Hard" advectif.	127
A.25 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Hard" advectif.	128
A.26 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Easy" advectif.	128
A.27 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Hard" advectif.	128
A.28 Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Hard" diffusif.	128
A.29 Concentrations des espèces à l'instant $T = 50$ s pour le cas "Hard" diffusif.	129
A.30 Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Hard" diffusif.	129
A.31 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Hard" diffusif.	129
A.32 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Hard" diffusif.	129
A.33 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Hard" diffusif.	130
A.34 Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.	133

A.35 Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.	134
A.36 Concentrations des espèces à l'instant $T = 1000$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.	135
A.37 Concentrations des espèces à l'instant $T = 2000$ pour le cas "Easy" advectif 2D.	137
A.38 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5000$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.	138
A.39 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.	140
A.40 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.	142
A.41 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.	144
A.42 Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.	146
A.43 Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.	148
A.44 Concentrations des espèces à l'instant $T = 1000$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.	150
A.45 Concentrations des espèces à l'instant $T = 2000$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.	152
A.46 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5000$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.	154
A.47 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.	156
A.48 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.	158
A.49 Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.	160
A.50 Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Medium" diffusif 2D.	162
A.51 Concentrations des espèces à l'instant $T = 50$ s pour le cas "Medium" diffusif 2D.	164
A.52 Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Medium" diffusif 2D.	166
A.53 Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Hard" advectif 2D.	168
A.54 Concentrations des espèces à l'instant $T = 1000$ s pour le cas "Hard" advectif 2D.	170

A.55 Concentrations des espèces à l'instant $T = 2000$ s pour le cas "Hard" ad-
vectif 2D. 172

Liste des tableaux

1.1 Exemple de modèle chimique associé au stockage géologique du CO ₂ [71].	4
2.1 Tableau de <i>Morel</i> [94].	34
3.1 Réactions chimiques du test d'échange d'ions ex11 [102].	50
3.2 Tableau de <i>Morel</i> du test d'échange d'ions ex11 [102].	50
3.3 Un récapitulatif des données du test d'échange d'ions ex11 [102].	51
3.4 Conditions initiales et conditions aux limites du test d'échange d'ions ex11 [102].	51
3.5 Données pour le benchmark MoMaS.	53
3.6 Réactions chimiques du cas test "Easy".	55
3.7 Tableau de <i>Morel</i> et conditions initiales et aux limites pour le cas test "Easy".	56
3.8 Tableau de <i>Morel</i> et conditions initiales et aux limites pour le cas test "Medium".	57
3.9 Tableau de <i>Morel</i> et conditions initiales et aux limites pour le cas test Hard (3.5.2.6).	58
3.10 Localisation et amplitudes obtenues par <i>IpNc-react</i> et les autres équipes du pic de l'espèce S.	60
4.1 Exemple d'un système chimique d'injection de CO ₂ dans un aquifère salin [110].	68
5.1 Réactions chimiques pour le cas "six-element model" [53].	98
5.2 Paramètres pour la dissolution et la précipitation des minéraux.	98
5.3 Molalités initiales pour les ions.	99
5.4 Paramètres physiques pour le cas test d'injection du CO ₂ l'aquifère salin.	99
5.5 Comparaison sur chaque grille de la différence entre les deux solutions en norme l^2 relative.	113
5.6 Comparaison des temps de calcul pour l'approche totalement implicite et séquentielle sur différentes grilles à 100 ans.	116

Chapitre 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Sommaire

1.1 Introduction	1
1.2 Applications énergétiques et environnementales des modèles du transport réactif	3
1.2.1 Application au stockage géologique du CO ₂	3
1.2.2 Application au stockage géologique des déchets radioactifs	7
1.3 Un état de l'art	10
1.3.1 Simulation numérique du modèle d'écoulement monophasique avec transport réactif en milieux poreux	10
1.3.2 Simulation numérique du modèle d'écoulement diphasique avec transport réactif en milieux poreux	11
1.3.3 Calcul haute performance dans le cadre des modèles de transport réactif	13
1.3.4 Analyse mathématique des modèles du transport réactif	14
1.4 Contribution de la thèse	15
1.4.1 Positionnement et choix de l'approche totalement couplée, totalement implicite	16
1.4.2 Développement du schéma numérique et implémentation du code	17
1.4.3 Comparaison quantitative de l'approche totalement implicite et l'approche séquentielle	19
1.5 Structure de la thèse	19

1.1 Introduction

Dans cette thèse, on s'intéresse à la modélisation mathématique et la simulation numérique d'écoulements monophasiques et diphasiques compositionnels avec transport réactif en milieu poreux. Le principe des écoulements réactifs en milieux poreux consiste à intégrer des phénomènes de géochimie à des écoulements standards à une ou plusieurs phases. La modélisation de ce type de problème intervient comme un outil essentiel dans des thématiques énergétiques et environnementales importantes liées aux écoulements souterrains [24, 120]. On cite les applications telles que le stockage souterrain

du dioxyde de carbone [99], la gestion des déchets nucléaires [36], la pollution et les outils de remédiation des eaux souterraines [21], ou encore l'ingénierie pétrolière, etc. Dans ce travail, on s'est particulièrement intéressé aux applications du stockage du dioxyde de carbone et des déchets nucléaires. La simulation numérique des modèles de transport réactif permet de construire des prévisions décrivant l'évolution des substances chimiques à l'intérieur de formations géologiques tel qu'un réservoir pétrolier ou un aquifère salin, suite à une injection du CO_2 ou encore dans des colis de déchets radioactifs après des milliers d'années. Les modèles du transport réactif permettent aussi de prendre en compte des phénomènes chimiques tels que la sorption, la corrosion ou la dissolution/précipitation des minéraux qui apparaissent dans les applications citées ci-dessus. Il est à noter que les échelles de temps, considérées dans le cadre de ces applications peuvent s'étendre sur des milliers d'années. La simulation numérique de ces processus s'impose comme un moyen prédictif pour établir des études et de s'assurer de la fiabilité d'un stockage de CO_2 ou de déchets radioactifs. Dès lors, il est important de construire des modèles de prévision fiables et performants.

Les modèles du transport réactif en milieux poreux sont donnés par un système fortement non linéaire d'équations aux dérivées partielles couplées à des équations différentielles ordinaires et/ou algébriques [109, 141]. Ces EDPs correspondent aux lois de conservation de la masse pour l'écoulement et le transport des espèces chimiques. La chimie intervient par le biais des lois d'action de masse. Ces dernières sont couplées aux équations de l'écoulement et du transport. Elles se décomposent en lois d'action de masse cinétiques modélisées par des EDOs et des lois d'action de masse à l'équilibre données par des équations algébriques. Un modèle de transport réactif peut inclure les deux types. On note que dans le cadre de notre travail, on a considéré des modèles isothermes. Ainsi, l'équation d'énergie n'est pas citée dans le modèle étudié. Les modèles diphasiques sont plus complexes, car en plus de gérer toute la complexité de la chimie et du transport, il faudra tenir compte de l'échange de phase ainsi que l'apparition et la disparition des phases qui sont représentés par des lois de solubilité et d'équilibre de phase.

L'étude a porté sur les écoulements monophasiques et diphasiques compositionnels relatives aux applications physiques citées ci-dessus et présentées dans le paragraphe 1.2. Le paragraphe 1.3 présente un état de l'art sur la modélisation mathématique et la simulation numérique d'écoulements réactifs en milieu poreux. Un état de l'art des avancées de la simulation numérique dans le cadre d'écoulements, monophasiques réactifs respectivement diphasiques compositionnels réactifs, est présenté dans les paragraphes 1.3.1 et 1.3.2. En outre, un état de l'art non exhaustif sur le calcul haute performance est détaillé dans le cadre des codes de calcul dédiés à la simulation numérique des écoulements réactifs dans le paragraphe 1.3.3. Enfin, un état de l'art concernant l'analyse mathématique des modèles réactifs est présenté dans le paragraphe 1.3.4.

Dans le paragraphe 1.4, on présente les principaux résultats et contributions de la thèse pour la simulation numérique des écoulements réactifs monophasiques et diphasiques compositionnels en milieu poreux. Enfin, la structure de la thèse est explicitée dans le paragraphe 1.5.

1.2 Applications énergétiques et environnementales des modèles du transport réactif

Les applications du transport réactif touchent à plusieurs domaines, notamment les sciences de la terre. En effet, les modèles de transport réactif décrivent le transport des fluides, gaz, solides et chaleur sur plusieurs niveaux de la couche terrestre, de la croûte jusqu'aux chambres magmatiques profondes. Ils touchent à l'hydrologie, la géochimie, la biogéochimie et la dynamique des fluides. Les formulations du transport réactif héritent de toute la complexité associée aux modèles donnés par chaque discipline et y ajoutent la complexité due au couplage avec les modèles de transport en milieux poreux. Parmi les nombreuses applications citées dans [120, 133], dans cette thèse, on s'intéresse au stockage géologique du CO₂ et des déchets radioactifs.

1.2.1 Application au stockage géologique du CO₂

Le dioxyde de carbone (CO₂) se trouve au premier rang parmi les gaz à effet de serre (74 % de l'activité humaine). L'un des facteurs d'impact du récent réchauffement climatique est l'augmentation de sa concentration dans l'atmosphère terrestre. En dépit de l'utilisation d'autres sources d'énergies (énergies renouvelables, énergie nucléaire), l'utilisation des combustibles fossiles demeure la source principale d'énergie (86% de l'énergie totale [100]) et avec elle, l'émission du CO₂ continue de croître. Le stockage géologique d'une partie du CO₂ émis, est l'un des outils considéré dans l'approche qui vise à atténuer le réchauffement climatique. Ceci est fait par la capture du CO₂ et son stockage. Le CO₂ est capturé à sa source (cf. [100]). Puis, il est transporté et injecté, sous forme gazeuse ou supercritique, dans des formations telles que les réservoirs épuisés d'hydrocarbure ou aquifères salins confinés ou à circulation très lente [5]. Les aquifères salins confinés demeurent la meilleure option [99]. Ils sont abondants et offrent en plus, une grande capacité de stockage. Ces réservoirs sont à des profondeurs supérieures à 1000 m. Le CO₂ est alors confiné dans le réservoir par des processus de piégeage qui se succèdent ou se superposent au cours de la durée du stockage. On distingue le piégeage structural au toit du réservoir : le CO₂ supercritique ou gazeux est moins dense que l'eau, il est piégé sous la couche de roche solide peu perméable. Le piégeage résiduel consiste à l'immobilisation des bulles dans le réservoir par capillarité. Le piégeage par dissolution et le piégeage par minéralisation sont considérés comme des piégeages chimiques. Plus généralement le processus chimique suivi dans le stockage du CO₂ débute par une dissolution du CO₂ gazeux ou supercritique dans l'eau qui génère une faible quantité d'acide carbonique qui à son tour se dissocie en HCO₃⁻ et CO₃⁻. Le bicarbonate dissous HCO₃⁻ réagit avec divers cations divalents par des réactions de précipitation. Ce processus exige que ces cations ne fasse pas partie de roches carbonatées (qui sont déjà saturées en CO₂.) Le calcium Ca²⁺, le magnésium Mg²⁺ et le fer Fe²⁺ sont considérés comme les principaux cations divalents utilisés pour minéraliser le CO₂ [71] (cf. tableau (1.1)).

Les piégeages se succèdent le long de la durée envisagée pour le stockage. Le premier piégeage qui est mis en place est le piégeage structural suivi par le piégeage résiduel sur une période inférieure à mille ans. Une fois ce seuil dépassé, le piégeage par dissolution débute et conduit au piégeage par minéralisation sur une période de centaines

Dissolution du CO ₂	$\text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(aq)}$	(1)
Formation de l'acide carbonique	$\text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$	(2)
Dissociation de l'acide carbonique	$\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	(3)
Dissociation du bicarbonate	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	(4)
Minéralisation par Ca ²⁺	$\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$	(5)
Minéralisation par Mg ²⁺	$\text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{MgCO}_3 + \text{H}^+$	(6)
Minéralisation par Fe ²⁺	$\text{HCO}_3^- + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 + \text{H}^+$	(7)
Minéralisation par Na ²⁺	$\text{HCO}_3^- + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{H}^+$	(7)

Tableau 1.1 – Exemple de modèle chimique associé au stockage géologique du CO₂ [71].

de milliers d'années.

L'efficacité du stockage repose donc sur la pérennité des barrières : couverture géologique et scellement des puits. Les risques d'évasion d'une partie du CO₂ représente une question primordiale pour la technologie du stockage du CO₂. Les zones les plus fragiles dans le réservoir sont les fractures et les failles qui ne sont pas détectées au moment du choix du réservoir ou celles qui apparaissent suite à la surpression due à l'injection ou les mouvements tectoniques de la couche terrestre. Elles constituent des zones à grand risque de fuite. Les puits sont aussi un des principaux points faibles d'un stockage. Le fait de percer la couverture, quelle que soit la qualité ou la finition du forage contribue aux fractures et aux failles de la roche. Les mouvements des eaux souterraines sont considérés comme un facteur important de la fuite du CO₂ à cause des variations de la pression dans le réservoir sur de longues durées (l'ordre d'un centimètre par an). Les zones adjacentes moins perméables peuvent être aussi un facteur de risque de fuite. Divers interactions géochimiques et physiques peuvent avoir lieu entre les espèces chimiques et les parois causant une déformation avec un possible transport du soluté dans les fractures. La compréhension de l'interaction entre le CO₂, les autres espèces de l'aquifère salin et la matrice rocheuse est fondamental dans l'étude de la fiabilité du stockage. La modélisation du stockage du CO₂ permet d'établir des prévisions sur des échelles de temps d'une dizaine d'années à des milliers d'années sur le comportement du CO₂ injecté dans le réservoir ainsi que sur la variation de la structure du réservoir due au phénomènes géophysiques. L'objectif serait d'apporter une étude qui couvre l'ensemble des risques présentés ci-dessus, partant des phénomènes géochimiques internes et déformations géomécaniques externes.

Les nombreuses études liées à la simulation numérique du stockage géologique du CO₂ peuvent être classées suivant deux catégories selon qu'elles considèrent un écoulement monophasique ou diphasique. On s'intéresse dans un premier lieu aux applications relatives au modèle de transport réactif associé à un écoulement monophasique. Dans ce cas, la réaction (1) dans le tableau (1.1) est donnée dans le système géochimique, mais elle n'est pas considérée dans le modèle du transport réactif à résoudre. Ceci conduit à un modèle géochimique qui ne considère que le CO₂ dissous dans la phase aqueuse et

non le CO₂ sous sa forme gazeuse ou supercritique. En effet, le CO₂ est injecté généralement comme il a été dit précédemment sous forme gazeuse ou supercritique dans un aquifère salin. Le modèle est dès lors diphasique en présence des deux phases (aqueuse et gazeuse ou supercritique). Cela dit, certains codes n'utilisent pas une résolution de modèle diphasique et donc des simplifications sont prises en compte pour donner un modèle monophasique (CO₂ dissous) tout en gardant une validité physique. Ceci est le cas dans [78] où une quantité initiale de CO₂ supercritique est convertie en terme source de CO₂ dissous. Les auteurs étudient alors le transport de ce CO₂ dissous puis le procédé de précipitation/dissolution des minéraux. Il est aussi possible de faire une étude sur de grandes échelles en temps, une fois que le CO₂ est complètement dissous, en respectant le seuil de solubilité du CO₂. Cette étude a été effectuée dans [3] pour tester l'effet du CO₂ dissous sur la porosité et la perméabilité dans les fractures dans la phase de minéralisation.

Une nouvelle technique qui a vu le jour assez récemment est l'injection du CO₂ dissous dans la saumure directement dans les réservoirs [17, 29, 60, 105]. Ceci est fait par un pompage pour extraire la saumure qui est ensuite utilisée pour forcer une dissolution nettement plus rapide que dans le processus naturel du CO₂. Cela est réalisé en créant des conditions optimales de pression et de température [105]. Le processus est effectué en profondeur pour tirer avantage de la gravité et réduire le coût en pression. Cette méthode a été simulée [17] et testée sur deux sites [60]. L'objectif est de passer outre les risques d'injection en phase supercritique puisque la pression d'injection peut endommager les fractures et aggraver les failles du réservoir. Aussi l'effet de flottabilité du CO₂ en phase gazeuse est un grand facteur de risque. En effet, le CO₂ sous forme de gaz a une densité inférieure à la saumure et aura tendance à remonter [4]. La couche imperméable du réservoir peut contenir des failles et donc présenter un risque tant que la dissolution du CO₂ n'est pas complète. La dissolution par des processus artificiels a tendance à accélérer grandement la dissolution et donc éviter le risque de remontée du CO₂ [5]. En effet, un mélange de CO₂-saumure est bien plus dense que la saumure et aura tendance à rester en profondeur. Des tests effectués ont même poussé l'avantage de cette technique à passer outre l'utilisation des réservoirs confinés par l'intermédiaire des roches basaltiques qui accélèrent le processus de minéralisation du CO₂ dissous, qui est sans risque de remontée (80 % dans une année sur une profondeur de 350 m [60]). Cela dit la méthode est extrêmement coûteuse, et des études sont faites dans cette alternative pour faire baisser le coût [105]. En plus, plusieurs contraintes font qu'à ce jour ce processus de stockage n'est pas "viable" pour stocker l'intégralité de la quantité du CO₂ stockée actuellement par les "processus classiques. D'une part, les roches basaltiques représentent moins de 10 % de la croûte terrestre, et il n'est pas possible de stocker du CO₂ que dans une petite partie. En outre, il faut noter que des ressources en eau phénoménales sont nécessaires dans ce processus. Les volumes de fluides injectés seront très grands augmentant ainsi les risques de surpression et de destabilisation des roches.

Dans la figure (1.1), on a une illustration des deux méthodes de stockage du CO₂ évoquées. À gauche, on a la méthode classique de l'injection du CO₂ supercritique dans un réservoir souterrains avec une couche rocheuse solide "Caprock". Le CO₂ est acheminé par un puits en bas du réservoir. À droite, on a la méthode de l'injection du CO₂ dissous qui est mélangé à la saumure extraite à une certaine profondeur. Le mélange

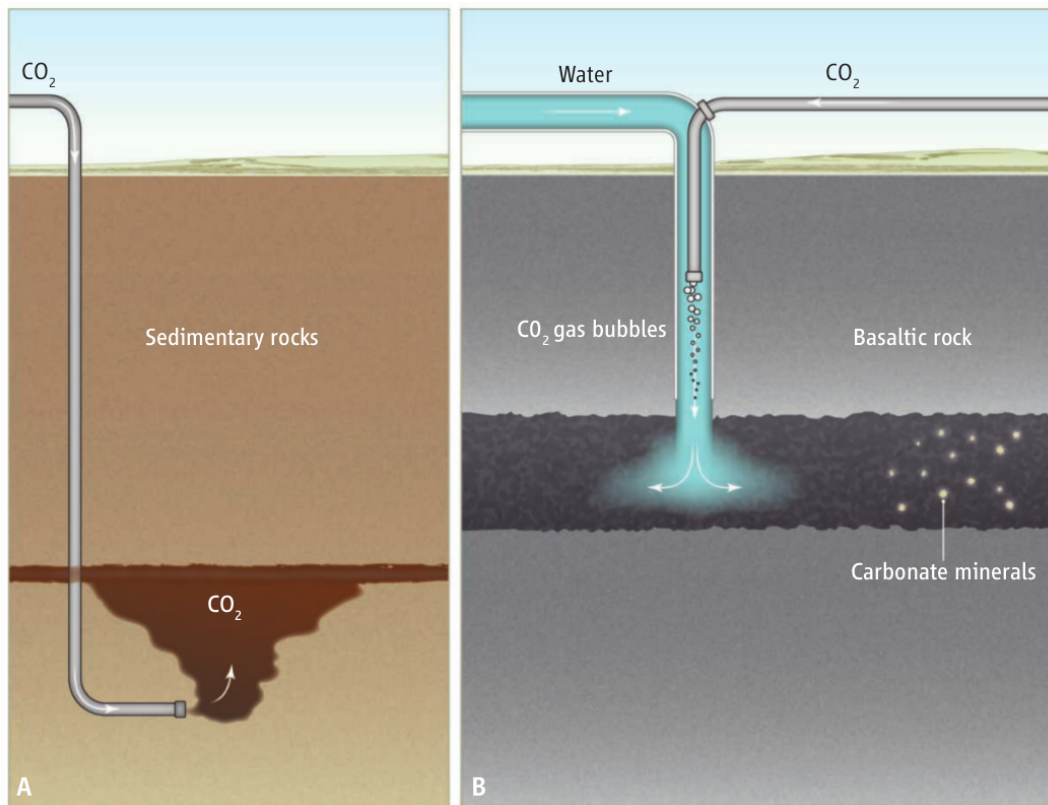


FIGURE 1.1 – Processus d'injection du CO₂ dans la roche basaltique [60].

CO₂-saumure plus dense que la saumure se stabilise sur le fond sous-marin composé de roche basaltique.

Un autre type de sites propice au stockage du CO₂ concerne les réservoirs d'hydrocarbures et de gaz naturel déplétés ou presque déplétés. Plusieurs expériences de stockage dans ce type de site ont été réalisées sur le plan international. On cite le site Lacq-Rousse, où le processus a été établi avec un retour d'expérience sur le stockage. Le pilote de Lacq-Rousse, réalisé par Total, a montré la faisabilité d'une chaîne intégrée de captage, transport et stockage de CO₂. Il a été opérationnel de 2010 à 2013. Émis par une chaudière à gaz sur le site de Lacq, où un procédé d'oxycombustion a été mis en place, le CO₂ était transporté sur 40 km, puis stocké à Rouse dans un réservoir de gaz naturel épuisé, à 4500 m de profondeur. L'injection de CO₂ a débuté en janvier 2010. Entre le début de l'opération en 2010 et sa fin en 2013, 51000 tonnes de CO₂ ont été injectées, la pression du réservoir étant d'environ 80 bars. L'impact chimique principal attendu de l'injection de CO₂ était la dissolution de quantités importantes de chlorite et la précipitation consécutive de sidérite. Ceci va conduire à la minéralisation de la plus grande partie du CO₂ injecté sur de plus grandes échelles de temps. Plusieurs études [59, 103] portent sur la réactivité de la roche réservoir au CO₂ injecté. Les objectifs étaient d'identifier les minéraux susceptibles de se dissoudre suite à l'injection, et la possible précipitation des néominéraux et les changements à long terme de la minéralogie rocheuse et de destin à long terme du CO₂ injecté. Le projet a été riche en enseignements techniques, tant sur le captage que sur le stockage. Les leçons tirées des études de modélisation des réservoirs ont démontré la faisabilité technique

et la fiabilité d'un système intégré de captage, de transport, d'injection et de stockage du CO₂.

Le stockage du CO₂ n'a pas qu'un intérêt environnemental, mais aussi un intérêt énergétique. En effet, dans le processus de récupération tertiaire dans l'ingénierie pétrolière, l'injection de CO₂ est un des procédés clés quand un réservoir pétrolier a commencé à ralentir sa production de pétrole. Cela peut arriver pour plusieurs raisons, comme une chute de pression qui empêche le pétrole de se rendre au puits de production ou parce que le pétrole qui reste dans le réservoir est très visqueux et incapable de s'écouler. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour « améliorer » la production et augmenter la quantité de pétrole produite. En effet, le CO₂ dispose d'une pression de miscibilité minimale relativement faible dans une large gamme de pétrole brut. Il agit comme un solvant et fait que le pétrole se dilate et s'écoule plus facilement vers les puits de production. Dès lors il est considéré comme agent de déplacement attirant pour la récupération améliorée du pétrole (CO₂-EOR). De plus, une grande partie du CO₂ injecté reste en place dans les réservoirs déplétés après le processus du CO₂-EOR, il s'agit donc d'une option pour la séquestration permanente du CO₂ à des coûts réduits [39]. Cependant, à cause d'un phénomène de digitation visqueuse due à sa très faible viscosité, le CO₂ a tendance à se frayer un chemin jusqu'aux puits de production et le contrôle de sa mobilité est médiocre. Pour surmonter cet inconvénient, les projets CO₂-EOR actuels injectent alternativement du gaz et de l'eau (ou de la saumure) sous forme de bouchons dans ce que l'on appelle le gaz alternatif à l'eau (WAG) pour contrôler la mobilité du CO₂ [35]. En effet, cette injection alternée d'eau et de gaz permet à l'huile de se dilater et de mieux s'écouler à cause du CO₂, puis l'eau augmente la pression dans le réservoir pour évacuer cette huile nouvellement libérée aux puits de production. Alors que le WAG peut être très efficace, des études plus détaillées de l'interaction du CO₂ avec le pétrole, l'eau et les sédiments hétérogènes sont nécessaires pour comprendre les mécanismes de séquestration géologique du CO₂ dans les réservoirs déplétés. De plus, puisque pendant les processus CO₂-EOR, une quantité substantielle de CO₂ peut être récupérée avec le pétrole des puits de production, une évaluation quantitative de la quantité totale de CO₂ stockée de façon irréversible dans les réservoirs est également nécessaire pour évaluer la performance de séquestration.

1.2.2 Application au stockage géologique des déchets radioactifs

Un autre domaine d'application où la modélisation du transport réactif dans un milieu poreux intervient, concerne le stockage géologique des déchets nucléaires [36]. En effet, la technologie du stockage des déchets nucléaires est nécessaire pour la préservation de l'environnement du danger issu de déchets produits par les centrales nucléaires [11]. Le stockage à long terme de ces déchets est étudié par l'ANDRA et devrait se faire en couche géologique profonde en Meuse/Haute-Marne à l'horizon 2025. Les déchets nucléaires sont constitués de radionucléides. Les radionucléides sont des atomes radioactifs au noyau instable. Ils sont caractérisés par leur degré de radioactivité et leur demi-vie, qui est la période nécessaire pour perdre la moitié de leur radioactivité. Ils sont classés selon le danger qu'ils présentent en se basant sur la durée de leur demi-vie. On distingue les HLW (High Level waste) les déchets avec la plus grande demi-vie suivis des ILW (Intermediate Level waste), LLW (Low-level waste), VLLW (Very Low-

level waste), VSLW (Very Short-level waste), pour terminer avec EW (Expent waste). Chaque type de déchets nécessite un traitement spécial selon son niveau de danger. Plus généralement, la technologie du stockage des déchets nucléaires consiste à stocker les radionucléides à l'intérieur de colis qui sont immobilisés à l'intérieur de tunnels souterrains à des centaines de mètres sous la surface. Les colis sont isolés par une barrière ou un tampon composé de matériaux comme le ciment, la bentonite (cf. figure (1.2)) qui ont pour but d'apporter une protection maximale vis-à-vis des effets thermiques à l'intérieur du colis et des effets hydrologiques causés par des substances extérieures telles que l'eau [47]. En effet, pour une protection maximale, les zones choisies en général pour la construction des tunnels sont des zones arides et isolées. Les milieux argileux sont étudiés dans plusieurs pays comme l'une des formations qui pourraient éventuellement accueillir un dépôt souterrain de déchets radioactifs notamment pour leurs propriétés de confinement hydraulique et chimique favorables [46].

La modélisation des écoulements avec transport réactif en milieux poreux intervient dans l'étude des phénomènes thermo-hydro-chimiques couplés entre les radionucléides, les matériaux constituant la protection et les substances extérieures dans les dépôts des déchets nucléaires. Le modèle est donné par un écoulement monophasique en présence de la phase aqueuse et des minéraux ou par un écoulement diphasique si on doit tenir compte de la présence de la phase gaz. Une telle modélisation doit tenir compte des caractéristiques du site et des phénomènes impliqués. Une évaluation de la performance du dépôt à cours terme et à long terme est nécessaire. Les échelles de temps considérées, de plusieurs milliers d'années, sont hors portées des expériences directes. Une bonne estimation de l'échelle du temps étudiée est importante. Un changement climatique peut modifier de manière significative les écoulements des eaux souterraines et la géochimie des sites entourant le dépôt [86]. Tous ces paramètres doivent être pris en compte dans la modélisation pour valider la sécurité du stockage ainsi que l'étude de la migration des déchets en fonction de leur mobilité.

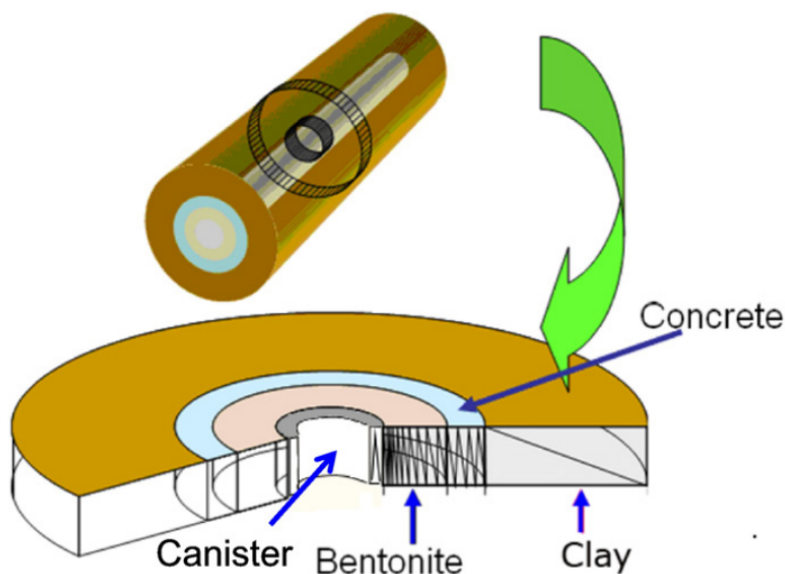


FIGURE 1.2 – Installation d'un dépôt de déchets radioactifs [116].

Après la fermeture d'un dépôt de déchets nucléaires souterrain, la désintégration des

radionucléides augmentent la température dans le dépôt. Ils peuvent causer des changements potentiels de la porosité des zones à proximité des déchets pendant la période thermique précoce. Une étude essentielle consiste alors à prévoir les altérations minérales et leur impact sur la porosité et la perméabilité du tampon du colis, qui peuvent affecter de manière conséquente la sécurité du stockage [136]. Le choix des matériaux utilisés pour le stockage est crucial dans le stockage des déchets nucléaires. Un exemple de matériau considéré est la bentonite qui est considérée comme un matériau tampon et de remblayage dans de nombreux déchets de haute activité. Sa faible perméabilité a pour effet de minimiser le débit de percolation des eaux souterraines, la structure microporeuse et les bonnes propriétés de sorption du matériau font de lui une barrière efficace pour protéger le canister et pour restreindre le mouvement des radionucléides libérés des colis de déchets en cas d'une défaillance du dispositif. Cependant, ces propriétés favorables peuvent être altérées par les effets thermiques induits par la chaleur de désintégration libérée par les déchets. Dans [136] des estimations quantitatives des paramètres de la cinétique pour les phénomènes de précipitation et de dissolution sont proposées. Il en va de même pour les matériaux cimentaires qui font aussi office de tampon dans plusieurs installations et sont plébiscités pour leur capacité à minimiser la corrosion. Des études interviennent pour évaluer les caractéristiques positives de ces dernières face aux effets potentiellement négatifs de la dégradation du ciment et l'interaction avec l'eau interstitielle. Dans [43], l'auteur a pour but d'évaluer les interactions entre le ciment et une roche hôte argileuse dans le dépôt souterrain, le changement du pH et les changements au niveau des minéraux sur l'interface ciment/argile. L'impact de la précipitation et la dissolution des minéraux sur la porosité et la perméabilité est étudiée, illustrant comment les deux processus hydrologiques et chimiques se produisent de manière interdépendante.

Un autre phénomène important dans l'étude de la fiabilité du stockage est la corrosion du canister qui entoure les déchets nucléaires. La corrosion conduit à la génération et l'accumulation de gaz H_2 . La génération du H_2 et la corrosion de fer varie dans le temps. Elle dépend des facteurs tels que la quantité de fer, la présence de l'eau et la surface de contact avec l'eau [135], plus généralement de la chimie de la phase solide et liquide. Pour prendre en compte tous ces facteurs, il est dès lors nécessaire de considérer un modèle diphasique (gaz, liquide) tenant compte de la corrosion du fer couplée au phénomène d'écoulement dû à l'hydrogène créé et à l'eau qui disparaît. D'autres travaux portent sur l'étude de la fiabilité des stockages des déchets radioactifs. Dans [125], l'auteur estime le temps nécessaire jusqu'à ce que les eaux souterraines puissent altérer les barrières et entrent en contact avec le colis des déchets nucléaires. Dans [92] l'effet de sorption du Cs dans le ciment est étudié. D'autres études se sont focalisées sur la migration des radionucléides dans l'entourage du dépôt [44], certaines, dans la construction de barrière de remédiation pour éliminer les radionucléides des eaux souterraines comme le césium dans le site de Hanford [42]. En effet, l'un des principaux incidents connus dans les failles du stockage des déchets radioactifs concerne le site de Hanford aux États-Unis en 1979 [120]. L'incident est dû à la libération du césium ^{137}Cs dans la zone non saturée et dans les eaux souterraines. L'explication avancée fut que la fuite est due à la suppression de la sorption du Cs^+ causée par une grande concentration de $NaNO_3$ dans le réservoir [120, 140]. D'où l'intérêt de mettre en place des prévisions fiables pour le stockage des déchets radioactifs.

1.3 Un état de l'art

Dans ce paragraphe, on présente un état de l'art pour différentes problématiques rencontrées lors de la modélisation et la simulation numérique d'écoulements monophasiques et diphasiques compositionnels réactifs en milieu poreux. On s'intéresse d'abord à l'aspect de la résolution numérique. Les travaux de recherche concernant la simulation numérique d'écoulements avec transport réactif en milieu poreux ont beaucoup évolué ces dernières décennies. Nombreuses sont les approches qui ont été proposées dans ce cadre pour la résolution de ce type de problème. Dans ce paragraphe, on détaille d'abord les approches de résolution respectivement pour un écoulement monophasique puis diphasique compositionnel avec transport réactif. Par la suite, on fait un état de l'art d'utilisation du calcul haute performance (HPC) dans les codes de calcul. Enfin, on fait un état de l'art de l'analyse mathématique dans le cadre de la modélisation des écoulements réactifs.

1.3.1 Simulation numérique du modèle d'écoulement monophasique avec transport réactif en milieux poreux

D'un point de vue mathématique, le modèle monophasique réactif est modélisé par un système d'EDPs couplé à des équations différentielles ordinaires et/ou algébriques. Les équations de conservation de la masse des espèces chimiques sont modélisées par des équations de diffusion-convection-réaction. Ces dernières sont des EDPs de type parabolique. Les non linéarités découlent principalement des termes de réactions et les lois d'action de masse. Pour ce type d'écoulement, on distingue deux grandes familles d'approches pour la résolution numérique : les approches séquentielles découplées et les approches globales couplées. Les approches globales reposent sur des méthodes entièrement implicites qui consistent à résoudre le problème global à chaque itération en temps. À l'inverse, l'approche séquentielle tente de résoudre le transport et la chimie séquentiellement à chaque itération en temps. Les méthodes séquentielles sont très répandues. Leur mise en œuvre consiste à découpler les problèmes de transport et de la chimie et donc résoudre séparément chacun d'eux [138]. Ceci offre plus de modularité pour l'implémentation des codes de résolution. Plus généralement il y a deux approches pour les méthodes séquentielles. On distingue l'approche non itérative SNIA (Sequential Non-Iterative Approach) et l'approche itérative SIA (Sequential Iterative Approach). L'inconvénient majeur des méthodes séquentielles non itératives est l'erreur due au découplage [19, 128]. Pour cela certaines méthodes recourent à des schémas itératifs. Dans ce schéma les sous problèmes de transport et chimie sont résolus itérativement jusqu'à la satisfaction d'un certain critère de convergence. En contrepartie, on se retrouve avec un grand nombre d'itérations qui nécessitent parfois des pas de temps très réduits pour converger mais qui donnent une meilleure précision. À la fin des années 90, les méthodes séquentielles étaient les plus utilisées en raison des capacités de calcul de l'époque. Ceci dit, depuis les capacités offertes par les supercalculateurs se sont largement développées et les méthodes globales ont suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs. Parmi les méthodes globales très utilisées on retrouve la méthode DSA (Direct Substitutional Approach) [138]. La méthode consiste à substituer le problème chimique à l'intérieur du transport. Ceci réduit le nombre d'équations à résoudre.

En contrepartie, on a un système non linéaire plus complexe. Une autre méthode globale qui s'est développée est la méthode GDAE (Global Differential Algebraic Equation) [41, 45, 48, 111]. Elle consiste à résoudre implicitement l'ensemble des équations du transport et de la chimie dans un seul système en couplant les équations de transport et la chimie écrite sous forme d'équations différentielles algébriques (DAE). Dans [32], le groupement MoMaS a proposé un benchmark pour tester les méthodes numériques utilisées pour traiter les problèmes du transport réactif monophasique dans un milieu poreux. Une étude comparative des résultats obtenus par les équipes participantes au benchmark a été donnée dans [31]. Les résultats obtenus ont permis de valider les méthodes utilisées pour la résolution des problèmes. En effet, ces derniers sont en bon accord. Différents tests de précision et de performance en comparant le temps CPU sont donnés dans [31]. Différentes approches ont été proposées dans le cadre du benchmark incluant les approches globales et les approches séquentielles. Pour les approches séquentielles, dans [79] et [30] les auteurs proposent respectivement une approche SIA et SNIA. La solution obtenue par la méthode dans [30] est utilisée comme solution de référence en utilisant un maillage très fin et de très petits pas de temps. Dans le cadre des approches globales, différentes variantes ont été proposées. Dans [41, 48], l'approche GDAE est utilisée. Une approche DSA est proposée dans [90]. Dans [13, 14], les auteurs proposent une méthode dans laquelle le problème chimique est éliminé localement, donnant lieu à un système non linéaire où les sous-problèmes de transport et de la chimie sont séparés. Une autre technique de réduction du problème du transport réactif, utilisant une approche globale, est présentée dans [68] pour la résolution du benchmark de MoMaS. Elle consiste à réduire le système non linéaire par une transformation linéaire des équations et des variables. Ceci a pour effet de réduire la non linéarité du système et permettre de découpler certaines équations. Toutes les méthodes ont montré leur robustesse utilisant les deux approches séquentielles et globales. Cela dit, aucune comparaison quantitative n'a pu être effectuée.

1.3.2 Simulation numérique du modèle d'écoulement diphasique avec transport réactif en milieux poreux

Le modèle d'écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif est composé d'EDPs non linéaires dégénérées, couplées à des équations différentielles ordinaires et/ou algébriques. Les EDPs pour ce type d'écoulement introduisent des non linéarités et des difficultés supplémentaires par rapport au modèle monophasique. D'abord, on note qu'outre la non linéarité due aux réactions chimiques, on a des non linéarités supplémentaires et des dégénérescences qui apparaissent au niveau des termes contenant les perméabilités relatives ou la pression capillaire. On tient aussi compte des difficultés rencontrées dans la gestion de l'équilibre de phases et l'apparition ou disparition de ces dernières. Pour la résolution numérique de ce type d'écoulement, on distingue deux niveaux de couplage. Le premier couplage est considéré entre les sous problèmes de l'écoulement et du transport réactif. Le deuxième couplage est donné l'intérieur du sous problème du transport réactif, entre le transport et la chimie. Le sous problème de l'écoulement est donné par les équations de conservation de masse pour les espèces dominantes, la loi de Darcy, la pression capillaire et les lois de solubilité et d'équilibre de phases. Le sous problème du transport réactif est donné par les équations de conservation de masse pour les espèces non dominantes et les lois de la chimie citées

précédemment (lois d'action de masse). Pour le couplage des deux sous problèmes, deux grandes familles d'approches sont considérées. L'approche séquentielle dans ce contexte consiste à découpler les sous problèmes de l'écoulement du reste des équations. Cette approche est aussi dite séparation des opérateurs. Le reste des équations peut être traité par une des méthodes globales ou séquentielles citées dans le contexte de l'écoulement monophasique pour le couplage entre le transport et la chimie. Il s'agit de la méthode la plus utilisée dans le cadre des écoulements diphasiques. Très peu de codes optent pour une approche totalement implicite. La différence entre les codes de calcul, utilisant l'approche séquentielle, se situe au niveau de la formulation utilisée pour le reste des équations à savoir les problèmes transport/chimie. On note aussi une différence au niveau du modèle d'équations utilisé pour le sous problème de l'écoulement ainsi que la manière avec laquelle le découplage est mis en oeuvre. Pour le modèle d'équations utilisé pour le sous problème de l'écoulement, la plupart des codes de simulation utilisent le modèle d'écoulement diphasique compositionnel à deux composants [34]. On cite DuMu^X [8], DUNE [70], HYTEC [114], PFLOTRAN [63], IPARS [131], CORE2D [112], TOUGHREACT [137], eSTOMP [132]. D'autres codes appliquent une équation de Richards pour la modélisation de l'écoulement. On cite MIN3P [89], ICP [96], HYDROGEOCHEM [139], NUFT [64]. L'utilisation de l'équation de Richards, implique certaines restrictions sur les modèles physiques considérés. En effet, l'équation de Richards ne peut être utilisée que dans le cas d'une pression statique du gaz. Ce qui n'est pas le cas dans des applications avec des pressions variables de la phase gaz tel que le stockage du dioxyde de carbone. L'échange entre les sous problèmes de l'écoulement et du transport réactif est donné par l'intermédiaire de termes source au niveau des équations de conservation de masse dans le problème de l'écoulement. Ces derniers contiennent la contribution du problème du transport réactif à travers les réactions chimiques [8, 64, 70, 132]. Inversement, la vitesse, la saturation et les concentrations des espèces dominantes sont données explicitement dans le sous problème du transport réactif. En outre, les codes PFLOTRAN, HYDROGEOCHEM et TOUGHREACT tiennent en compte de la rétroaction des réactions chimiques sur les paramètres de l'écoulement à savoir la porosité, la perméabilité, la viscosité et la tortuosité, provoquée par des changements dans la distribution des espèces chimiques à chaque itération en temps. Comme dans le cadre des écoulement monophasique, on distingue des approches séquentielles itératives et des approches séquentielles non itératives au niveau du découplage de sous problème de l'écoulement du sous problème du transport/chimie. Dans [8, 70, 64], une approche non itérative est appliquée alors que dans HYDROGEOCHEM, IPARS et TOUGHREACT, l'approche itérative est adoptée. Le deuxième niveau de couplage cité ci-dessus est le couplage chimie/transport au niveau du sous problème du transport réactif qui est découplé du sous problème de l'écoulement. Pour le couplage transport/chimie, on retrouve les mêmes approches citées pour l'écoulement monophasique. L'approche séquentielle non itérative est appliquée dans [70]. Pour l'approche séquentielle itérative, on cite les travaux de [8, 114, 115, 139]. Certains des codes qui ont adopté une approche globale pour l'écoulement monophasique, gardent cette approche pour le sous problème du transport réactif et découplent ce dernier par rapport au sous problème de l'écoulement. On cite le code PFLOTRAN [63], qui utilise une approche globale sans substitution de la chimie à l'intérieur du transport où encore DuMu^X [6] et MIN3P [89] qui adoptent une approche DSA pour le sous problème du transport réactif. Une description détaillée de la plupart de ces codes de simulation est donnée dans

[119, 141].

L'approche totalement couplée, totalement implicite qui consiste à coupler l'intégralité du système est très peu utilisée. En effet, peu de travaux utilisent cette approche dans le cadre de l'écoulement diphasique réactif. On cite les travaux de [53], où une approche totalement couplée, totalement implicite a été appliquée sur des cas d'injection de CO₂ dans un aquifère salin. Ce travail intègre une implémentation du modèle géochimique au simulateur AD-GPRS. Ce travail est étendu dans [54], où l'auteur adopte la même approche pour appliquer une modélisation physique dans le cas où la phase aqueuse, à savoir la saumure disparaît. Ainsi, ce cas là est modélisé par un terme source pour prendre en compte les résidus salins issus de la saumure, qui a disparu. Toujours dans le cadre de l'approche totalement couplée, totalement implicite, on cite les travaux de [28], où une extension de l'approche présentée dans [68] est donnée pour un écoulement diphasique avec du transport réactif. Un schéma de réduction est appliqué moyennant une transformation du système et des variables primaires. Les variables artificielles considérées sont des variables persistantes sans commutation des variables aux cours des phénomènes d'apparition et de disparition des phases. On cite aussi [98], où l'auteur applique une approche adaptative implicite avec le code GEM-CHG, pour un stockage géologique du CO₂ avec des réactions de dissolution/précipitation cinétiques.

1.3.3 Calcul haute performance dans le cadre des modèles de transport réactif

Avec l'évolution récente des moyens de calcul et des supercalculateurs, la plupart des codes de calcul dans diverses disciplines recourent aux outils du calcul haute performance (HPC). Ce dernier est devenu un des axes important de l'évolution de la performance des codes scientifiques. Ceci est particulièrement vrai dans le cadre de la résolution numérique des modèles du transport réactif à grande échelle. En effet, les applications réalistes des modèles du transport réactif, ne se limitent pas à des cas unidimensionnels ou même bi-dimensionnels à une petite échelle. Notamment, dans l'industrie pétrolière, l'échelle du réservoir s'étend sur des kilomètres et les processus physiques étudiés sont difficilement capturés et observés sur des grilles grossières. Dès lors, il n'est plus raisonnable de réaliser des simulations séquentielles sur un seul processeur qui consomment des jours, voire des mois de calcul. C'est ainsi que le calcul parallèle est l'un des points clés évaluant de la performance d'un code de calcul. En outre, dans le cadre des modèles du transport réactif, le calcul parallèle est aussi une technique efficace pour adopter une approche totalement couplée et garder une bonne performance en temps CPU. La scalabilité parallèle est l'une des notions importantes dans le calcul haute performance. Elle définit la capacité du code à utiliser des ressources additionnelles en terme de processeurs pour réduire le temps de calcul. Dans ce contexte, on note que la plupart des codes de calcul dans le cadre du transport réactif sont des codes parallèles. Dans la plupart des codes, l'approche de décomposition du domaine par l'intermédiaire du processus de communication parallèle MPI est la plus souvent utilisée pour conduire les simulations parallèles.

Ce dernier est soit géré directement par le code ou par une bibliothèque externe. On cite [121], qui présente une parallélisation du code MIN3P qui utilise jusqu'à 768 processeurs pour une centaine de millions d'inconnues. Une étude de scalabilité parallèle du code est présentée dans ce dernier. On cite aussi [62], où la performance du code PFLOTRAN est investiguée sur des simulations parallèles. Dans le même esprit, la scalabilité parallèle forte et faible est étudiée sur ces simulations. La parallélisation du code TOUGHREACT est présentée dans [130]. Elle est validée sur des modèles 2D/3D. Dans [122], le code HYDROGEOCHEM présente une interface hybride pour le calcul parallèle utilisant non seulement le processus MPI, mais aussi le processus OpenMP. Les deux processus sont combinés pour réduire amplement le temps de calcul. Une autre manière d'appliquer un parallélisme efficace est de distribuer les différentes parties de la résolution des modèles du transport réactif à divers processeurs. Ceci est utilisé par les codes parallèles adoptant une approche des séparations d'opérateurs où les différentes parties sont découplées et résolues séparément. On cite le code HYTEC [81] qui se base sur la distribution des calculs hydrodynamiques et chimiques sur différents processeurs. On cite aussi [65], où la même approche est considérée pour les codes OPENGEOSYS et PHRREQC utilisant deux modules différents appliquant chacun un processus MPI. Dans *DuMu^X*, le parallélisme est donné par le processus de communication MPI, qui est géré par la bibliothèque DUNE [20]. Une étude de scalabilité forte et faible a été réalisée pour une approche séquentielle avec une DSA pour le problème du transport réactif, dans [6].

1.3.4 Analyse mathématique des modèles du transport réactif

À notre connaissance, il existe très peu d'études théoriques concernant l'analyse mathématique et numérique des modèles du transport réactif en milieu poreux. En effet, les principales difficultés découlent des fortes non linéarités et du couplage entre les équations. On rappelle que les équations de conservation de masse sont couplées à des équations différentielles ordinaires et/ou algébriques. La non linéarité chimique pour le modèle monophasique réactif est donnée par les termes de réactions et les lois d'actions de masse. Le modèle diphasique compositionnel compte en plus du modèle monophasique une non linéarité supplémentaire et une dégénérescence des termes de perméabilités relatives et la pression capillaire due à la disparition et l'apparition de phases. Dès lors, les travaux actuels se sont restreints au modèle monophasique avec plusieurs hypothèses simplificatrices.

Dans [91], l'auteur donne un résultat d'existence globale de solutions régulières pour un écoulement monophasique réactif. Ce résultat se restreint à un modèle chimique ne comportant que des réactions cinétiques. Les équations ne sont couplées qu'à travers le terme de réaction. En outre le modèle étudié dans ce travail n'inclut que le transport purement diffusif et sans advection. À cela, on ajoute que des conditions de Neumann homogènes pour le flux sont nécessaires et une condition de stricte positivité est appliquée. Il est aussi à noter que ce résultat est valable seulement pour des EDPs sans espèces immobiles. Ce résultat est dérivé du principe du maximum. Dans [77], un résultat similaire est proposé, mais cette fois-ci pour un écoulement monophasique mo-

défini par une équation de convection-diffusion-réaction. La solution obtenue est une solution faible dans un espace de Sobolev adéquat. Ce résultat n'est pas restreint aux conditions de Neumann homogènes. En outre avec moins de régularité sur la solution l'auteur nécessite moins de régularité sur les données. Il est à noter qu'une porosité variable est incluse dans le cadre de ce résultat. La preuve d'existence et d'unicité ne nécessite pas non plus une hypothèse de la stricte positivité de la solution. Cette dernière est basée sur des estimations a priori. Les détails de la preuve sont données dans [77]. Dans [76], l'auteur reprend les résultats obtenus dans [77] et donne des preuves d'existence et d'unicité d'une solution dans un cadre plus général pour un problème couplé d'EDPs et d'EDOs incluant ainsi les espèces immobiles. La preuve utilise le théorème du point fixe de Schaefer et la fonction de Lyapunov basée sur l'énergie libre de Gibbs pour la dérivation des estimations a priori. L'unicité est donnée par le lemme de Gronwall. Les résultats de la non-négativité des solutions sont également donnés. Le problème du système différentiel algébrique DAE illustrant les lois d'actions de masse pour les réactions à l'équilibre est ensuite considéré comme la limite d'une suite de problèmes cinétiques avec des coefficients de vitesse de réaction allant jusqu'à l'infini. Dans [69], le résultat obtenu dans [76] est étendu à problème incluant des réactions de précipitation/dissolution.

Dans [25], les auteurs considèrent un problème d'écoulement monophasique réactif avec une seule réaction cinétique de précipitation/dissolution avec deux espèces dans la phase aqueuse et une espèce immobile. Le terme d'advection dans ce cas là est négligé. L'approche considérée pour prouver l'existence et l'unicité est basée sur une preuve de convergence du schéma volumes finis vers une solution faible. L'unicité est donnée par une condition de Lipschitz sur une fonction de décalage introduite dans la preuve.

La liste ci-dessus des travaux liés à l'analyse mathématique du modèle de transport réactif n'est pas exhaustive, d'autres travaux ont été réalisés dans un cadre encore plus restrictif. Mais la plupart des avancées des travaux réalisés dans ce cadre sont cités ci-dessus. On note que tous ces travaux se sont restreints à des cas particuliers relatifs à un écoulement monophasique réactif et qu'à ce jour aucune preuve d'existence et d'unicité n'est donnée pour un écoulement diphasique compositionnel réactif.

1.4 Contribution de la thèse

L'objectif de ce travail est le développement et l'implémentation d'un schéma totalement couplé, totalement implicite pour la résolution numérique des modèles d'écoulement monophasique et diphasique compositionnel avec transport réactif en milieu poreux. Dans ce paragraphe, on présente un positionnement du travail de la thèse par rapport aux travaux de l'équipe pour la simulation numérique des modèles du transport réactif isothermes. On explique d'abord le choix de l'approche totalement implicite. On présente notre schéma numérique développé suivant cette approche. Puis, on présente nos deux codes qui ont été implémentés en se basant sur ce schéma. Une autre partie importante de notre contribution porte sur les améliorations apportées à notre code en terme de performance en temps de calcul. Enfin, on présente nos résultats de comparaison de l'approche totalement implicite et l'approche séquentielle.

1.4.1 Positionnement et choix de l'approche totalement couplée, totalement implicite

Il est à noter que dans la littérature deux types d'approches sont considérées dans la résolution numérique des modèles du transport réactif, l'approche séquentielle et l'approche totalement implicite. Classiquement, l'approche séquentielle est la plus souvent utilisée. En effet, dans les années 90, tenant compte de la complexité du problème, l'approche séquentielle était aussi la seule option possible de résolution, vu les ressources informatiques de l'époque [138]. Les premiers codes de simulation se sont développés à partir de cette approche. Dès lors, l'approche globale n'était considérée que dans des configurations unidimensionnelles pour des buts de validation. L'attrait pour l'approche séquentielle est aussi due à son implémentation. Plusieurs codes de simulation qui ont vu le jour se sont basés sur l'insertion de modules de chimie à des plateformes de simulation d'écoulements en milieux poreux, ce qui facilite à un certain degré l'implémentation de cette méthode. Cette stratégie a été utilisée par l'équipe dans [127] en couplant la plateforme de simulation *DuMu^X* à un solveur de chimie externe. De plus, l'approche séquentielle peut être pensée comme une méthode moins coûteuse en terme de temps CPU. En effet, résoudre deux problèmes de moindre taille peut s'avérer moins complexe que résoudre un problème plus grand. Cela dit, il faut noter que l'approche séquentielle implique un découplage, d'où découlent des erreurs de splitting [19, 128]. Ces dernières sont produites à chaque itération en temps entre le transport et la chimie ou encore l'écoulement, le transport et la chimie. Leur importance varie selon les cas. En général, pour des cas avec une forte influence de la chimie sur l'écoulement, il faudra prendre en compte que ces dernières peuvent s'avérer importantes. À ce jour, aucune étude ne permet de quantifier ces erreurs par rapport à une approche couplée sans erreurs de splitting. Il faut noter aussi que l'écart de performance en terme de temps CPU n'est plus si important qu'au début du développement des méthodes numériques pour le transport réactif. L'approche implicite devient de plus en plus compétitive avec l'approche séquentielle en terme de temps CPU grâce aux progrès relatifs au calcul haute performance. En effet, pour les maillages de grande taille, la plupart des codes recourent au calcul haute performance par l'intermédiaire du protocole de communication MPI pour réduire grandement le temps de calcul. Ainsi, les temps de calcul pour les approches séquentielles et totalement implicites deviennent comparables.

En ce qui concerne les travaux de l'équipe, on note qu'une approche de séparations d'opérateurs a été adoptée avec une approche SIA pour le transport réactif dans [8]. Par la suite pour améliorer la robustesse du schéma ainsi que les éventuelles pertes en précision due aux erreurs de couplage dans la SIA, une approche globale DSA a été adoptée au lieu du SIA pour le sous problème du transport réactif dans [6]. Ainsi les deux sous problèmes d'écoulement diphasique compositionnel et de transport réactif sont résolus séquentiellement, mais chacun de façon implicite. Cette approche donne de meilleurs résultats en terme de temps CPU que l'approche séquentielle implémentée dans [8]. Par la suite, il nous est apparu nécessaire d'implémenter et de tester l'approche totalement implicite pour des écoulements diphasiques compositionnels réactifs pour finalement la comparer aux approches séquentielles précédemment implémentées. Ainsi, on présente dans ce travail une étude approfondie de l'approche totalement implicite à des fins d'analyse et de comparaison.

1.4.2 Développement du schéma numérique et implémentation du code

Suivant l'approche totalement couplée, totalement implicite on a développé un schéma volumes finis pour la résolution numérique des écoulements monophasiques et diphasiques compositionnels réactifs en milieu poreux. Tout d'abord on a adopté une approche de substitution directe. On a appliqué un schéma d'Euler implicite pour la discrétisation en temps et une discrétisation volumes finis "Cell-centered" en espace. Le système non linéaire est linéarisé par une méthode de *Newton-Raphson*, dans lequel la jacobienne est calculée par différentiation numérique. Le système linéaire est résolu par une des méthodes de *Krylov* itératives, principalement les solveurs BiCGSTAB (Biconjugate gradient stabilized method) et GMRES (Generalized minimal residual method).

On a développé deux modules de transport réactif qu'on a nommé *1pNc-react* (1 phase, N composants, réactif) et *2pNc-react* (2 phase, N composants, réactif) respectivement pour un écoulement monophasique et diphasique. Ces deux modules ont été intégrés dans la plateforme *DuMu^X* [57], une plateforme de simulation numérique d'écoulement et de transport en milieu poreux. Cette dernière est basée sur un code libre écrit en C++ équipé de solveurs efficaces et d'une capacité de calcul massivement parallèle fournie par DUNE [20]. Ces modules ont été validés sur des cas tests de la littérature en plus d'un benchmark pour le module monophasique. Le module diphasique tient compte de toute la complexité relative à l'écoulement diphasique compositionnel réactif avec apparition et disparition des phases. En outre de nombreuses améliorations ont été effectuées pour accélérer ses performances en temps de calcul pour traiter des cas tests complexes.

1.4.2.1 Module de transport réactif monophasique

La validation du module monophasique *1pNc-react* est réalisée sur un nombre de cas test de la littérature, notamment le benchmark MoMaS qui est constitué d'un ensemble de tests progressifs en complexité chimique et dans des configurations 1D et 2D avec des régimes advectif et dispersif. L'annexe A synthétise l'ensemble des résultats des tests réalisés pour ce benchmark à des temps différents dans un but de comparaison avec d'autres travaux dans le même cadre. Il faut noter que dans la réalisation du benchmark, tous les codes n'ont pas été capables de reproduire, à l'époque, l'intégralité des tests et peu de résultats sont présents dans la littérature pour une comparaison complète, excepté dans la thèse [67].

Dans [9], on présente d'autres résultats numériques en 2D et 3D pour des cas de stockage souterrain du CO₂. Par la suite, on a procédé à une étude de la scalabilité parallèle. Enfin, on a réalisé une comparaison en temps de calcul de l'approche totalement implicite et d'une approche séquentielle dans un environnement unifié. L'approche totalement implicite est plus rapide. Ceci nous a encouragé à tester cette approche pour le cas diphasique. Cette comparaison est détaillée dans le paragraphe comparaison ci dessous 1.4.3.

1.4.2.2 Module de transport réactif diphasique

Le module *2pNc-react* a d'abord été validé sur un cas test dans une configuration 1D. Malgré la relative simplicité de la géométrie, ce test présente une difficulté additionnelle liée à une porosité variable, due à des phénomènes de précipitation/dissolution. Ainsi, on a pu tester la fiabilité de notre module et tester l'impact des phénomènes chimiques tels que la précipitation/dissolution des minéraux sur l'écoulement et le changement des caractéristiques physiques du domaine. Ce travail a donné lieu à une publication [7].

Par la suite, on a considéré une configuration 3D. Le module réactif diphasique a été validé sur le cas test [53]. On a vérifié la précision des calculs en validant la convergence et la cohérence des résultats numériques. On a procédé à des calculs parallèles et des tests de scalabilité faible et forte. Le programme est massivement parallèle, on a utilisé jusqu'à 2304 processeurs pour nos simulations sur des grilles de 5.12 millions de cellules avec 50 millions d'inconnues. On a obtenu une bonne efficacité parallèle pour les grands maillages.

1.4.2.3 Amélioration et optimisation de la performance des modules

Une partie du travail a porté sur l'amélioration des temps de calcul des modules réactifs implicites *1pNc-react* et *2pNc-react* pour rendre l'approche totalement implicite compétitive par rapport à l'approche séquentielle. Ceci a été effectué en se basant sur les parties de résolution qui consommaient le plus de temps CPU à savoir le réassemblage de la matrice jacobienne à chaque itération de *Newton*, la résolution du système non linéaire et la résolution du système linéaire. On a développé notre propre stratégie pour le pas du temps. Dans cette dernière, on s'est basé sur une étude de convergence du résidu pour appréhender les comportements optimaux pour garantir une convergence à moindre coût. À la première itération de *Newton*, on peut estimer en fonction du résidu si la convergence va être réalisée ou pas et à quel coût. À partir de là, on adapte notre pas de temps de façon heuristique pour obtenir un pas de temps maximal garantissant une convergence avec un nombre limité d'itérations. De plus, les itérations se poursuivent uniquement si le résidu converge suffisamment rapidement. On a aussi développé une gestion adaptative du recalcul et du réassemblage de la matrice jacobienne au cours de chaque itération de *Newton*. En effet à chaque itération de *Newton*, seulement une partie de la matrice jacobienne est recalculée en fonction de l'erreur locale obtenue au niveau de la cellule et son voisinage. On adapte une certaine tolérance pour le recalcul des termes de la jacobienne en fonction du résidu local pour améliorer encore plus la performance. Ces améliorations ont permis de réduire deux à trois fois, le temps de calcul des simulations par rapport à des calculs utilisant la stratégie par défaut proposée dans la plateforme *DuMu^X* et à rendre l'approche totalement implicite compétitive en terme de temps de calcul.

1.4.3 Comparaison quantitative de l'approche totalement implicite et l'approche séquentielle

La particularité de ce travail est l'aptitude à réaliser une comparaison quantitative approfondie des approches séquentielle et totalement implicite. En effet, nos modules sont comparés aux modules développés au sein de l'équipe dans la même plateforme [6, 8]. *DuMu^X* offre un environnement unifié qui permet d'implémenter plusieurs formulations tout en assurant les mêmes conditions au niveau de la discrétisation, des lois physiques et des solveurs linéaires et non linéaires. Ainsi, on peut affirmer que toute différence aux niveaux des résultats et de la performance est due à la formulation et non à l'implémentation. Dès lors, on peut produire une quantification de l'erreur produite et un comparatif de la performance des deux méthodes sur des cas tests particuliers. Dans la plupart des comparaisons entre différentes approches que l'on a pu trouver dans la littérature, même dans les cas des benchmarks, la comparaison reste qualitative et non quantitative. En effet, ces derniers sont réalisés par des codes de différentes implémentations sur des installations informatiques différentes. Dans [9], on présente une comparaison de l'approche totalement implicite par *1pNc-react* et un module développé par l'équipe dans [8], sur le cas test SHPCO2. On a observé que sur des maillages très grands, l'approche DSA donnait de meilleurs résultats en terme de temps de calcul.

Dans le chapitre 5, l'approche totalement implicite par l'intermédiaire du module *2pNc-react*, est comparée à une approche de séparations d'opérateurs développée dans [6] sur un cas d'injection de CO₂ en 3D. Tout d'abord, on a réalisé des comparaisons sur l'évolution en temps de certaines quantités. Par la suite, on a comparé sur des coupes en espace les solutions obtenues pour les deux approches sur différentes grilles. Dans un troisième temps, on a quantifié l'erreur des solutions implicites et séquentielles avec une norme l^2 discrète relative sur différentes grilles par rapport à une solution de référence. En outre, une illustration des erreurs de splitting est donnée à travers le calcul de la conservation de la masse de la quantité totale du CO₂. On démontre que les temps de calcul restent comparables suivant la même stratégie d'optimisation appliquées aux deux approches.

1.5 Structure de la thèse

La suite de la thèse est organisée selon 5 chapitres. Les chapitres 2 et 3 sont consacrés à la modélisation et la simulation numérique d'écoulements monophasiques réactifs en milieux poreux. Les chapitres 4 et 5 sont consacrés à la modélisation et la simulation numérique d'écoulements diphasiques compositionnels réactifs en milieux poreux.

Plus précisément, dans le chapitre 2, on introduit le modèle d'écoulement monophasique avec transport réactif. Dans un premier temps, on présente le modèle géochimique, on définit les quantités et les lois relatives aux cadre de notre travail. Dans un deuxième temps, on présente le modèle de transport et les inconnues considérées. Finalement, on énonce les différentes formulations utilisées pour les modèles du transport réactif pour un écoulement monophasique.

Dans le chapitre 3, on présente notre méthodologie et le schéma numérique utilisé pour la résolution numérique du modèle monophasique avec transport réactif. On adopte

une approche totalement implicite avec méthode de substitution directe de la chimie à l'intérieur du transport (DSA). On discrétise ce système par un schéma volumes finis "Cell-centered" en espace et un schéma d'Euler implicite en temps. Le système est linéarisé par une méthode de *Newton-Raphson*. On développe un module de transport réactif *1pNc-react* dans la plateforme *DuMuX* [57] pour un écoulement monophasique. On donne une brève description de la plateforme utilisée et on présente la stratégie du pas de temps utilisée pour le solveur non linéaire. Dans un deuxième temps, on présente des résultats numériques utilisés pour la validation du module. Le module est validé d'abord sur un test académique standard d'échange d'ions. Dans un deuxième temps, on valide ce dernier sur les cas tests du benchmark MoMaS [32]. Ce dernier est constitué d'un ensemble de 6 tests avec 3 systèmes chimiques (Easy, Medium, Hard) qui sont progressifs en matière de complexité dans des configurations 1D et 2D pour un régime advectif et dispersif. Quelques comparaisons ont été données dans ce chapitre des résultats numériques obtenus avec ceux des équipes participantes au benchmark. Ces derniers sont en bon accord. L'ensemble des résultats obtenus pour ce benchmark est synthétisé en annexe A à des fins de comparaison. D'autres résultats ont été obtenus par notre code sur des cas tests bi et tridimensionnels pour le stockage du CO₂ incluant du calcul parallèle. Ces résultats ont donné lieu à une publication [9]. Dedans, on donne aussi une comparaison de l'approche implicite DSA et l'approche séquentielle itérative SIA, développée par l'équipe. On obtient de meilleurs résultats en terme de temps CPU sur un cas test particulier de stockage du CO₂ pour l'approche totalement implicite.

Dans le chapitre 4, on présente le modèle d'écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif. Dans un premier temps, on donne le système d'équations de conservation de masse des espèces chimiques. Ces dernières sont couplées aux lois de Darcy-Muskat, de perméabilités relatives et de pression capillaire auxquelles s'ajoutent les lois de solubilité et d'équilibre de phase. On cite les choix utilisés dans la littérature pour les variables primaires physiques, à savoir les variables artificielles permanentes et le changement de variables pour gérer la disparition de phases. Par la suite, on s'intéresse aux approches de résolution. Les deux types d'approches fréquemment utilisées sont la séparation des opérateurs qui découple l'écoulement de la chimie et du transport et l'approche totalement implicite qui couple l'intégralité du système. On cite par la suite un état de l'art des deux approches.

Dans le chapitre 5, on s'intéresse à la résolution numérique du modèle diphasique compositionnel. On introduit analogiquement au chapitre 3 le schéma numérique. Une discrétisation volumes finis "Cell-centered" est appliquée en espace, couplée à un schéma d'Euler en temps. Par la suite, on linéarise par la méthode de *Newton-Raphson*. On explicite les termes de la jacobienne analytiquement et on présente la forme de cette dernière. En outre, on s'intéresse aux travaux de recherches portant sur l'amélioration des solveurs non linéaires et la gestion du pas de temps pour la résolution des systèmes complexes fortement non linéaires. On présente notre stratégie du pas de temps utilisée pour améliorer la performance de notre simulateur. Tout d'abord on valide notre module sur un cas test monodimensionnel à porosité variable. L'objectif est de tester l'impact des phénomènes précipitation/dissolution des minéraux sur l'écoulement et les caractéristiques physiques du domaine. Ce travail a donné lieu à une publication donnée dans [7]. Dans un deuxième temps, on présente nos résultats numériques sur un test d'injection du CO₂ dans un aquifère salin dans une configuration 3D. On valide nos

résultats par une comparaison avec les résultats présentés dans [6]. Par la suite on établit la convergence numérique du schéma. Ensuite, on fait une étude de scalabilité suite à des calculs parallèles. Enfin, on procède à une comparaison quantitative approfondie des résultats obtenus dans [6] par une approche séquentielle et l'approche totalement couplée totalement implicite présentée dans cette thèse. Enfin on présente quelques perspectives de recherches dans le cadre des écoulements diphasiques compositionnels réactifs.

Notations

- Variables générales :

t	Variable du temps [s],
x	Variable d'espace [m],
i	Indice de l'espèce chimique (mis en exposant),
α	Indice de la phase : l = liquide, g =gazeuse, s =solide (mis en indice).

- Dimensions du problème :

N^r	Nombre de réactions,
N^e	Nombre de réactions en équilibre,
N^{kin}	Nombre de réactions cinétiques,
N^c	Nombre d'espèces chimiques,
N^I	Nombre d'espèces primaires,
$N^{\bar{I}}$	Nombre d'espèces secondaires,
N^m	Nombre d'espèces primaires mobiles,
N^s	Nombre d'espèces primaires fixés,
$N^{\bar{m}}$	Nombre d'espèces secondaires mobiles,
$N^{\bar{s}}$	Nombre d'espèces secondaires fixées,
N^π	Nombre d'espèces précipitées.

- Espèces chimiques :

E^i	Espèce chimique i ,
E^I	Espèces chimiques primaires,
$E^{\bar{I}}$	Espèces chimiques secondaires,
E^m	Espèces primaires mobiles,
$E^{\bar{m}}$	Espèces secondaires mobiles,
E^s	Espèces secondaires fixées,
$E^{\bar{s}}$	Espèces secondaires fixées,
E^π	Espèces précipitées,
E^{kin}	Espèces cinétiques,
E^{2p}	Espèces présentes dans les deux phases,
E^{rt}	Espèces présentes dans une seule phase.

- Inconnues du système :

c	Concentrations molaires des espèces chimiques [$mol.m^{-3}$],
c^m	Concentrations des espèces primaires mobiles [$mol.m^{-3}$],
$c^{\bar{m}}$	Concentrations des espèces secondaires mobiles [$mol.m^{-3}$],
c^s	Concentrations des espèces primaires fixées [$mol.m^{-3}$],
$c^{\bar{s}}$	Concentrations des espèces secondaires fixées [$mol.m^{-3}$],
c^π	Concentrations des espèces précipitées [$mol.m^{-3}$],
T^m	Concentration totale des espèces primaires mobiles [$mol.m^{-3}$],
C^m	Partie mobile de la concentration totale des espèces primaires mobiles [$mol.m^{-3}$],
F^m	Partie fixée de la concentration totale des espèces primaires mobiles [$mol.m^{-3}$],
T^s	Concentration totale des espèces primaires fixées [$mol.m^{-3}$].

- Paramètres de la chimie :

x^i	Fraction molaire [–],
X^i	Fraction massique [–],
γ^i	Coefficient d'activité de l'espèce i [–],
a^i	Activité de l'espèce i [–],
m^i	Molalité de l'espèce i [mol/kg],
K^j	Constante de réaction de la réaction j [–],
K^m	Constante de réaction relative à l'espèce secondaire mobile [–],
K^s	Constante de réaction relative à l'espèce secondaire fixée [–],
K^π	Constante de réaction relative à l'espèce précipitée [–],
K^{kin}	Constante des réactions de précipitation [–],
$\tilde{\nu}$	Matrice des coefficients stœchiométriques,
$\tilde{\nu}^e$	Matrice des coefficients stœchiométriques des réactions en équilibre,
$\tilde{\nu}^k$	Matrice des coefficients stœchiométriques des réactions cinétiques,
ν	Matrice des coefficients stœchiométriques entre $E^{\bar{i}}$ et E^i ,
$\nu^{\bar{m},m}$	Matrice des coefficients stœchiométriques entre $E^{\bar{m}}$ et E^m ,
$\nu^{\bar{m},s}$	Matrice des coefficients stœchiométriques entre $E^{\bar{m}}$ et E^s ,
$\nu^{\bar{s},s}$	Matrice des coefficients stœchiométriques entre $E^{\bar{s}}$ et E^s ,
$\nu^{\pi,m}$	Matrice des coefficients stœchiométriques entre E^π et E^m ,
l_c	Logarithme népérien des concentrations,
r_{kin}	Taux de réaction cinétique [$mol.m^{-3}.s^{-1}$],
r_e	Taux de réaction d'équilibre [$mol.m^{-3}.s^{-1}$],
\mathcal{C}_m	Fonction définissant C_m en fonction de l_c ,
\mathcal{F}_m	Fonction définissant F_m en fonction de l_c ,
\mathcal{F}_s	Fonction définissant F_s en fonction de l_c ,
$\mathbf{c}^{\bar{m}}, \mathbf{c}^{\bar{s}}$	Fonction définissant $c^{\bar{m}} / c^{\bar{s}}$ en fonction de c^m / c^s ,
Φ	Fonction décrivant les phénomènes chimiques,
φ	Fonction liée à la loi d'action de masse concernant l'espèce précipitée E^π .

• Paramètres du transport :

S_α	Saturation de la phase α , $[-]$,
S_{lr}	Saturation résiduelle de la phase liquide, $[-]$,
\vec{q}	Vitesse de Darcy $[m.s^{-1}]$,
\vec{q}_α	Vitesse de Darcy de la phase α $[m.s^{-1}]$,
D^i	Tenseur de diffusion-dispersion de l'espèce i $[m^2]$,
d_l	Dispersivité longitudinale de l'espèce i $[m]$,
d_t	Dispersivité transversale de l'espèce i $[m]$,
f^i	Terme puits/source de l'espèce i $[mol.m^{-3}s^{-1}]$,
R^i	Terme réactif de l'espèce i $[mol.m^{-3}s^{-1}]$,
\mathcal{L}	Opérateur de transport,
\mathcal{L}_{adv}	Opérateur de transport advectif,
\mathcal{L}_{disp}	Opérateur de transport dispersif,
L	Matrice de transport,
ϕ	Porosité $[-]$,
h	Charge hydraulique $[m]$,
M^m, M^s	Matrices de masse,
\mathbb{K}	Perméabilité intrinsèque $[m^2]$,
kr_α	Perméabilité relative de la phase α $[-]$,
ρ_{mass}	Densité massique $[kg.m^{-3}]$,
ρ_{mol}	Densité molaire $[mol.m^{-3}]$,
ρ_α	Densité molaire de la phase α $[mol.m^{-3}]$,
$\rho_{mass,\alpha}$	Densité massique la phase α $[kg/m^3]$,
P	Pression $[Pa]$,
P_α	Pression de la phase α $[Pa]$,
P_c	Pression capillaire $[Pa]$,
μ	Viscosité $[Pa.s]$,
T	Température $[K]$,
τ	Tortuosité $[-]$.

Chapitre 2

MODÉLISATION D'ÉCOULEMENT MONOPHASIQUE AVEC TRANSPORT RÉACTIF

Sommaire

2.1 Introduction	25
2.2 Modèle de la chimie	26
2.2.1 Réactions homogènes et hétérogènes	26
2.2.2 Réactions à l'équilibre et réactions cinétiques	27
2.2.3 Concentration, activité, molalité	27
2.2.4 Espèces primaires et espèce secondaires	30
2.2.5 Loi d'action de masse	31
2.2.6 Réactions de précipitation à l'équilibre	31
2.2.7 Calcul du taux de réaction pour les réactions cinétiques	32
2.2.8 Conservation des espèces chimiques	33
2.2.9 Tableau de Morel	33
2.2.10 Système chimique	33
2.3 Modèle de transport	35
2.3.1 Équation de continuité	35
2.3.2 Équation de transport d'une espèce chimique	36
2.4 Couplage transport-chimie	38
2.5 Conclusion	40

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la formulation mathématique d'écoulement monophasique isotherme avec transport réactif. Un tel écoulement est modélisé par un système d'EDPs issues du modèle du transport couplées à un système chimique donné par des équations non linéaires qui modélisent les interactions entre les espèces à travers les réactions chimiques. On distingue deux types de réactions chimiques, les réactions à

l'équilibre et les réactions cinétiques. Les réactions à l'équilibre sont modélisées par un système algébrique. Les réactions cinétiques sont données par des EDOs.

Dans le paragraphe 2.2, on présente les différents types de réactions auxquelles participent les espèces mises en jeu. On définit par la suite les inconnues et les paramètres du modèle chimique. Puis on introduit les lois (loi d'action de masse et de conservation des espèces) qui participent à la construction du système chimique. Le système chimique, donné par des équations différentielles ordinaires et/ou algébriques, vient coupler le modèle de transport présenté dans le paragraphe 2.3. Ce modèle est donné par l'équation de continuité, la loi de Darcy et les équations de transport des espèces chimiques. Ces dernières sont décrites par un système d'équations de diffusion-convection-réaction. Le couplage est effectué dans le paragraphe 2.4, avec les principales formulations connues et leurs inconnues correspondantes.

2.2 Modèle de la chimie

Dans ce paragraphe, on présente le modèle géochimique étudié dans le cadre de notre travail [24]. Plusieurs espèces chimiques (atomes, molécules, ions, radicaux), une fois mises en présence se transforment, suite à un apport de quantité d'énergie (chaleur, flamme), ou en présence d'un catalyseur, à travers un processus de réarrangement de matière. Les espèces récupérées sont dites produits tandis que celles qui sont déduites sont les réactifs. La façon de présenter ces phénomènes peut être définie pour N^c espèces participant à N^r réaction comme suit :

$$\sum_{i=1}^{N^c} \tilde{\nu}_{j,i} E^i \rightleftharpoons 0, \quad j = 1, \dots, N^r, \quad (2.2.1)$$

où $\tilde{\nu}_{j,i}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce E^i dans la réaction j . Il caractérise le degré de participation d'une espèce dans une réaction. Il est négatif dans le cas d'une déduction et positif pour le cas d'une production.

2.2.1 Réactions homogènes et hétérogènes

On peut classer les réactions chimiques selon les espèces qui participent à celles-ci. Une réaction où toutes les espèces participantes appartiennent à la même phase est dite homogène, hétérogène sinon.

Plus généralement les réactions homogènes correspondent aux modèles d'écoulements souterrains avec des réactions faites en phase aqueuse (l'eau). L'eau intervient de façon essentielle, tandis que la matrice rocheuse et les minéraux n'interviennent pas.

Une classification des réactions hétérogènes faite par [106] classe celles-ci en réactions surfaciques et réactions de précipitation. Les réactions surfaciques sont les réactions où les espèces chimiques dissoutes interagissent avec la surface de la matrice rocheuse par des processus de sorption. Les réactions de précipitation représentent les phénomènes de dissolution des minéraux dans l'eau, des minéraux qui peuvent exister sous forme solide ou dissoute. Ce type de réaction ne se produit que si un seuil dit *seuil de solubilité* est atteint.

2.2.2 Réactions à l'équilibre et réactions cinétiques

Une deuxième classification tient compte de la vitesse des réactions. Cette vitesse est caractérisée par un taux de réaction $r = (r_1, \dots, r_{N_r})^T$. On distingue alors deux familles de réactions :

- Les réactions à l'équilibre : la vitesse de la réaction chimique est nettement supérieure à l'échelle du temps considérée pour le transport. Le taux de réaction est relativement très rapide et donc indéterminé.
- Les réactions cinétiques : la vitesse est assez lente comparée à l'échelle du temps considérée pour le transport. Le taux de réaction pour chaque réaction cinétique est donné comme fonction des concentrations des espèces mises en jeu.

Dans la suite on distingue les coefficients de la matrice stœchiométrique pour les réactions à l'équilibre $\tilde{\nu}^e$ et les coefficients de la matrice stœchiométrique pour les réactions cinétique $\tilde{\nu}^k$. Il est possible de classer les réactions de manière à avoir :

$$\tilde{\nu} = \begin{pmatrix} \tilde{\nu}^e \\ \tilde{\nu}^k \end{pmatrix}. \quad (2.2.2)$$

Dans la suite, on note N^e (respectivement N^k) le nombre de réactions à l'équilibre (respectivement cinétiques).

2.2.3 Concentration, activité, molalité

Une espèce chimique E^i est caractérisée par un certain nombre de grandeurs. On s'intéresse dans ce paragraphe aux grandeurs qui vont jouer le rôle d'inconnues et de paramètres du modèle chimique pour un écoulement monophasique avec transport réactif. On introduit les notions de concentration, molalité et activité.

Concentration :

La concentration molaire [$mol.m^{-3}$] de l'espèce E^i est donnée comme le rapport du nombre de moles de l'espèce E^i [mol] sur le volume de la solution [m^3]. La concentration est dite aussi molarité. Elle est exprimée par [66] :

$$c^i = x^i \frac{\rho_{mass}}{\sum_{k=1}^{N^c} x^k M^k}. \quad (2.2.3)$$

ou encore :

$$c^i = x^i \rho_{mol}, \quad \text{où} \quad \rho_{mol} = \frac{\rho_{mass}}{\sum_{k=1}^{N^c} x^k M^k}, \quad (2.2.4)$$

avec :

- ρ_{mass} est la densité massique de la solution [$kg.m^{-3}$],
- ρ_{mol} est la densité molaire de la solution [$mol.m^{-3}$],
- M^i est la masse molaire de l'espèce E^i [$kg.mol^{-1}$],
- x^i est la fraction molaire de l'espèce E^i [—].

La fraction molaire est définie comme étant le rapport du nombre de moles de l'espèce E^i sur le nombre total de moles dans la solution. Il est aussi possible de l'écrire en fonction de la fraction massique :

$$c^i = X^i \frac{\rho}{M^i}, \quad (2.2.5)$$

où X^i la fraction massique est donnée par :

$$X^i = x^i \frac{M^i}{\sum_{k=1}^{N^c} x^k M^k}. \quad (2.2.6)$$

La concentration est considérée comme la principale inconnue du système du transport réactif. Elle est donnée comme variable de l'espace et du temps $c^i(x, t)$.

Molalité :

La molalité [$mol.kg^{-1}$] est définie comme étant le rapport de la fraction molaire de l'espèce E^i [mol] sur la masse molaire moyenne de la phase [kg] :

$$m^i = \frac{x^i}{\sum_{k=1}^{N^c} x^k M^k}. \quad (2.2.7)$$

Activité :

Dans une solution, toute espèce chimique (ions, molécules ...) va interagir avec ses voisins ainsi qu'avec le solvant. La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître assez différente de la concentration dans la solution. On exprime cet écart du cas idéal (c'est à dire le cas où l'espèce ne subit aucune interaction) par la notion d'activité. Elle est dite aussi concentration active de l'espèce et dépend du type de cette dernière. Elle est donnée comme suit :

$$a^i = \gamma^i \frac{m^i}{m_0}, \quad (2.2.8)$$

où :

- γ^i est le coefficient d'activité [-],
- m_0 est la molalité de référence qui est égale à 1 [$mol.kg^{-1}$] pour l'eau.

Pour les concentrations faibles, le coefficient d'activité est égal à 1. Pour des concentrations plus élevées, γ^i est approché par plusieurs modèles dans la littérature, notamment la loi Debye-Hückel, l'équation de *Davies* ou le modèle *B-dot* (voir par exemple [24]). On donne l'exemple de la loi de Debye-Hückel :

$$\log(\gamma^i) = -\frac{Az^i\sqrt{I}}{1+A_0^i B\sqrt{I}}, \quad (2.2.9)$$

où :

- z^i est la charge électrique,
- A, B sont des coefficients qui dépendent de la température,

- A_0^i est la taille de l'ion,
- I est la force ionique définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m^i z^i{}^2. \quad (2.2.10)$$

L'activité diffère selon le type d'espèce considéré : mobile (m), fixé (s) ou précipité (π).

Activité d'une espèce fixée

Le calcul de l'activité pour une espèce fixée n'est pas donné par un modèle uniforme. Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature (cf. [24]). Elle peut être exprimée sous la forme d'une fraction molaire ou une fraction équivalente [16, 45]. Elle peut aussi être donnée par le nombre de mole de l'espèce par litre [45, 49]. On cite aussi [83], où un modèle d'activité est donné pour les césium.

Activité d'une espèce précipitée

L'activité d'une espèce précipitée est toujours égale à 1.

Activité de l'eau

L'activité de l'eau est approchée par la loi de Raoult :

$$a^{H_2O} = 1 - 0.017 \sum_{i=1}^{N^m} \frac{n^i}{M_w}, \quad (2.2.11)$$

où M_w est la masse du solvant, n^i est la quantité de matière de l'espèce i et N^m est le nombre d'espèces mobiles dans le système.

Activité d'une espèce gazeuse

L'activité est remplacée pour un gaz par la fugacité. La fugacité est une fonction de la pression partielle P^i du gaz E^i :

$$f_u^i = \gamma^i \frac{P^i}{P_0}, \quad (2.2.12)$$

où :

- γ^i est le coefficient de fugacité [—],
- P_0^i est la pression de référence qui est égale à [$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$].

Tout comme l'activité, pour des pressions faibles le coefficient de fugacité est égal à 1. Sinon, il existe d'autres modèles. On peut citer par exemple le modèle de Peng-Robinson [104].

2.2.4 Espèces primaires et espèce secondaires

On considère un système de N^r réactions chimiques entre N^c espèces chimiques tel que $N^r \leq N^c$. Après substitutions et reformulations, on suppose que chaque réaction peut s'écrire sous une forme donnant un seul produit distinct par réaction. Il est donc possible d'écrire la matrice stœchiométrique $\tilde{\nu}$ qui est de rang maximal de N^r sous la forme $[-I_{N^r} \quad \nu]$, où I_{N^r} est la matrice identité de taille N^r . Le système chimique s'écrit alors sous la forme :

$$E^j \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N^c - N^r} \nu_{j,i} E^i, \quad j = 1, \dots, N^r, \quad (2.2.13)$$

où encore sous forme matricielle :

$$\tilde{\nu} E \rightleftharpoons 0 \leftrightarrow E^{\bar{I}} \rightleftharpoons \nu^T E^I, \quad \text{avec } \tilde{\nu} = (-I_{N^r} \quad \nu), \quad (2.2.14)$$

avec E qui dénote l'ensemble des espèces chimiques. Les espèces dénotées comme produits (à gauche) sont dites des espèces secondaires $E^{\bar{I}}$. Elles sont utilisées comme variables intermédiaires dans le système à résoudre. Les espèces à droite sont dites espèces primaires E^I . Ainsi l'équation (2.2.13) exprime la formation des espèces secondaires $E^{\bar{I}}$ à partir des espèces primaires E^I . Cette approche permet de réduire la taille du système chimique à résoudre. On caractérise aussi les espèces en fonction du type de phase auxquelles elle appartiennent. Les espèces sont dites mobiles si elles appartiennent à une phase mobile (m), fixées (s) si elles appartiennent à la phase immobile et précipitées (π) pour les minéraux. Une représentation synthétique du système chimique est donnée dans (2.2.15)

$$\left(\begin{array}{ccc} \underbrace{\tilde{\nu}} & & \\ -I_{N^r} & \underbrace{\begin{matrix} \nu^{\bar{m},m} & 0 \\ \nu^{\bar{s},m} & \nu^{\bar{s},s} \\ \nu^{\pi,m} & 0 \end{matrix}} & \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} E^{\bar{m}} \\ E^{\bar{s}} \\ E^{\pi} \\ E^m \\ E^s \end{array} \right) \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} E^{\bar{I}} \\ \\ \\ E^I \end{array} \rightleftharpoons 0, \quad (2.2.15)$$

où :

- $E^{\bar{m}}$ sous ensemble des espèces secondaires mobiles de cardinal $\text{card}(E^{\bar{m}}) = N^{\bar{m}}$,
- $E^{\bar{s}}$ sous ensemble des espèces secondaires fixées de cardinal $\text{card}(E^{\bar{s}}) = N^{\bar{s}}$,
- E^{π} sous ensemble des espèces précipitées de cardinal $\text{card}(E^{\pi}) = N^{\pi}$,
- E^m sous ensemble des espèces primaires mobiles de cardinal $\text{card}(E^m) = N^m$,
- E^s sous ensemble des espèces primaires fixées de cardinal $\text{card}(E^s) = N^s$,
- $\nu^{\bar{m},m} \in \mathbb{R}^{N^{\bar{m}} \times N^m}$ bloc de la matrice stœchiométrique entre $E^{\bar{m}}$ et E^m ,
- $\nu^{\bar{m},s} \in \mathbb{R}^{N^{\bar{m}} \times N^s}$ bloc de la matrice stœchiométrique entre $E^{\bar{m}}$ et E^s ,
- $\nu^{\bar{s},s} \in \mathbb{R}^{N^{\bar{s}} \times N^s}$ bloc de la matrice stœchiométrique entre $E^{\bar{s}}$ et E^s ,
- $\nu^{\pi,m} \in \mathbb{R}^{N^{\pi} \times N^m}$ bloc de la matrice stœchiométrique entre E^{π} et E^m .

Il est à noter que les espèces primaires fixées ne prennent pas part aux réactions homogènes qui impliquent seulement les espèces mobiles et que les réactions de précipitation n'impliquent pas les espèces fixées.

2.2.5 Loi d'action de masse

Pour une réaction à l'équilibre, la loi d'action de masse s'écrit :

$$\prod_{i=1}^{N^e} (a^i)^{\tilde{\nu}_{j,i}^e} = K^j, j = 1, \dots, N^e, \quad (2.2.16)$$

où K^j est la constante d'équilibre de la réaction j . L'équation (2.2.16) est valide sous la condition de présence de toutes les espèces chimiques impliquées dans la réaction. Le formalisme de loi d'action de masse n'est valable que pour un certain type de réaction, dont les réactions homogènes. On suppose au cours de ce travail que les réactions surfaciques entrent aussi dans ce formalisme.

L'introduction de la loi d'action de masse dans le système chimique conduit à un système plus complexe et difficile à résoudre. Les différentes relations entre l'activité et la concentration ont été présentées dans le paragraphe 2.2.3. On a aussi vu qu'en présence de concentrations très faibles, le coefficient d'activité était égale à 1 et il était possible d'approcher l'activité par la concentration. Si on prend en compte la distinction entre les espèces primaires et secondaires, il est possible de formuler la relation (2.2.16) sous la forme suivante :

$$\begin{cases} a^{\bar{m},j} = K^{m,j} \prod_{i \in E^m} (a^{m,i})^{\nu_{ji}^{\bar{m},m}}, & j \in E^{\bar{m}} \setminus E^{kin}, \\ a^{\bar{s},j} = K^{s,j} \prod_{i \in E^m} (a^{m,i})^{\nu_{ji}^{\bar{m},s}} \prod_{i \in E^s} (a^{s,i})^{\nu_{ji}^{\bar{s},s}}, & j \in E^{\bar{s}} \setminus E^{kin}, \end{cases} \quad (2.2.17)$$

où $K^{m,j}$ est la constante de l'équilibre pour les réactions entre espèces aqueuses et $K^{s,j}$ est la constante de l'équilibre pour les réactions de sorption. E^{kin} dénote l'ensemble des espèces cinétiques. $a^{\bar{m}}$ et $a^{\bar{s}}$ sont les activités des espèces secondaires mobiles et fixées données par la loi d'action de masse par l'intermédiaire des activités des espèces primaires mobiles et fixées a^m, a^s .

2.2.6 Réactions de précipitation à l'équilibre

Pour la loi d'action de masse pour les réactions de précipitation à l'équilibre, on distingue deux cas : le premier cas correspond à la présence des minéraux. Dans ce cas le fluide est saturé. Dans le cas où le fluide est sous saturé, le minéral est alors complètement dissous.

Dans le cas où le fluide est saturé et le minéral est présent, on a :

$$\begin{cases} 0 = \left(1 - K^{\pi,j} \prod_{i=1}^{N^m} (c^{m,i})^{\nu_{ji}^{\pi,m}} \right) \text{ et} \\ 0 < c^{\pi,j}, \end{cases} \quad j \in E^{\pi} \setminus E^{kin}. \quad (2.2.18)$$

Dans le cas où le fluide est sous-saturé et le minéral est entièrement dissous, on a :

$$\begin{cases} 0 < \left(1 - K^{\pi,j} \prod_{i=1}^{N^m} (c^{m,i})^{\nu_{ji}^{\pi,m}} \right) \text{ et} \\ 0 = c^{\pi,j}, \end{cases} \quad j \in E^{\pi} \setminus E^{kin}. \quad (2.2.19)$$

Si on regroupe les deux formules on obtient :

$$\begin{cases} 0 = \left(1 - K^{\pi,j} \prod_{i=1}^{N^m} (c^{m,i})^{\nu_{ji}^{\pi,m}}\right) & \text{et } 0 < c^{\pi,j}, \quad j \in E^{\pi} \setminus E^{kin}, \\ 0 < \left(1 - K^{\pi,j} \prod_{i=1}^{N^m} (c^{m,i})^{\nu_{ji}^{\pi,m}}\right) & \text{et } 0 = c^{\pi,j}, \quad j \in E^{\pi} \setminus E^{kin}. \end{cases} \quad (2.2.20)$$

Il est possible de reformuler les expressions de (2.2.20) en un nouveau système :

$$\begin{cases} 0 = \left(1 - K^{\pi,j} \prod_{i=1}^{N^m} (c^{m,i})^{\nu_{ji}^{\pi,m}}\right) \times c^{\pi,j}, & j \in E^{\pi} \setminus E^{kin}, \\ \text{avec} \\ 0 \leq \left(1 - K^{\pi,j} \prod_{i=1}^{N^m} (c^{m,i})^{\nu_{ji}^{\pi,m}}\right) & \text{et } 0 \leq c^{\pi,j}, \quad j \in E^{\pi} \setminus E^{kin}. \end{cases} \quad (2.2.21)$$

On élimine les inégalités de la formule (2.2.21) en introduisant une fonction dite fonction de complémentarité qui vérifie :

$$\varphi(a, b) = 0 \iff a \geq 0 \quad \text{et} \quad b \geq 0. \quad (2.2.22)$$

Plusieurs propositions sont faites dans la littérature pour ce type de fonctions. On peut utiliser par exemple :

- la fonction minimum $\varphi_{min}(a, b) = \min(a, b)$ [75],
- la fonction de Fischer-Burmeister $\varphi_{FB}(a, b) = \sqrt{a^2 + b^2} - a - b$ [56].

Donc on peut remplacer l'expression (2.2.21) par l'une des formules précédentes :

$$\varphi(\Pi^j(c^m), c^{\pi,j}) = 0, \quad \text{où} \quad \Pi^j(c^m) = \left(1 - K^{\pi,j} \prod_{i=1}^{N^m} (c^{m,i})^{\nu_{ji}^{\pi,m}}\right). \quad (2.2.23)$$

2.2.7 Calcul du taux de réaction pour les réactions cinétiques

Il n'y a pas de formalisme donné pour le calcul du taux des réactions à l'équilibre, tandis que pour les réactions cinétiques il est donné en fonction des concentrations par l'intermédiaire des activités chimiques des espèces impliquées dans la réaction cinétique [82]. Le taux de réaction d'une réaction cinétique de type homogène est donné par :

$$r_{kin}^j(c) = k^f \prod_{i/\nu_{j,i} > 0} (a^i)^{\nu_{j,i}} - k^b \prod_{i/\nu_{j,i} < 0} (a^i)^{\nu_{j,i}}, \quad (2.2.24)$$

où k^f , k^b sont respectivement les constantes de réaction avant et arrière. Le taux de réaction pour les réactions cinétiques de type précipitation-dissolution est donné par (cf. [53]) :

$$r_{kin}^j(c) = K_s^j A_s^j \left(1 - K^j \prod_{i \in E^I} (a^i)^{\nu_{j,i}}\right), \quad j \in E^{kin}, \quad (2.2.25)$$

où K_s^j et A_s^j sont respectivement la constante du taux de réaction [$mol.m^{-2}.s^{-1}$] et la surface réactive [$m^2.m^{-3}$] de l'espèce cinétique j .

2.2.8 Conservation des espèces chimiques

Pour chaque espèce primaire il est possible d'établir une autre loi qui est la loi de conservation des espèces. En effet, si on considère un système fermé (sans échange de matière avec le domaine extérieur) et que toutes les réactions sont des réactions à l'équilibre, on peut alors postuler que la quantité totale de l'espèce E^i dans le système est invariante. Ceci peut s'exprimer en fonction d'une concentration totale T^i . Deux scénarios sont possibles, soit cette quantité est présente sous forme d'espèce primaire considérée, soit sous la forme d'une des espèces secondaires qui jouent un rôle intermédiaire, d'où la modélisation en concentration totale donnée comme suit :

$$T^i = c^i + \sum_{j \in E^I} \nu_{i,j}^T c^j, \quad i \in E^I. \quad (2.2.26)$$

En présence de réactions cinétiques, même dans un système fermé, seule la quantité issue des contributions de la matrice stœchiométrique à l'équilibre est constante.

$$T^i = c^i + \sum_{j \in E^I} \nu_{i,j}^e c^j, \quad i \in E^I. \quad (2.2.27)$$

2.2.9 Tableau de Morel

Une représentation synthétique de la loi d'action de masse ainsi que de la conservation des espèces est possible via le tableau de *Morel* [94] (cf. tableau (2.1)). En effet à gauche figurent les espèces secondaires, en haut les espèces primaires, en bas les concentrations totales et à droite les constantes des réactions avec le lien qui est fait par les coefficients de la matrice stœchiométrique.

Il est donc possible de lire la loi d'action de masse pour chaque espèce secondaire sur une ligne du tableau, et lire la loi de conservation de l'espèce pour une espèce primaire sur une colonne.

T^m , T^s (respectivement K^m et K^s) sont les vecteurs des concentrations totales (respectivement les constantes de réactions) pour les espèces primaires mobiles et fixées. La loi qui régit les réactions cinétiques est donnée par un formalisme différent des lois d'action de masse (2.2.17).

2.2.10 Système chimique

Si on écrit les concentrations totales pour les espèces primaires mobiles T^m et fixées T^s , $T = \begin{pmatrix} T^m \\ T^s \end{pmatrix}$, sous la forme donnée par (2.2.26) en tenant compte du type des espèces chimiques on a :

$$\begin{cases} T^m &= \underbrace{c^m + \nu^{\bar{m},mT} c^{\bar{m}}}_{C^m} + \underbrace{\nu^{\bar{s},mT} c^{\bar{s}} + \nu^{\pi,mT} c^{\pi}}_{F^m}, \\ T^s &= \underbrace{\quad}_{C^s=0} + \underbrace{c^s + \nu^{\bar{s},mT} c^{\bar{s}}}_{F^s}. \end{cases} \quad (2.2.28)$$

Espèces primaires \ Espèces secondaires	$(c^m)^T$	$(c^s)^T$	Constante de réaction
$c^{\bar{m}}$	$\nu^{\bar{m},m}$	0	K^m
$c^{\bar{s}}$	$\nu^{\bar{s},m}$	$\nu^{\bar{s},s}$	K^s
c^π	$\nu^{\pi,m}$	0	K^π
Concentration totale	$(T^m)^T$	$(T^s)^T$	

Tableau 2.1 – Tableau de Morel [94].

ou encore :

$$T = \begin{pmatrix} T^m \\ T^s \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} C^m \\ C^s \end{pmatrix}}_C + \underbrace{\begin{pmatrix} F^m \\ F^s \end{pmatrix}}_F, \quad (2.2.29)$$

où C^m et C^s sont les contributions des concentrations mobiles respectivement dans les concentrations totales mobiles et fixées, F^m et F^s sont les contributions des concentrations fixées respectivement dans les concentrations totales mobiles et fixées. En utilisant la loi d'action de masse (2.2.17), on peut formuler les concentrations des espèces secondaires comme fonction des espèces primaires. $c^{\bar{m}} = \mathbf{c}^{\bar{m}}(c^m)$ et $c^{\bar{s}} = \mathbf{c}^{\bar{s}}(c^m, c^s)$. Ainsi la relation (2.2.28) peut s'écrire comme :

$$\begin{cases} T^m = \mathcal{F}^m(c^m, c^s, c^\pi) = c^m + \nu^{\bar{m},mT} \mathbf{c}^{\bar{m}}(c^m) + \nu^{\bar{s},mT} \mathbf{c}^{\bar{s}}(c^m, c^s) + \nu^{\pi,mT} c^\pi, \\ T^s = \mathcal{F}^s(c^m, c^s) = c^s + \nu^{\bar{s},mT} \mathbf{c}^{\bar{s}}(c^m, c^s), \end{cases} \quad (2.2.30)$$

où encore, on peut écrire :

$$\begin{cases} C^m = \mathcal{C}^m(c^m, c^s, c^\pi) = c^m + \nu^{\bar{m},mT} \mathbf{c}^{\bar{m}}(c^m), \\ F^m = \mathcal{F}^m(c^m, c^s, c^\pi) = \nu^{\bar{s},mT} \mathbf{c}^{\bar{s}}(c^m, c^s) + \nu^{\pi,mT} c^\pi, \\ T^s = F^s = \mathcal{F}^s(c^m, c^s) = c^s + \nu^{\bar{s},mT} \mathbf{c}^{\bar{s}}(c^m, c^s), \end{cases} \quad (2.2.31)$$

Si on adopte comme fonction de complémentarité (2.2.22), la fonction minimum :

$$\varphi_{\min}(\Pi^j(c^m), c^{\pi,j}) = \min(\Pi^j(c^m), c^{\pi,j}), \quad j \in E^\pi,$$

ou la fonction :

$$\varphi_{FB}(\Pi^j(c^m), c^{\pi,j}) = \sqrt{\Pi^j(c^m)^2 + c^{\pi,j2}} - \Pi^j(c^m) - c^{\pi,j}, \quad j \in E^\pi.$$

Alors le système chimique peut s'écrire sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} T^m - \mathcal{F}^m(c^m, c^s, c^\pi) = 0, \\ T^s - \mathcal{F}^s(c^m, c^s) = 0, \\ \varphi_{\min}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \quad \text{ou} \quad \varphi_{FB}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \\ c^m \geq 0, \quad c^s \geq 0, \quad c^\pi \geq 0, \quad \Pi^j(c^m) \geq 0. \end{array} \right. \quad (2.2.32)$$

Il est possible de donner une formulation en logarithme népérien. Ceci permet de respecter les contraintes de non négativité des concentrations.

$$\left\{ \begin{array}{l} T^m - \mathcal{F}^m(lc^m, lc^s, c^\pi) = 0, \\ T^s - \mathcal{F}^s(lc^m, lc^s) = 0, \\ \varphi_{\min}(\Pi(lc^m), c^\pi) = 0 \quad \text{ou} \quad \varphi_{FB}(\Pi(lc^m), c^\pi) = 0, \\ c^\pi \geq 0, \quad \Pi(lc^m) \geq 0, \end{array} \right. \quad (2.2.33)$$

où lc^m et lc^s sont les logarithmes népériens des concentrations des espèces primaires mobiles et fixées.

Le modèle géochimique présenté dans ce paragraphe est couplé par la suite au modèle de transport présenté dans le paragraphe suivant.

2.3 Modèle de transport

Dans ce paragraphe, on présente le modèle de transport pour un modèle d'écoulement monophasique en milieu poreux avec transport réactif. Ce dernier est gouverné par l'équation de continuité, la loi de Darcy et l'équation de transport de chaque espèce chimique. Ce système d'EDPs est couplé au système chimique présenté précédemment dans le paragraphe 2.2 via les taux de réactions. Le système chimique vient fermer le système d'équations qui sont données par le modèle de transport.

2.3.1 Équation de continuité

L'équation de continuité pour un écoulement monophasique en milieu poreux est donnée par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{q} = -\frac{\mathbb{K}}{\mu} (\nabla P - \rho_{mass} \vec{g}), \\ \phi \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{q}) = f, \end{array} \right. \quad (2.3.1)$$

où :

- \vec{q} la vitesse de l'écoulement [$m.s^{-1}$], donnée par la loi de Darcy,
- \mathbb{K} la perméabilité du domaine [m^2],
- μ la viscosité du fluide [$Pa.s$],

- P la pression [Pa],
- ρ_{mass} la densité massique [$kg.m^{-3}$],
- \vec{g} le vecteur accélération de la pesanteur [$m.s^{-2}$],
- ϕ la porosité [$-$],
- f le terme source [$kg.m^{-3}.s^{-1}$].

2.3.2 Équation de transport d'une espèce chimique

Le transport des espèces chimiques est donné par un système d'EDPs. Pour les espèces mobiles, elle sont données par :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi c^{m,i}) + \text{div}(\vec{q} c^{m,i} - D \nabla c^{m,i}) = f^i + R^i, \quad i \in E^m \cup E^{\bar{m}}. \quad (2.3.2)$$

Le deuxième terme du coté gauche représente l'opérateur de transport qui est donné comme combinaison des opérateurs d'advection et de diffusion :

$$L(c^i) = \mathcal{L}_{adv}(c^i) + \mathcal{L}_{disp}(c^i), \quad i \in E^m \cup E^{\bar{m}}. \quad (2.3.3)$$

où

$$\mathcal{L}_{adv}(c^i) = \text{div}(\vec{q} c^{m,i}) \quad \text{et} \quad \mathcal{L}_{disp}(c^i) = \text{div}(-D \nabla c^{m,i}). \quad (2.3.4)$$

D est le tenseur de diffusion-dispersion de l'espèce i , donné en dimension 3 par (cf. [34]) :

$$D(\vec{q}) = \Phi \tau d_m I + |\vec{q}| (d_l E(\vec{q}) + d_t (I - E(\vec{q}))), \quad i \in E^m \cup E^{\bar{m}}. \quad (2.3.5)$$

avec :

- τ la tortuosité [$-$],
- I est la matrice identité d'ordre 3,
- d_m le coefficient de la diffusion moléculaire [$m^2.s^{-1}$],
- d_l le coefficient de la dispersion "longitudinal" [m],
- d_t le coefficient de la dispersion "transverse" [m],
- $E_{ij}(\vec{q}) = \frac{q_i q_j}{|\vec{q}|^2}$, $1 \leq i, j \leq 3$,
- $|\vec{q}|$ la norme euclidienne de $\vec{q} = (q_1, q_2, q_3)^T$.

Pour une espèce immobile ou précipitée, l'opérateur de transport est nul. L'équation de transport est donnée par les EDOs suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t}(c^{s,i}) = f^i + R^i, \quad i \in E^s \cup E^{\bar{s}}. \quad (2.3.6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(c^{\pi,i}) = f^i + R^i, \quad i \in E^{\pi}. \quad (2.3.7)$$

Le terme $f^i = f^i(x, t)$ correspond au terme source extérieur non dû aux réactions chimiques [$mol.m^{-3}.s^{-1}$]. Le terme $R^i = R^i(x, t)$ [$mol.m^{-3}.s^{-1}$] correspond au terme de réaction de l'espèce E^i . Il est décrit en combinant les taux des réactions auxquelles participe l'espèce E^i :

$$R^i = \sum_{j=1}^{N^e} \tilde{\gamma}_{j,i}^e r_e^j + \sum_{j=1}^{N^{kin}} \tilde{\gamma}_{j,i}^{kin} r_{kin}^j \quad (2.3.8)$$

où r_e (respectivement r_{kin}) sont les taux des réactions à l'équilibre (respectivement des réactions cinétiques). Le calcul des termes de réactions cinétiques a été explicité dans le paragraphe 2.2.7. Le taux de réaction à l'équilibre demeure inconnu. Et donc en vue d'une résolution, il est nécessaire de les éliminer des équations de transport. Pour cela on recourt à une combinaison linéaire des équations de transport de façon à éliminer les taux de réactions associés aux réactions d'équilibre [45, 109].

Tout d'abord, on ordonne les réactions de manière à placer les réactions à l'équilibre puis les réactions cinétiques. On réécrit donc la matrice stœchiométrique et le vecteur des taux de réactions sous la forme :

$$\tilde{\nu} = \begin{pmatrix} \tilde{\nu}^e \\ \tilde{\nu}^k \end{pmatrix}, \quad r = \begin{pmatrix} r_e \\ r_{kin} \end{pmatrix}. \quad (2.3.9)$$

Le vecteur de taux de réactions s'écrit donc sous la forme :

$$R = \left((\tilde{\nu}^e)^T, (\tilde{\nu}^k)^T \right) \begin{pmatrix} r_e \\ r_{kin} \end{pmatrix}. \quad (2.3.10)$$

On définit les matrices de masse suivantes :

$$M^m = (M^m)_{i,j} = \begin{cases} \delta_{i,j} & \text{si } i \in E^m \cup E^{\bar{m}} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad (2.3.11)$$

$$M^s = (M^s)_{i,j} = \begin{cases} \delta_{i,j} & \text{si } i \in E^s \cup E^{\bar{s}} \cup E^\pi \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad (2.3.12)$$

où $i, j \in \{1, \dots, N^c\}$. On définit aussi les vecteurs suivants :

$$L = (L)_{i=1, \dots, N^c}, \quad \tilde{f} = (f^i)_{i=1, \dots, N^c}. \quad (2.3.13)$$

On suppose que la structure du domaine est invariante dans le temps : $\phi = \phi(x)$. Il est donc possible d'écrire le système d'équations de transport sous forme matricielle :

$$(\phi M^m + M^s) \frac{\partial c}{\partial t} + L(M^m c) = \left((\tilde{\nu}^e)^T, (\tilde{\nu}^k)^T \right) \begin{pmatrix} r_e \\ r_{kin} \end{pmatrix} + \tilde{f}, \quad (2.3.14)$$

$$\text{où } c = \begin{pmatrix} c^m \\ c^s \end{pmatrix}.$$

Les taux de réactions à l'équilibre r_e sont inconnus. On applique une transformation du système matriciel (2.3.14) en vue de les éliminer. Comme vu dans le paragraphe 2.2.4, il est possible de réécrire la matrice $\tilde{\nu}^e \in \mathbb{R}^{N^e, N^c}$ (qui est de rang maximal N^e) sous la forme :

$$\tilde{\nu}^e = (-I_{N^e} \quad \nu^e), \quad \text{où } \nu^e \in \mathbb{R}^{N^e, N^c - N^e}. \quad (2.3.15)$$

Plus généralement, on fait une transformation linéaire du système par l'intermédiaire d'une matrice adéquate. Pour cela on multiplie la matrice :

$$(\tilde{\nu}^e)^T = \begin{pmatrix} -I_{N^e} \\ (\nu^e)^T \end{pmatrix} \quad (2.3.16)$$

par la matrice $U \in \mathbb{R}^{N^c - N^e, N^c}$ de la forme :

$$U = \left((\nu^e)^T \quad I_{N^c - N^e} \right). \quad (2.3.17)$$

On vérifie facilement que $U \cdot (\tilde{\nu}^e)^T = 0$. Donc en multipliant le système (2.3.14) par U , on obtient le système d'équations suivant :

$$\phi \frac{\partial(UM^m c)}{\partial t} + \frac{\partial(UM^s c)}{\partial t} + L(UM^m c) = U(\tilde{\nu}^k)^T r_{kin} + U\tilde{f}. \quad (2.3.18)$$

On peut démontrer que :

$$UM^m c = \begin{pmatrix} C^m \\ C^s = 0 \end{pmatrix}, UM^s c = \begin{pmatrix} F^m \\ F^s \end{pmatrix} \text{ et } U c = T. \quad (2.3.19)$$

En tenant compte de l'équation (2.3.14), le système s'écrit :

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C^m \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} F^m \\ F^s \end{pmatrix} + L \begin{pmatrix} C^m \\ 0 \end{pmatrix} = U(\tilde{\nu}^k)^T r_{kin} + U\tilde{f}. \quad (2.3.20)$$

2.4 Couplage transport-chimie

Dans ce paragraphe, on présente le modèle complet de la chimie et le transport couplés pour un écoulement monophasique avec du transport réactif. On additionne le modèle chimique du paragraphe 2.2 au modèle du transport (2.3.20). On obtient alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C^m \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} F^m \\ F^s \end{pmatrix} + L \begin{pmatrix} C^m \\ 0 \end{pmatrix} = U(\tilde{\nu}^k)^T r_{kin} + U\tilde{f}, \\ T^m = C^m + F^m, \\ T^s = F^s, \\ T^m - \mathcal{G}^m(c^m, c^s, c^\pi) = 0, \\ T^s - \mathcal{G}^s(c^m, c^s) = 0, \\ \varphi_{min}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \quad \text{ou} \quad \varphi_{FB}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \\ c^m \geq 0, \quad c^s \geq 0, \quad c^\pi \geq 0, \quad \Pi^j(c^m) \geq 0. \end{array} \right. \quad (2.4.1)$$

Le système est bien posé. Des conditions aux limites et des conditions initiales sont ajoutées au système d'équations selon le problème. Le choix des inconnues est un point essentiel dans la résolution du système. La formulation (2.4.1) a permis d'éliminer les taux de réaction à l'équilibre. Les concentrations totales ont été introduites comme inconnues dans l'équation du transport. Les inconnues du système chimique sont les logarithmes népériens des concentrations mobiles et fixées, en plus des concentrations des espèces précipitées. Cela dit d'autres formulations sont utilisées, dont celles qui n'utilisent pas les concentrations totales ni la distinction des espèces primaires et secondaires (cf. [68]). On énonce ci dessous trois formulations basées sur les concentrations totales [14, 73, 109].

Dans la formulation TC , les inconnues sont T^m , T^s et C^m . T^m et T^s sont les variables principales de l'équation du transport. C^m est la variable transportée. Le système est

fermé par un système d'équations $C^m - \mathcal{C}^m(c^m) = 0$ pour exprimer C^m .

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C^m \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} T^m - C^m \\ T^s \end{pmatrix} + L \begin{pmatrix} C^m \\ 0 \end{pmatrix} = U(\tilde{\nu}^k)^T r_{kin} + U\tilde{f}, \\ T^m - \mathcal{T}^m(c^m, c^s, c^\pi) = 0, \\ T^s - \mathcal{T}^s(c^m, c^s) = 0, \\ C^m - \mathcal{C}^m(c^m) = 0, \\ \varphi_{min}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \quad \text{ou} \quad \varphi_{FB}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \\ c^m \geq 0, \quad c^s \geq 0, \quad c^\pi \geq 0, \quad \Pi^j(c^m) \geq 0. \end{array} \right. \quad (2.4.2)$$

Dans la formulation CC , les inconnues sont C^m , F^m et F^s :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C^m \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} F^m \\ F^s \end{pmatrix} + L \begin{pmatrix} C^m \\ 0 \end{pmatrix} = U(\tilde{\nu}^k)^T r_{kin} + U\tilde{f}, \\ C^m - \mathcal{C}^m(c^m) = 0, \\ F^m - \mathcal{F}^m(c^m, c^s, c^\pi) = 0, \\ F^s - \mathcal{F}^s(c^m, c^s) = 0, \\ \varphi_{min}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \quad \text{ou} \quad \varphi_{FB}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \\ c^m \geq 0, \quad c^s \geq 0, \quad c^\pi \geq 0, \quad \Pi^j(c^m) \geq 0. \end{array} \right. \quad (2.4.3)$$

Dans la formulation TT , les inconnues sont T^m et T^s .

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} T^m - F^m \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} F^m \\ F^s \end{pmatrix} + L \begin{pmatrix} T^m - F^m \\ 0 \end{pmatrix} = U(\tilde{\nu}^k)^T r_{kin} + U\tilde{f}, \\ T^m - \mathcal{T}^m(c^m, c^s, c^\pi) = 0, \\ T^s - \mathcal{T}^s(c^m, c^s) = 0, \\ F^m - \mathcal{F}^m(c^m, c^s, c^\pi) = 0, \\ \varphi_{min}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \quad \text{ou} \quad \varphi_{FB}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \\ c^m \geq 0, \quad c^s \geq 0, \quad c^\pi \geq 0, \quad \Pi^j(c^m) \geq 0. \end{array} \right. \quad (2.4.4)$$

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a introduit les modèles de la chimie et du transport pour un écoulement monophasique avec du transport réactif en milieu poreux. Puis on a effectué le couplage des deux modèles. Le modèle de la chimie décrit les réactions chimiques qui se divisent entre des réactions à l'équilibre et des réactions cinétiques. Les réactions sont aussi classifiées par le type des espèces participantes. Les réactions homogènes sont les réactions en phase aqueuse avec des espèces mobiles (aqueuses). Les réactions surfaciques sont les réactions de sorption avec des espèces fixées non minérales et des espèces mobiles. Les réactions de précipitation sont les réaction de dissolution des minéraux (espèces précipitées) dans la phase aqueuse (espèces mobiles). On a classifié les espèces chimiques en espèces primaires et en espèces secondaires. Par l'intermédiaire de la loi d'action de masse, les espèces secondaires sont utilisées comme variables intermédiaires. Les principales inconnues du système chimique sont alors les concentrations des espèces primaires. On introduit aussi les concentrations totales. Ces dernières sont constantes dans le cas où toutes les réactions sont à l'équilibre. Elles expriment la loi de conservation des espèces chimiques. Le tableau de *Morel* est une illustration complète du modèle chimique. Le modèle du transport est donné par l'équation de continuité et l'équation de transport de chaque espèce chimique. Pour les termes réactifs des équations de transport, il est nécessaire d'éliminer les taux de réaction pour les réactions à équilibre, qui sont indéfinis. Une transformation linéaire des équations est effectuée sous réserve d'avoir le même tenseur de diffusion pour toutes les espèces chimiques. Les concentrations totales résultent de cette transformation comme inconnues de l'équation du transport. Le modèle du transport est couplé au modèle de la chimie, qui est donné lui aussi en concentrations totales. Les concentrations totales sont divisées en partie mobile et partie fixée. Cette donnée permet d'introduire trois formulations pour le couplage transport-chimie, les formulations *TC*, *CC* et *TT*. Les trois formulations se distinguent par le choix des inconnues et le nombre d'inconnues pour chacune des formulations. Dans les trois formulations, le système couplant la chimie au transport est caractérisé par un fort couplage entre les équations et une forte non linéarité. Un système chimique peut contenir des réactions cinétiques et des réactions à l'équilibre. Ainsi, les EDPs du transport sont couplées à un système algébrique en plus d'EDOs avec des termes de réactions non linéaires. On rappelle que la résolution numérique d'un tel système peut être réalisée par un découplage de la chimie et du transport, ou alors par un couplage totalement implicite. On distingue alors l'approche séquentielle et l'approche totalement couplée. Pour l'approche séquentielle, les deux sous problèmes de la chimie et le transport sont découplés et résolus séparément à chaque itération en temps. On distingue alors deux types d'approches séquentielles. Dans, l'approche séquentielle non itérative (SNIA), les solutions obtenues pour les inconnues du système chimique à l'itération en temps précédente sont utilisées dans la résolution du système de transport dont les solutions sont substituées dans le système chimique. Une deuxième approche consiste à répéter ce processus plusieurs fois à chaque itération en temps jusqu'à aboutir à une convergence avec une certaine tolérance. Cette approche est dite approche séquentielle itérative (SIA). Pour une approche totalement couplée, il est possible de résoudre le système en entier ou de substituer le sous problème de la chimie à l'intérieur du sous problème du transport, on obtient alors une approche de substitution directe

(DSA). Cette dernière est adoptée au chapitre suivant pour la résolution numérique du modèle.

Chapitre 3

SIMULATION NUMÉRIQUE D’UN ÉCOULEMENT MONOPHASIQUE AVEC TRANSPORT RÉACTIF

Sommaire

3.1 Introduction	43
3.2 Formulation DSA du modèle monophasique avec transport réactif . .	44
3.3 Discrétisation et schéma numérique	45
3.4 Implémentation du schéma numérique	48
3.5 Résultats numériques	49
3.5.1 Cas test d’échange d’ions, Ex11 PHREEQC	50
3.5.2 Benchmark MoMaS	52
3.6 Conclusion	66

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, on décrit notre approche de résolution numérique du système d’écoulement monophasique avec transport réactif présenté dans le chapitre 2. Tout d’abord, on recourt à la formulation *CC* (cf. § 2.4.3). On adopte une approche totalement couplée totalement implicite en utilisant une approche de substitution directe DSA [138]. On substitue le sous problème de la chimie à l’intérieur du modèle de transport dans le paragraphe 3.2. Le schéma numérique est présenté dans le paragraphe 3.3. On applique un schéma volumes finis “*Cell-centered*” en espace et un schéma d’Euler implicite en temps. Le système est linéarisé par une méthode de *Newton-Raphson* et une méthode itérative de *Krylov* est utilisée pour la résolution des systèmes linéaires. Le schéma est implémenté dans la plateforme *DuMu^X* [57], qui est une plateforme de simulation numérique d’écoulement et de transport en milieu poreux. Une brève description de la plateforme est donnée dans le paragraphe 3.4.

Suivant la méthodologie citée ci dessus, on développe un module de transport réactif *1pNc-react* (1 phase, N composants, réactif) dans la plateforme *DuMu^X* pour un écoule-

ment monophasique. On valide ce dernier sur un nombre de cas test et de benchmarks. Pour chaque test, on présente le modèle et les résultats numériques obtenus. Dans le paragraphe 3.5.1, on valide notre module sur un cas simplifié d'échange d'ions donné dans la documentation du code PHREEQC [102]. Malgré la relative simplicité du système chimique, ce dernier fait partie des tests standards de validation des codes de transport réactif. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats obtenus par une approche SIA développée dans [127]. Par la suite, on valide notre module sur le benchmark MoMaS [32] dans le paragraphe 3.5.2. Ce benchmark est constitué d'un ensemble de 12 tests avec 3 systèmes chimiques (Easy, Medium, Hard) qui sont progressifs en matière de complexité, deux configurations (1D, 2D) et deux régimes (advectif, diffusif). Le problème chimique du cas test *Easy* est donné par 7 réactions à l'équilibre mais qui représentent déjà un grand challenge de part la raideur des constantes d'équilibre et des coefficients stoechiométriques dans les réactions. Le problème chimique du cas test *Medium* hérite du modèle *Easy* pour y ajouter une réaction cinétique. Enfin, dans le cas test *Hard*, ce dernier hérite du modèle *Medium* et compte en plus deux réactions de précipitation ainsi qu'une réaction de dissociation. Pour chaque problème chimique, deux configurations géométriques sont considérées avec des domaines 1D et 2D. Chaque test est donné dans deux régimes : un régime advectif avec une advection dominante et un régime diffusif avec une diffusion dominante [32].

Nous avons réussi avec succès à réaliser l'ensemble des tests cités ci dessus pour ce benchmark. Une comparaison de nos résultats obtenus avec ceux obtenus par les équipes ayant participé au benchmark est donnée dans le paragraphe 3.5.2.7. Il est à noter que dans la réalisation du benchmark, tous les codes n'ont pas été capables de reproduire, à l'époque, l'intégralité des tests et peu de résultats sont présents dans la littérature pour une comparaison complète, excepté dans la thèse [67]. L'ensemble des résultats obtenus est donné en annexe A et peut être comparée aux résultats obtenus dans [67]. Ces derniers sont présentés à des fins de comparaison pour de futurs travaux dans le cadre du transport réactif.

On note que ce travail a donné lieu à une publication dans le cadre de l'écoulement monophasique réactif [9]. Notre module a été validé sur des tests bi et tridimensionnels pour le stockage du CO₂. Aussi on a procédé à une comparaison de la performance en temps CPU avec l'approche séquentielle SIA développée dans [8]. Cette dernière donne de meilleurs résultats en faveur de l'approche totalement implicite sur un cas test particulier. Par la suite, on a procédé à l'étude de la scalabilité parallèle sur un cas test 3D.

3.2 Formulation DSA du modèle monophasique avec transport réactif

Dans ce paragraphe, on présente l'approche de substitution directe DSA en utilisant une formulation CC introduite à l'équation (2.4.3) :

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C^m \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} F^m \\ F^s \end{pmatrix} + L \begin{pmatrix} C^m \\ 0 \end{pmatrix} = U(\tilde{\nu}^k)^T r_{kin} + U\tilde{f}, \quad (3.2.1)$$

$$\begin{cases} C^m = \mathcal{C}^m(c^m, c^s, c^\pi) = c^m + \nu^{\bar{m}, mT} \mathbf{c}^{\bar{m}}(c^m), \\ F^m = \mathcal{F}^m(c^m, c^s, c^\pi) = \nu^{\bar{s}, mT} \mathbf{c}^{\bar{s}}(c^m, c^s) + \nu^{\pi, mT} c^\pi, \\ F^s = \mathcal{F}^s(c^m, c^s) = c^s + \nu^{\bar{s}, mT} \mathbf{c}^{\bar{s}}(c^m, c^s), \end{cases} \quad (3.2.2)$$

$$\varphi_{min}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \quad \text{ou} \quad \varphi_{FB}(\Pi(c^m), c^\pi) = 0, \quad (3.2.3)$$

$$c^m \geq 0, \quad c^s \geq 0, \quad c^\pi \geq 0, \quad \Pi^j(c^m) \geq 0. \quad (3.2.4)$$

L'approche globale consiste à résoudre le système globalement à chaque itération en temps. Les termes $\mathbf{c}^{\bar{m}}(c^m)$ et $\mathbf{c}^{\bar{s}}(c^m, c^s)$ dans (3.2.2) sont données par la loi d'action de masse (2.2.17). Ils sont exprimés directement dans (2.2.17) si on approche les activités des espèces secondaires par leurs concentrations ou par l'intermédiaire d'un modèle d'activité selon le type de l'espèce (2.2.3). L'approche DSA consiste à substituer les lois de la chimie (3.2.2) et (3.2.3) à l'intérieur des équations de conservation de masse pour les espèces primaires (3.2.1).

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \mathcal{C}^m(c^m, c^s, c^\pi) \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \mathcal{F}^m(c^m, c^s, c^\pi) \\ \mathcal{F}^s(c^m, c^s) \end{pmatrix} + L \begin{pmatrix} \mathcal{C}^m(c^m, c^s, c^\pi) \\ 0 \end{pmatrix} = U(\tilde{\nu}^k)^T r_{kin} + U\tilde{f}. \quad (3.2.5)$$

Les inconnues sont alors les concentrations des espèces primaires c^m , c^s et c^π . L'approche a l'avantage de réduire le nombre des équations à résoudre. En contrepartie, le système est encore plus non linéaire. Pour garantir la contrainte de la positivité des concentrations, on recourt à la formulation en logarithme népérien dans le système chimique.

3.3 Discrétisation et schéma numérique

Dans ce paragraphe, on détaille le schéma numérique considéré dans notre approche. On développe un schéma volumes finis totalement implicite. On applique un schéma d'Euler implicite pour la discrétisation en temps et une discrétisation volumes finis "Cell-centered" en espace. Le système non linéaire est résolu par une méthode de *Newton-Raphson* avec une différentiation numérique pour calculer la matrice jacobienne.

Pour illustrer notre schéma numérique, on explicite la forme matricielle de l'équation (3.2.5) dans les équations (3.3.1) (3.3.2). Pour simplifier on suppose que le terme source est nul. $R_{kin}^i(c^l) = [U(\tilde{\nu}^k)^T r_{kin}]^i$, $i \in E^I$ est une écriture simplifiée de la combinaison linéaire des termes de réactions cinétiques par la transformation de Morel, donnée dans le terme à droite de l'équation (3.2.5). Pour simplifier, on ne cite pas la

loi d'action de masse pour les espèces précipitées. Les équations du modèle qui sera étudié par la suite, sont données par :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\phi c^i + \sum_{j \in E^m} \phi v_{ji} c^j + \sum_{j \in E^s \cup E^\pi} v_{ji} c^j \right) + L(c^i + \sum_{j \in E^m} v_{ji} c^j) = R_{kin}^i, \quad i \in E^m, \quad (3.3.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(c^i + \sum_{j \in E^s} v_{ji} c^j \right) = R_{kin}^i, \quad i \in E^s, \quad (3.3.2)$$

$$a^j = K^j \prod_{i \in E^l} (a^i)^{v_{ji}}, \quad j \in E^l. \quad (3.3.3)$$

On utilise un schéma d'Euler implicite en temps. Ci-dessous, on présente la méthode volumes finis "Cell-centered" [50]. On intègre les équations (3.3.1), (3.3.2), (3.3.3) sur le volume de contrôle V_k et on évalue le flux sur l'interface γ_{kl} entre deux éléments adjacents V_k et V_l (cf. figure (3.1)).

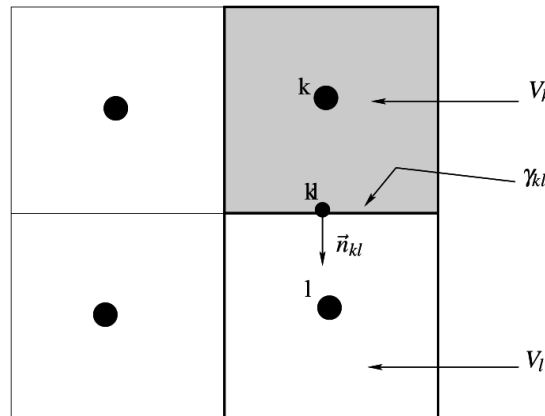


FIGURE 3.1 – La discrétisation par le méthode volumes finis "Cell-centered" [126].

On cherche des approximations de la pression $P(x, t)$ et des concentrations $c^i(x, t)$ constantes sur les volumes de contrôle qui sont données par les moyennes respectives de ces dernières sur les cellules. Les paramètres physiques sont donnés comme des valeurs constantes sur chaque cellule. Le schéma volumes finis "Cell-centered" totalement implicite et totalement couplé correspondant au système (3.3.1)- (3.3.3) est donné par :

$$\begin{aligned}
& \frac{|V_k|}{\Delta t^n} \left(\left\{ \phi c^i + \sum_{j \in E^{\bar{m}}} \nu_{ji} \phi c^j + \sum_{j \in E^{\bar{s}} \cup E^{\pi}} \nu_{ji} c^j \right\}_k^{n+1} \right. \\
& \left. - \left\{ \phi c^i + \sum_{j \in E^{\bar{m}}} \nu_{ji} \phi c^j + \sum_{j \in E^{\bar{s}} \cup E^{\pi}} \nu_{ji} c^j \right\}_k^n \right) \\
& + \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\{c^i\}_{kl}^{n+1} \{\bar{q}\}_{kl}^{n+1} + \sum_{j \in E^{\bar{m}}} \nu_{ji} \{c^j\}_{kl}^{n+1} \{\bar{q}\}_{kl}^{n+1} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\
& - \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\{D\}_{kl}^{n+1} \{\nabla c^i\}_{kl}^{n+1} + \sum_{j \in E^{\bar{m}}} \nu_{ji} \{D\}_{kl}^{n+1} \{\nabla c^j\}_{kl}^{n+1} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\
& = R_{kin}^i, \quad i \in E^{\bar{m}}, \tag{3.3.4}
\end{aligned}$$

$$\frac{|V_k|}{\Delta t^n} \left(\left\{ c^i + \sum_{j \in E^{\bar{s}} \cup E^{\pi}} \nu_{ji} c^j \right\}_k^{n+1} - \left\{ c^i + \sum_{j \in E^{\bar{s}} \cup E^{\pi}} \nu_{ji} c^j \right\}_k^n \right) = R_{kin}^i, \quad i \in E^{\bar{s}}, \tag{3.3.5}$$

$$\{a^j\}_k^{n+1} = K^j \prod_{i \in E^l} \{(a^i)^{\nu_{ji}}\}_k^{n+1}, \quad j \in E^{\bar{m}} \cup E^{\bar{s}}, \tag{3.3.6}$$

$$\{\bar{q}\}_{kl}^{n+1} = -\left\{ \frac{\mathbb{K}}{\mu} \right\}_{kl} \left(\{\nabla P\}_{kl}^{n+1} - \{\rho\}_{kl}^{n+1} \vec{g} \right), \tag{3.3.7}$$

où \vec{n}_{kl} est la normale extérieure à l'interface γ_{kl} , $V(k)$ est l'ensemble des volumes adjacents à V_k .

Le système (3.3.6) est substitué dans (3.3.4) et (3.3.5) pour appliquer l'approche DSA. En général, sous les hypothèses déjà énoncées, les activités sont approchées par les concentrations. Sinon un modèle est proposé pour exprimer les concentrations des espèces secondaires à partir des activités. La vitesse (3.3.7) calculée à partir de l'équation de la pression est couplée au reste du système. Pour approcher les flux numériques sur les interfaces, on utilise un schéma "fully upwinding" pour le terme de convection. Les quantités P , et c^i sont évaluées implicitement et en amont à l'interface γ_{kl} entre deux éléments :

$$\{\cdot\}_{kl}^{n+1} = \begin{cases} \{\cdot\}_k^{n+1} & \text{si } \{\bar{q}\}_{kl}^{n+1} \cdot \vec{n}_{kl} > 0 \\ \{\cdot\}_l^{n+1} & \text{sinon.} \end{cases} \tag{3.3.8}$$

Pour le terme de diffusion, le gradient des concentrations sur les interfaces γ_{kl} est approché par les fonctions de base \mathbb{Q}_1 de la méthode des éléments finis. Une moyenne harmonique est utilisée pour le calcul de la perméabilité intrinsèque $\{\mathbb{K}\}_{kl}$ et le coefficient de diffusion $\{D\}_{kl}^{n+1}$ sur l'interface γ_{kl} . $\{\rho\}_{kl}^{n+1}$ est calculée comme moyenne arithmétique entre deux éléments adjacents V_k et V_l .

Il en résulte un système fortement non linéaire. On applique une méthode de *Newton-Raphson* pour la linéarisation de ce système. Le pas du temps est adaptatif pour notre

méthode. Il dépend du nombre d'itérations nécessaires pour la méthode de *Newton* pour converger. Par la suite, les systèmes linéaires obtenus à chaque itération de *Newton* sont résolus par des solveurs itératifs performants qu'on va citer par la suite.

3.4 Implémentation du schéma numérique

Le développement du code est fait dans la plateforme *DuMu^X*, une plate-forme libre de simulation numérique en C++ d'écoulements en milieux poreux [57]. Elle permet l'implémentation de plusieurs modèles d'équations pour les phénomènes de transport et d'écoulement à plusieurs (phases, composants, échelles,...). Elle est basée sur la librairie *DUNE* (Distributed and Unified Numerical Environment), une boîte à outils modulaire pour la résolution des EDPs par les méthodes éléments finis, volumes finis, différence finis et Galerkin discontinu (cf. <https://www.dune-project.org/doc/>). *DuMu^X* est développé à l'université de *Stuttgart* depuis 2007 à des fins de recherche académique.

DuMu^X est caractérisé par sa modularité. Plusieurs couches de modules sont proposées pour la résolution de modèles standards de problème d'écoulements en milieux poreux. L'utilisateur peut en utiliser ou en combiner les parties appropriées selon le problème à résoudre. Les modules interagissent entre eux à travers des interfaces communes. On distingue quatre couches de module inclus dans *DuMu^X* [126].

- Les schémas numériques : deux approches de résolution sont proposées par *DuMu^X* :
 - L'approche *totaletement implicite*. Elle discrétise les équations de conservation couplées avec un schéma d'Euler implicite en temps et un schéma volumes finis "*Vertex-centered*" ou "*Cell-centered*" pour la discrétisation en espace.
 - L'approche *séquentielle découplée*. Elle manipule les équations de conservation à travers une équation pour la pression et une ou plusieurs équations pour le transport (de phase, de composants, d'énergie...). L'équation pour la pression est résolue de façon implicite, tandis que les équations de transport sont résolues explicitement.
- Les stratégies de contrôle de simulation, notamment le choix des solveurs linéaires et non linéaires et les stratégies du choix du pas de temps.
- Les modèles d'écoulements en milieux poreux, allant du modèle monophasique isotherme à un seul composant aux modèles non isothermes à plusieurs phases et plusieurs composants. Ils sont utilisés indépendamment des données du problème. Ils sont nommés sous la forme "*NpMc*", où *N* désigne le nombre de phases et *M* le nombre de composants.
- Les propriétés et les paramètres des phases et des composants utilisés ainsi que les lois physiques comme la viscosité, la densité ou les coefficients de diffusion des composants. On y trouve aussi les lois d'interaction entre les phases fluides et le milieu poreux (pression capillaire, perméabilités relatives).

On développe un module qu'on nomme *1pNc-react*, pour résoudre un problème d'écoulement monophasique multicomposant avec transport réactif avec un schéma totalement implicite. Le système d'équations (3.3.4) - (3.3.7) est linéarisé par une méthode de *Newton-Raphson* avec un pas de temps adaptatif. Le pas de temps est contrôlé en se basant sur le nombre d'itérations nécessaires pour la convergence du solveur de *Newton* pour l'approche totalement implicite. Il est suggéré à chaque itération par la formule suivante :

```

Scalar suggestTimeStepSize(Scalar oldTimeStep) const
{
  if (numSteps_ > targetSteps_) {
    Scalar percent = Scalar(numSteps_ - targetSteps_)/targetSteps_;
    return oldTimeStep/(1.0 + percent);
  }

  Scalar percent = Scalar(targetSteps_ - numSteps_)/targetSteps_;
  return oldTimeStep*(1.0 + percent/2.0);
}

```

Un coefficient "percent" est calculé en fonction du nombre d'itérations "numSteps_" réalisé au cours des itérations de *Newton* et le nombre des itérations visées "targetSteps_" qui est fixé par l'utilisateur. Le pas de temps est alors incrémenté ou décrémente en fonction du coefficient "percent". Le pas de temps, à chaque itération est donné par le minimum du pas de temps suggéré et le pas de temps maximal donné par l'utilisateur. Si la méthode de *Newton* ne converge pas en un nombre maximum d'itérations défini par l'utilisateur, alors le pas de temps est divisé par 2 par défaut. On note que la jacobienne est calculée par une différenciation numérique, puis assemblée pour construire le système linéaire à chaque itération.

Les systèmes linéaires sont résolus par l'un des solveurs linéaires proposées par *DUNE*. Dans notre module, on utilise principalement le solveur (Bi-conjugate Gradient Stabilized (BiCG-STAB) combiné avec les préconditionneurs (ILU) ou AMG (Algebraic Multigrid). Les capacités de *DUNE* sont aussi au préalable fortement exploitées dans la discrétisation spatiale. Cette dernière offre la possibilité de récupérer des maillages réguliers et irréguliers. Elle permet aussi l'utilisation du protocole de communication "MPI" pour le calcul parallèle.

3.5 Résultats numériques

Dans ce paragraphe, on présente les résultats numériques obtenus pour le module monophasique *1pNc-react* sur un cas test d'échange d'ions (cf. § 3.5.1) et sur le benchmark MoMaS (cf. § 3.5.2). Tout d'abord la description des cas tests est donnée. Dans un deuxième temps, pour le cas test d'échange d'ions, les résultats sont comparées aux résultats obtenus par une approche SIA développée dans [127]. Ces derniers sont en bon accord. Pour le benchmark MoMaS, on présente pour chaque test une partie des résultats qu'on a pu comparer aux résultats obtenus et publiés par les autres équipes. Le reste des résultats de ce dernier sont donnés en annexe A et peuvent être comparés aux résultats dans la thèse [67]. Dans les simulations relatives à ce paragraphe, on a utilisé une station de travail équipée d'un processeur "Intel (R)Xeon(R) CPU E5-1620 v4 3.50GHz" à 8 coeurs et d'une mémoire vive de 32Gio.

D'autres validations sont effectuées sur des cas tests bi et tridimensionnels pour le stockage du CO₂. Sur le cas test *SHPCO₂* [51], on a procédé à des comparaisons de performance de notre module *1pNc-react*. Ce dernier est comparé à une approche SIA implémentée dans [8] en utilisant la même plateforme *DuMu^X*, la même implémentation et les mêmes ressources informatiques. On peut alors assurer que toute différence en terme de résultats en précision et en performance est due à la formulation. L'approche

totale­ment implicite avec le module *1pNc-react* donne une meilleure performance en temps CPU sur de grands maillages. Une étude de scalabilité parallèle a été réalisée sur le cas 3D du *SHPCO₂*. Ce travail a donné lieu à une publication [9].

3.5.1 Cas test d'échange d'ions, Ex11 PHREEQC

3.5.1.1 Données du problème

Pour un premier test, on réalise le test d'échange d'ions donné dans [102]. Il s'agit d'un cas simplifié d'un écoulement monophasique monodimensionnel avec transport réactif. Ce test standard a été reproduit dans la littérature par [13, 45, 127]. Le test consiste à décrire une expérience d'échange d'ions dans une colonne d'une longueur 8 cm. La colonne contient initialement une solution de sodium Na⁺ de concentration 1 m mol.l⁻¹ et de potassium K⁺ de concentration 0.2 m mol.l⁻¹. On injecte à gauche de la colonne une solution de chlore Cl⁻ et de calcium Ca²⁺ de concentrations respectives 1.2 et 0.6 m mol.l⁻¹. Le chlore intervient comme traceur pour mettre en évidence l'effet de la chimie. Les trois autres espèces Na⁺, Ca²⁺ et K⁺ interagissent avec un échangeur X⁻ à travers trois réactions à l'équilibre (cf. tableau (3.1)), où sont formés les complexes CaX₂, NaX et KX. X⁻ indique le site d'échange de charge -1.

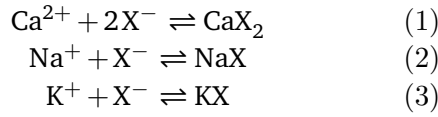


Tableau 3.1 – Réactions chimiques du test d'échange d'ions ex11 [102].

Une illustration des lois d'actions de masse et de conservation des espèces chimiques pour ce cas est donnée par le biais du tableau de Morel (3.2).

	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	X ⁻	Cl ⁻	log K
CaX ₂	1	0	0	2	0	3.4576
NaX	0	1	0	1	0	0
KX	0	0	1	1	0	0.7
Concentration totale	T _{Ca²⁺}	T _{Na⁺}	T _{K⁺}	T _{X⁻}	T _{Cl⁻}	

Tableau 3.2 – Tableau de Morel du test d'échange d'ions ex11 [102].

Les concentrations totales sont données par l'intermédiaire de la loi de conservation des espèces et la loi d'action de masse (3.5.1), écrite en fonction des concentrations :

$$\begin{cases} T_{\text{Cl}} &= c^{\text{Cl}}, \\ T_{\text{Ca}^{2+}} &= c^{\text{Ca}^{2+}} + K^{\text{CaX}_2} c^{\text{Ca}^{2+}} (c^{\text{X}^{-}})^2, \\ T_{\text{Na}^{+}} &= c^{\text{Na}^{+}} + K^{\text{NaX}} c^{\text{X}^{-}}, \\ T_{\text{K}^{+}} &= c^{\text{K}^{+}} + K^{\text{KX}} c^{\text{X}^{-}}, \\ T_{\text{X}^{-}} &= 2K^{\text{CaX}_2} c^{\text{Ca}^{2+}} (c^{\text{X}^{-}})^2 + K^{\text{NaX}} c^{\text{Na}^{+}} c^{\text{X}^{-}} + K^{\text{KX}} c^{\text{K}^{+}} c^{\text{X}^{-}}. \end{cases} \quad (3.5.1)$$

La concentration totale de X^- est fixé à 1 m mol.l^{-1} . Pour cet exemple, la partie mobile des concentrations totales est égale aux concentrations des espèces elles-mêmes :

$$C^m = \begin{pmatrix} c^{Cl^-} \\ c^{Ca^{2+}} \\ c^{Na^+} \\ c^{K^+} \end{pmatrix} \quad (3.5.2)$$

Un récapitulatif des données du problème est donné dans les tableaux (3.3) et (3.4).

Vitesse de Darcy	$2.78.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$
Coefficient de diffusion	$5.56.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Longueur de la colonne	0.08m
Pas d'espace	5.10^{-4} m
Durée de l'expérience	1 jour = 86400s
Pas de temps maximal	720s
Porosité	1
Perméabilité intrinsèque	10^{-14} m^2
T_{X^-}	1.1 m mol.l^{-1}

Tableau 3.3 – Un récapitulatif des données du test d'échange d'ions ex11 [102].

	c_{init} (m mol.l ⁻¹)	c_{inflow} (m mol.l ⁻¹)
c^{Cl^-}	0.0	1.2
$c^{Ca^{2+}}$	0.0	0.6
c^{Na^+}	1.0	0.0
c^{K^+}	0.2	0.0

Tableau 3.4 – Conditions initiales et conditions aux limites du test d'échange d'ions ex11 [102].

3.5.1.2 Résultats numériques

On applique un schéma d'Euler implicite en temps avec une discrétisation spatiale volumes-finis "Cell-centered". Un pas de temps maximal de 720 s est considéré dans

ce test avec un maillage régulier de 160 mailles. Les résultats numériques sont représentés sur la figure (3.2) à gauche. Dans cette dernière, on illustre les concentrations des espèces chimiques intervenantes dans l'expérience en sortie de colonne tout au long de la durée de l'expérience. La solution de base est constituée du sodium Na^+ et du potassium K^+ . Cette dernière est progressivement remplacée par le calcium Ca^{2+} . Le chlore Cl^- injecté à gauche joue le rôle de traceur et permet de comparer la répartition des autres concentrations à celle de ce dernier qui n'est gouvernée que par les effets d'advection diffusion et non de la chimie. Sa concentration dans le domaine croît progressivement avec le temps. Par contre l'augmentation de la concentration du Ca^{2+} est retardée, laissant place à une augmentation dans la concentration du potassium K^+ .

Dans la figure (3.2) à droite, nos résultats sont comparés à ceux obtenus précédemment dans la thèse [127] avec une méthode séquentielle itérative SIA. les résultats présentent une similarité. Ces derniers ont déjà été validés en comparaison avec d'autres résultats dans la littérature. Aussi, on renvoie aux références [13, 45], où nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans ces dernières.

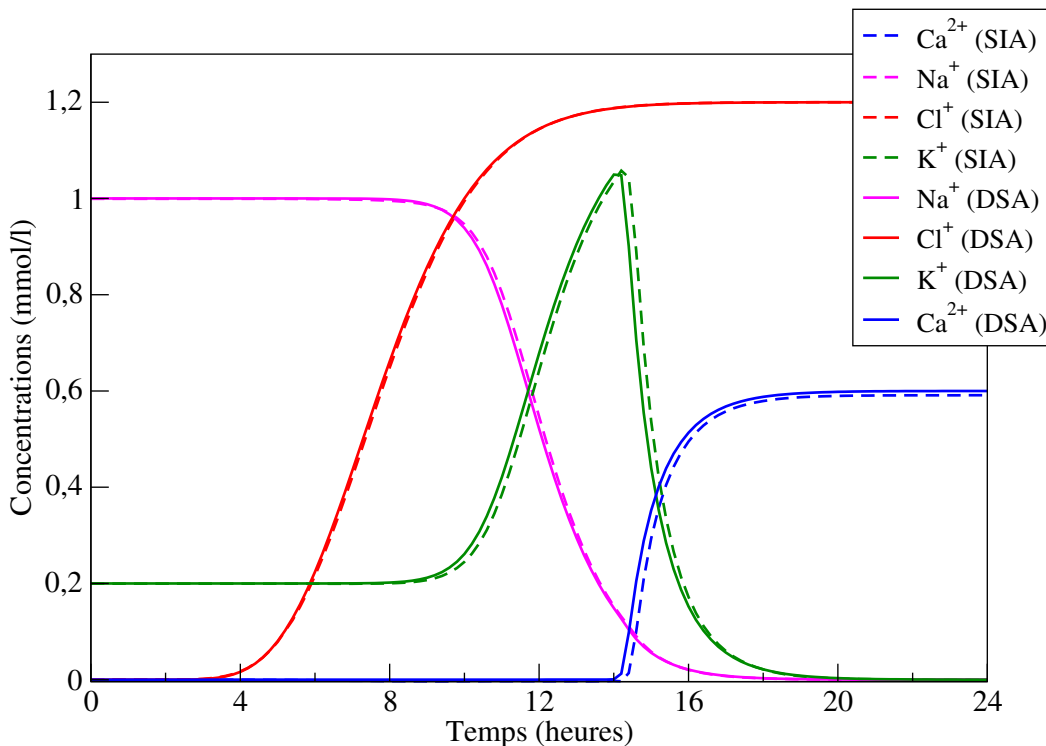


FIGURE 3.2 – Comparaison de nos résultats pour les concentrations des espèces, en sortie en fonction du temps pour le test d'échange d'ions ex11, aux résultats de la méthode SIA dans [127].

3.5.2 Benchmark MoMaS

Dans cette partie, on valide le module *1pNc-react* sur le benchmark MoMaS présenté dans [32]. Le benchmark se compose de plusieurs cas tests de difficulté progressive. Les modèles chimiques sont représentés dans la suite. Chaque cas test hérite du modèle chimique précédent avec une difficulté en plus. Le cas test Medium hérite du cas Easy

en additionnant une réaction cinétique. Le cas test Hard compte en plus des espèces précipitées et une réaction de dissociation. Pour chaque test, on trouve une forme advective et une forme diffusive. Les termes de diffusion et dispersion sont multipliés par 1000 pour le cas diffusif par rapport à l'advectif. Chaque test est réalisé sur une géométrie 1D et 2D. Le benchmark a été réalisé par plusieurs auteurs dans la littérature par plusieurs codes utilisant différentes méthodes [31]. L'objectif était de comparer les résultats par plusieurs méthodes en terme de coût et aussi en terme de précision. En effet, le test présente un grand challenge en dépit du fait que les coefficients chimiques ne soient pas tirés d'un système chimique réel. Dans le cas Easy une constante de réaction à l'équilibre est de l'ordre de 10^{35} . Cette dernière fait que le système est très raide et présente déjà un grand challenge. En outre, les coefficients stoechiométriques sont assez grands. Ce qui permet de tester la robustesse de notre implémentation face à une telle complexité.

3.5.2.1 Données du problème

On considère un tube de longueur $L = 2.1$ pour la géométrie 1D (cf. figure (3.3)) et un domaine rectangulaire de taille $[0, 2.1] \times [0, 1]$ pour la géométrie 2D (cf. figure (3.4)). La réactivité du domaine est décrite par la concentration totale T_S de l'espèce S. Le domaine est composé de deux sous-domaines A et B de propriétés physiques différentes. Le sous-domaine A est plus perméable avec une faible porosité et une faible réactivité. Inversement le domaine B est moins perméable avec de plus grandes porosité et réactivité. Deux valeurs sont données pour la dispersion respectivement sur les deux sous-domaines pour le cas advectif et le cas dispersif. Les données du problème sont dans le tableau (3.5).

	Sous-domaine A	Sous-domaine B
Porosité [-]	0.25	0.5
Perméabilité [m^2]	10^{-2}	10^{-5}
T_S [$mol.L^{-1}$]	1	10
Dispersion-cas advectif [m]		
d_l	10^{-2}	6.10^{-2}
d_t	10^{-3}	6.10^{-3}
Dispersion-cas dispersif [m]		
d_l	10	60
d_t	1	10

Tableau 3.5 – Données pour le benchmark MoMaS.

3.5.2.2 Géométrie 1D

La vitesse de Darcy est fixée à $q = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ dans le cas 1D. Les conditions aux limites pour les concentrations des espèces chimiques sont données en concentration totale. Une injection est faite sur le côté gauche pour une période de temps $t \in [0, 5000 \text{ s}]$,

suivie d'un lessivage (*leaching*) sur le même côté une fois la période des 5000 s dépassée. Cette transition est réalisée par un changement dans la condition aux limites de Dirichlet à gauche :

$$T_j(0, t) = T_j^{inj} \quad t < 5000 \text{ s}, T_j(0, t) = T_j^{less} \quad t > 5000 \text{ s}. \quad (3.5.3)$$

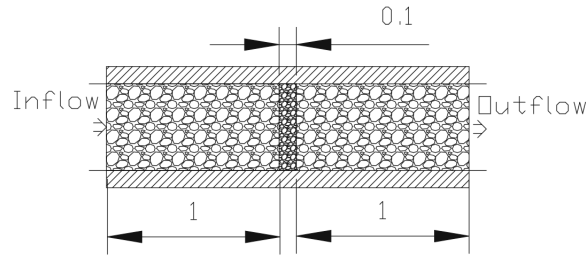


FIGURE 3.3 – Géométrie 1D pour le benchmark MoMaS (3.5.2).

Le gradient des concentrations en sortie est nul :

$$\nabla T_j = 0. \quad (3.5.4)$$

La période du lessivage (*leaching*) est longue de 1000 s. Cette dernière peut être rallongée jusqu'à ce que 99,9% des espèces injectées (X_1 , X_3 , et X_5 selon le test) soit déplacées du domaine.

3.5.2.3 Géométrie 2D

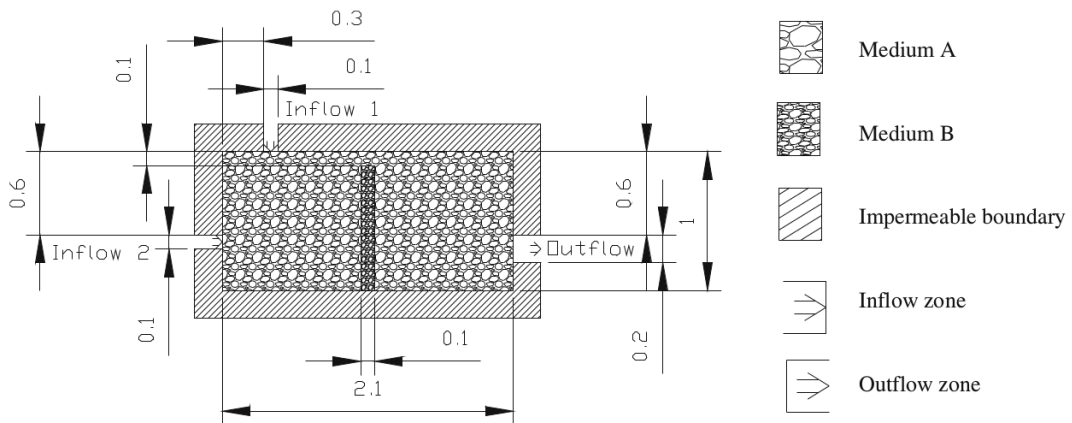


FIGURE 3.4 – Géométrie 2D pour le benchmark MoMaS.

Le domaine pour la géométrie 2D est composé essentiellement du domaine A. le domaine B constitue un mur assez mince au milieu du domaine (cf. figure (3.4)). Un flux $q_1 = q_2 = 2.25 \cdot 10^{-2} m.s^{-1}$ est imposé sur les parties "inflow₁" et "inflow₂". Une pression $P = 1$ est imposée sur la partie "outflow". Le reste de la frontière est imperméable $\vec{q} \cdot \vec{n}_\Gamma = 0$.

Les conditions aux limites en concentration totale sont différentes selon la zone de l'injection " $inflow_i$ " et la période T :

$$T_i(inflow_j, t) = T_j^{inj} \quad t < 5000 \text{ s}, T_i(inflow_j, t) = T_j^{less} \quad t > 5000 \text{ s}, \quad i = 1, 2. \quad (3.5.5)$$

Le gradient des concentrations en sortie est nul :

$$\nabla T_j = 0. \quad (3.5.6)$$

3.5.2.4 Cas test "Easy"

Pour le cas "Easy", le système chimique est composé de $N_e = 11$ espèces chimiques réparties comme suit :

- Espèces mobiles : $X_1, X_2, X_3, X_4, C_1, C_2, C_3, C_4$.
- Espèces fixées : S, CS_1, CS_2 .

Elles sont aussi réparties en espèces primaires X_1, X_2, X_3, X_4, S et en espèces secondaires $C_1, C_2, C_3, C_4, CS_1, CS_2$. Les espèces chimiques interagissent dans le cas "Easy 1D" à travers $N_r = 7$ réactions à l'équilibre représentées au tableau (3.6). L'espèce X_1 joue le rôle de traceur. Le domaine est initialement en équilibre avec l'espèce S en présence

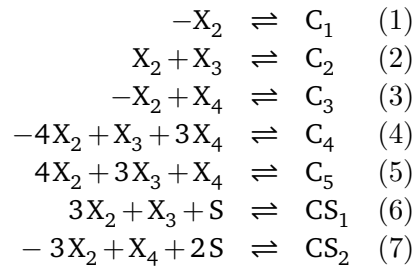
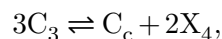


Tableau 3.6 – Réactions chimiques du cas test "Easy".

des espèces mobiles X_2 et X_4 . Durant la période d'injection, X_4 est lessivée du domaine, les espèces X_2 et X_3 interagissent avec la surface S et X_4 encore présentes. Durant la période du lessivage, X_1 et X_3 sont lessivées du domaine, les espèces X_2 et X_4 interagiront avec la surface S et X_3 encore présentes. Les lois d'action de masse et de conservation des espèces sont illustrées dans le tableau de Morel (3.7). On confond pour simplifier l'écriture, les espèces avec leur concentrations.

3.5.2.5 Cas test "Medium"

Le cas "Medium" hérite de toutes les espèces présentes dans le cas "Easy". Ce dernier présente une difficulté additionnelle par rapport au cas "Easy" avec l'ajout de deux réactions à l'équilibre. De plus une espèce cinétique C_c est formée par la réaction cinétique suivante :



	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	S	K
C ₁	0	-1	0	0	0	10 ⁻¹²
C ₂	0	1	1	0	0	1
C ₃	0	-1	0	1	0	1
C ₄	0	-4	1	3	0	0.1
C ₅	0	4	3	1	0	10 ³⁵
CS ₁	0	3	1	0	1	10 ⁶
CS ₂	0	-3	0	1	2	10 ⁻¹
Concentration totale	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T _S	
Conditions initiales						
Sous-domaine A	0	-2	0	2	1	
Sous-domaine B	0	-2	0	2	10	
Condition aux limites						
Injection t ≤ 5000s	0.3	0.3	0.3	0	0	
Lessivage t ≥ 5000s	0	-2	0	2	0	

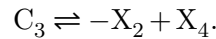
Tableau 3.7 – Tableau de *Morel* et conditions initiales et aux limites pour le cas test "Easy".

La concentration C_c, non mobile, est régie par une EDO, donnée dans (3.5.7). Cette équation s'ajoute au système d'équations de transport pour les autres espèces :

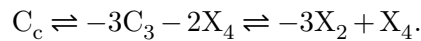
$$\begin{cases} \frac{dC_c}{dt} = \left(0.2 \frac{(C_3)^3}{(X_4)^2} - 1 \right) k, & \text{si } C_c \geq 0, \\ \text{si } 0.2 \frac{(C_3)^3}{(X_4)^2} \geq 1, & k = 10^{-2} \quad \text{sinon } k = 10. \end{cases} \quad (3.5.7)$$

Les lois d'actions de masse et conservation des espèces sont illustrées dans le tableau de *Morel* (3.8).

D'après les coefficients stœchiométriques de C₃ :



On peut écrire l'espèce C_c par les coefficients stœchiométriques suivants en utilisant une combinaison des espèces primaires X₂ et X₄ :



Deux termes sources sont introduits alors au niveau de l'équation de transport pour les espèces X₂ et X₄.

$$\begin{cases} R^{X_2} = 3\phi \frac{dC_c}{dt}, \\ R^{X_4} = -\phi \frac{dC_c}{dt}. \end{cases} \quad (3.5.8)$$

Le domaine contient initialement une concentration C_c=5.0 et il est en déséquilibre avec les espèces X₂ et X₄ et C_c. La surface S est en équilibre avec les espèces X₂ et X₄. Durant l'injection l'espèce X₄ est lessivée du domaine ce qui cause la dissolution de C_c. Les espèces X₂ et X₃ interagissent avec S et X₄ encore présentes. Durant la période du

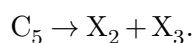
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	S	K
C ₁	0	-1	0	0	0	10 ⁻¹²
C ₂	0	1	1	0	0	1
C ₃	0	-1	0	1	0	1
C ₄	0	-4	1	3	0	0.1
C ₅	0	4	3	1	0	10 ³⁵
C ₆	0	10	3	0	0	10 ³²
C ₇	0	-8	0	2	0	10 ⁻⁴
CS ₁	0	3	1	0	1	10 ⁶
CS ₂	0	-3	0	1	2	10 ⁻¹
Concentration totale	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T _S	
Conditions initiales						
Sous-domaine A	0	-2	0	2	1	
Sous-domaine B	0	-2	0	2	10	
Condition aux limites						
Injection t ≤ 5000s	0.3	0.3	0.3	0	0	
Lessivage t ≥ 5000s	0	-3	0	1.5	0	

Tableau 3.8 – Tableau de *Morel* et conditions initiales et aux limites pour le cas test "Medium".

lessivage X₁ et X₃ sont lessivées hors du domaine. Les espèces injectées X₂ et X₄ interagissent avec S et X₃ encore présentes. L'espèce C_c est formée quand les concentrations de X₂ et X₄ sont assez grandes.

3.5.2.6 Cas test "Hard"

Le cas "Hard" hérite de toutes les espèces présentes dans le cas "Medium". Les réactions chimiques sont présentées dans le tableau (3.9), où s'ajoutent deux réactions pour les espèces précipitées CP₁ et CP₂. La formation de l'espèce cinétique est formée par le même processus que dans le cas "Medium". L'espèce X₅ est non stable et se dissocie en X₂ et X₃ :



Le taux de réaction r^{X_5} pour la dissociation de X₅ dépend de la concentration de CP₂ :

$$r^{X_5} = 0.05X_5 + 5CP_2.$$

	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	S	K
C ₁	0	-1	0	0	0	0	10 ⁻¹²
C ₂	0	1	1	0	0	0	1
C ₃	0	-1	0	1	0	0	1
C ₄	0	-4	1	3	0	0	0.1
C ₅	0	4	3	1	0	0	10 ³⁵
C ₆	0	10	3	0	0	0	10 ³²
C ₇	0	-8	0	2	0	0	10 ⁻⁴
CS ₁	0	3	1	0	0	1	10 ⁶
CS ₂	0	-3	0	1	0	2	10 ⁻¹
CP ₁	0	3	1	0	0	0	10 ⁶
CP ₂	0	1	0	0	1	0	10 ⁶
Concentration totale	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T _S	
Conditions initiales							
Sous-domaine A	0	-2	0	2	0	1	
Sous-domaine B	0	-2	0	2	0	10	
Condition aux limites							
Injection t ≤ 5000s	0.3	0.3	0	0	0.3	0	
Lessivage t ≥ 5000s	0	-3	0	1.5	0	0	

Tableau 3.9 – Tableau de *Morel* et conditions initiales et aux limites pour le cas test Hard (3.5.2.6).

Ceci introduit des termes sources au niveau des équations pour X₂, X₃, X₄, et X₅. Ces derniers sont donnés par :

$$\left\{ \begin{array}{l} R^{X_2} = 3\phi \left(\frac{dC_c}{dt} + 2(0.05X_5 + 5CP_2) \right), \\ R^{X_3} = \phi (0.05X_5 + 5CP_2), \\ R^{X_4} = -\phi \frac{dC_c}{dt}, \\ R^{X_5} = -\phi (0.05X_5 + 5CP_2). \end{array} \right. \quad (3.5.9)$$

3.5.2.7 Résultats numériques

Dans cette partie, on présente les résultats numériques pour le benchmark MoMaS. On présente dans ce cadre, certains résultats qu'on a pu comparer avec d'autres travaux dans la littérature. Les résultats complets sont donnés en annexe A et ont été comparés avec les résultats obtenus par [67]. Les tests sont très raides de part les constantes d'équilibre et les coefficients stoechiométriques. Ainsi, ils représentent une grande complexité pour les solveurs non linéaire et linéaire. Pour palier à cela, on a développé à une stratégie heuristique de gestion du pas de temps. En plus, on a recouru au préconditionneur AMG couplé aux solveur BiCGSTAB, pour avoir la meilleure performance. En dépit des difficultés rencontrées, nous avons réussi à réaliser l'ensemble des tests,

chose qui n'était pas possible pour tous les codes à l'époque de l'élaboration du benchmark. On renvoie à [31] pour une comparaison des résultats obtenus par les différentes équipes qui ont réalisé le benchmark. Ces derniers sont en bon accord. Ceci permet de valider notre module pour l'écoulement monophasique réactif.

Cas "Easy" 1D advectif Pour le premier test, on présente le cas "Easy" dans la configuration 1D avec conditions de transport advectif (cf. tableau (3.5)). Pour ce cas, on présente un test de précision qui a été effectué dans le cadre de la comparaison qui a été faite autour du benchmark [31]. L'objectif est de localiser le premier pic de la concentration de l'espèce chimique S à l'instant $T = 10$ s ainsi que son amplitude.

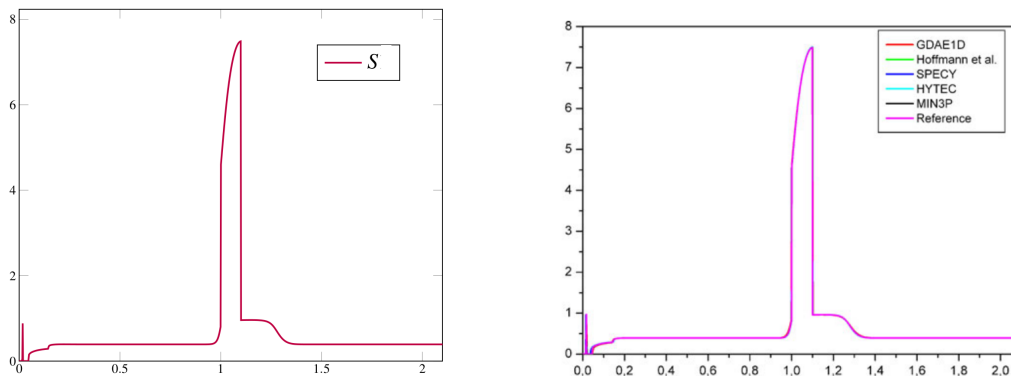


FIGURE 3.5 – Comparaison du profil de concentration de l'espèce S à l'instant $T = 10$ s obtenu par le module (*1pNc-react*) (à gauche) avec les résultats obtenus par les autres équipes [31] (à droite).

En effet ce profil de concentration est caractérisé par un pic aigu à l'entrée du domaine. Ce pic est dû au déséquilibre créé par l'injection de X_3 . Le taux de concentration est plus grand sur le sous-domaine B, comme le montre la figure (3.5). Ceci est dû au taux de réactivité du sous-domaine. La figure (3.5) montre les résultats obtenus par notre module (à gauche) et les résultats obtenus par les autres équipes (à droite). La précision dépend du nombre de cellules utilisées dans le maillage. Dans [31], une limite basée sur le temps CPU, est appliquée. Un temps CPU normalisé est calculé pour chacune des équipes participantes au test. La limite est donnée en unités de temps CPU normalisé. En se calquant sur cette limite, les équipes ont eu droit en fonction du temps CPU réalisé par leur codes à un nombre de cellules limité. Une solution de référence est donné par le code de calcul SPECY [30] avec un maillage de 8200 cellules avec un pas de temps constant de 1.14×10^{-4} s. Le nombre de cellules suivant la limite en temps CPU pour chacune des équipes est donné comme suit :

- Pour GDAE [41] et HYTEC [79], un maillage régulier respectivement de 600 (GDAE) et 1073 (HYTEC) cellules.
- Pour SPECY [30] et MIN3P [90], un maillage non régulier raffiné dans le sous-domaine B respectivement de 6400 (SPECY) et 1760 (MIN3P) cellules.
- Pour Hoffmann et al. [68], une discrétisation 2D avec un maillage triangulaire, est considérée, selon son schéma de réduction donné dans [67]. Le maillage est de 6942 cellules, avec 1155 nœuds dans la direction des abscisses.

On a utilisé un maillage de 1200 cellules en raffinant dans le sous-domaine B. Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats obtenus par les autres équipes [31](cf. figure (3.5)).

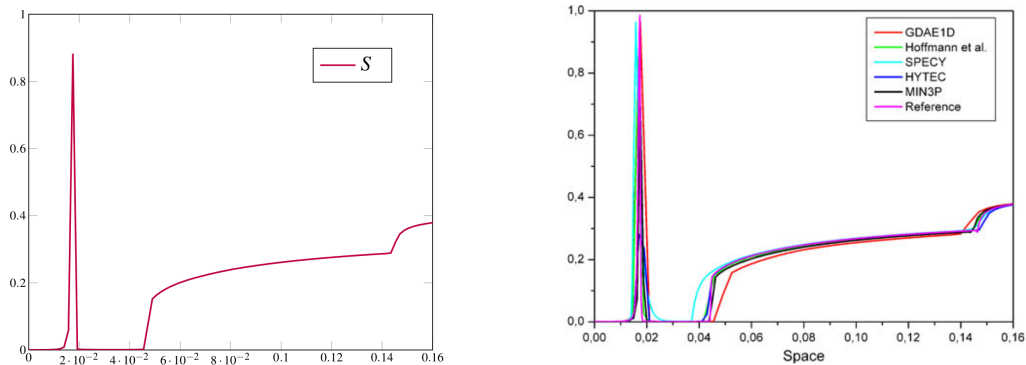


FIGURE 3.6 – Comparaison du profil de concentration local de l'espèce S à l'instant $T = 10$ s dans la région $x = [0,0.16]$ obtenu par le module (*IpNc-react*) (à gauche) avec les résultats obtenus par les autres équipes [31] (à droite).

La figure (3.6) donne le profil local de l'espèce S dans la région $x = [0,0.16]$. Ceci permet d'illustrer graphiquement avec plus de clarté l'amplitude et la localisation du premier pic de S à l'instant $T = 10$ s.

	Localisation du pic	Concentration de S au pic
GDAE1D	0.0175	0.966
<i>Hoffmann et al.</i>	0.0167	0.852
SPECY	0.0158	0.968
HYTEC	0.0170	0.286
MIN3P	0.0175	0.725
Référence	0.0174	0.985
Moyenne	0.0169	0.759
Déviation standard	7.04×10^{-4}	0.283
<i>IpNc-react</i>	0.0175	0.88283

Tableau 3.10 – Localisation et amplitudes obtenues par *IpNc-react* et les autres équipes du pic de l'espèce S.

Dans le tableau (3.10), on a présenté la localisation et l'amplitude du pic de l'espèce S obtenues par notre module et les autres équipes. La localisation obtenue par notre code est de 0.0175, la même localisation obtenue par les codes GDAE1D et MIN3P. L'amplitude obtenue est de 0.88283 se situe entre *Hoffmann et al.* et GDAE1D. Les résultats complets pour le cas "Easy" en 1D avec ses deux versions advective et dispersive sont donnés en annexe A

Cas "Hard" 1D advectif On présente dans ce paragraphe des comparaisons faite pour le Cas "Hard" 1D advectif. Les résultats complets pour le cas "Medium" en 1D avec ses deux versions advective et dispersive sont donnés en annexe A. Il en va de même pour la version dispersive du cas "Hard". Tous les résultats présentés en annexe peuvent être comparés aux résultats obtenus dans la thèse de *Hoffmann* [67]. Dans la comparaison faite avec [67], on impose un pas de temps maximal de $dt = 0.9$ s. On utilise pour cette comparaison un maillage de 1000 cellules. Le maillage de *Hoffmann* est de 874 dans la direction des abscisses. Dans la figure (3.7), on compare les résultats obtenus par notre code aux résultats obtenus par *Hoffmann et al.* pour les espèces primaires et les espèces secondaires à l'instant $T = 5050$ s. Les résultats sont en bon accord.

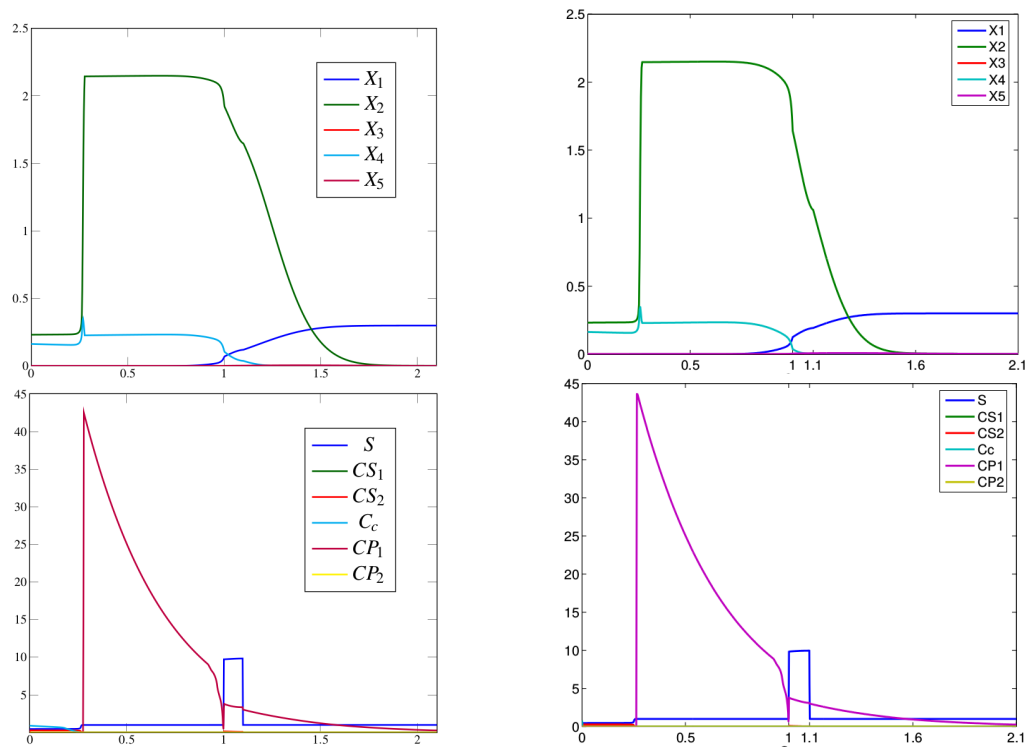


FIGURE 3.7 – Comparaison des résultats obtenus par *1pNc-react* (à gauche) et *Hoffmann et al.* (à droite) pour le cas "Hard" advectif 1D à $T = 5050$ s.

Cas "Easy" 2D advectif Pour la version du cas "Easy" advectif, on présente une comparaison des résultats qui a été effectuée dans [31]. Des 5 codes qui ont participé à la réalisation du benchmark, le test a été effectué par 3 codes (HYTEC, MIN3P et *Hoffmann et al.*) dans [31]. On compare nos résultats avec ceux obtenus par MIN3P et *Hoffmann et al.*. On présente ici les résultats sur un maillage de 21731 cellules en comparaison avec MIN3P qui utilise un maillage comprenant 21836 cellules. Une autre solution est donnée par *Hoffmann et al.* qui a pu réaliser le test sur 608256 cellules. La comparaison a été effectuée pour la concentration X_3 à l'instant $T = 1000$ s [31]. On observe, une forte concentration sur les deux zones d'injection sur la frontière supérieure et la frontière gauche. Les zones de hautes concentrations sont délimitées des zones de faibles concentrations par des fronts vifs. Ceci est dû aux réactions chimiques auxquelles participe l'espèce X_3 . Une variation au niveau de la concentration est aussi observée sur

la partie inférieure du domaine. Le front délimitant cette variation, est dévié au niveau du sous-domaine B.

La figure (3.8) montre que les résultats sont en bon accord. Ces derniers donnent la même amplitude des concentrations ainsi que les mêmes emplacements pour les fronts. Néanmoins, on observe une différence juste à droite zone supérieure du sous-domaine B sur le front de concentration. Une autre différence sur la zone inférieure du sous-domaine B, où le front de concentration est plus étendu dans notre cas que chez les autres équipes. La solution sur le maillage raffiné de *Hoffmann et al.* élimine les oscillations présentes sur les fronts de concentration. Aussi sur le côté droit de la zone supérieure du sous-domaine B on a un front moins étendu. L'ensemble des résultats pour le cas "Easy" 2D advectif sont donnés en annexe A et comparés aux résultats donnés dans [67].

Cas "Medium" 2D dispersif Pour le cas "Medium" 2D dispersif, on compare nos résultats aux résultats présents dans [90] et [67]. La comparaison est faite pour le profil de X_2 à $T = 10 s$. Les zones de faibles concentrations pour X_2 correspondent aux régions où l'espèce cinétique C_c est inexistante. On observe que l'amplitude de la concentration est en bon accord entre les différents résultats (cf. figure (3.9)). Cela dit, une différence est observée au niveau des fronts de concentration en haut à gauche entre les deux zones d'injection entre les trois résultats. Ce qui nous pousse à investiguer l'impact de la discrétisation spatiale sur les résultats de la simulation. L'ensemble des résultats pour le cas "Medium" 2D advectif et dispersif sont donnés en annexe A et comparés aux résultats obtenus dans [67].

Cas "Hard" 2D advectif Pour le cas "Hard" 2D advectif, on compare nos résultats à ceux présentés dans [90] et [67]. La comparaison est faite pour le profil de CP_1 à $T = 2000 s$. Un front de concentration est présent sur les zones d'injection en bas à gauche et en haut à droite. L'espèce CP_1 précipite à cause de la production de X_2 contenue dans CP_1 . L'ensemble des résultats pour le cas "Hard" 2D advectif sont donnés en annexe A et comparés aux résultats dans [67].

Pour conclure, on peut dire qu'à notre connaissance le benchmark MoMaS est l'un des seuls benchmarks à traiter des écoulements monophasiques avec du transport réactif. Dès lors, il peut être considéré comme un outil de validation nécessaire pour tout code de simulation réactif dans le cadre d'un écoulement monophasique. D'où l'importance de la réalisation de tous les tests inclus dans ce benchmark pour notre module monophasique avant d'étendre notre méthodologie aux écoulements diphasiques. L'ensemble des résultats est synthétisé dans l'annexe A. On a procédé dans ce paragraphe aux tests de comparaison effectués dans la synthèse du benchmark [31]. On démontre que nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par les équipes participantes au benchmark.

En terme de performance en temps CPU, on ne cite pas tous les temps CPU des cas tests mais on note, à titre d'exemple, que pour le cas Medium 2D diffusif, pour un maillage constitué de 21731 éléments, au temps final, on obtenait un temps CPU de 65h45min. Dans [31], afin de comparer l'efficacité des méthodes proposées, il était demandé aux participants de donner une évaluation du temps CPU nécessaire pour

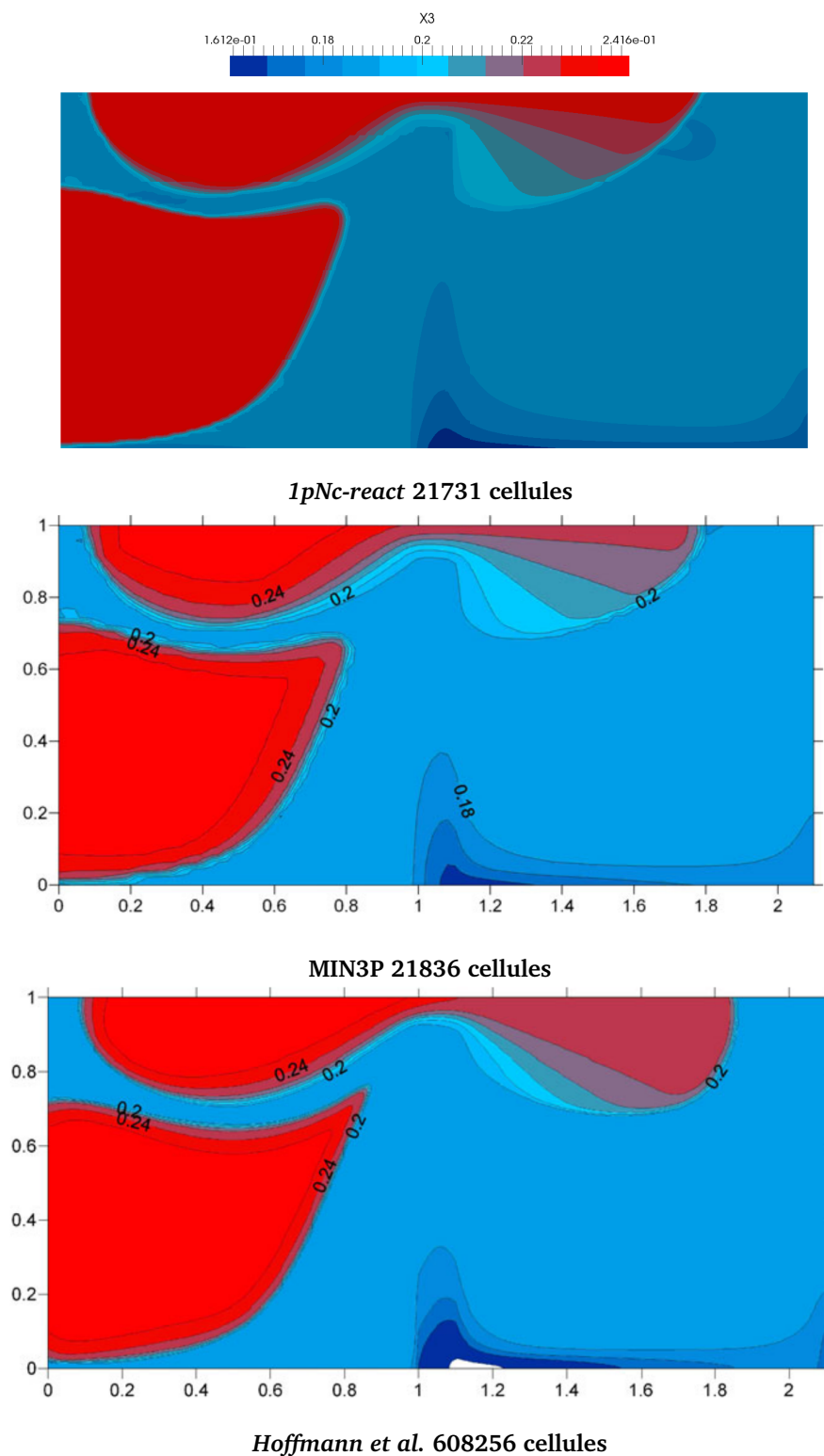


FIGURE 3.8 – Comparaison du profil de concentration de X_3 à $T = 1000$ s pour le cas "Easy" 2D advectif avec les résultats obtenus par les équipes MIN3P et Hoffmann et al. [31].

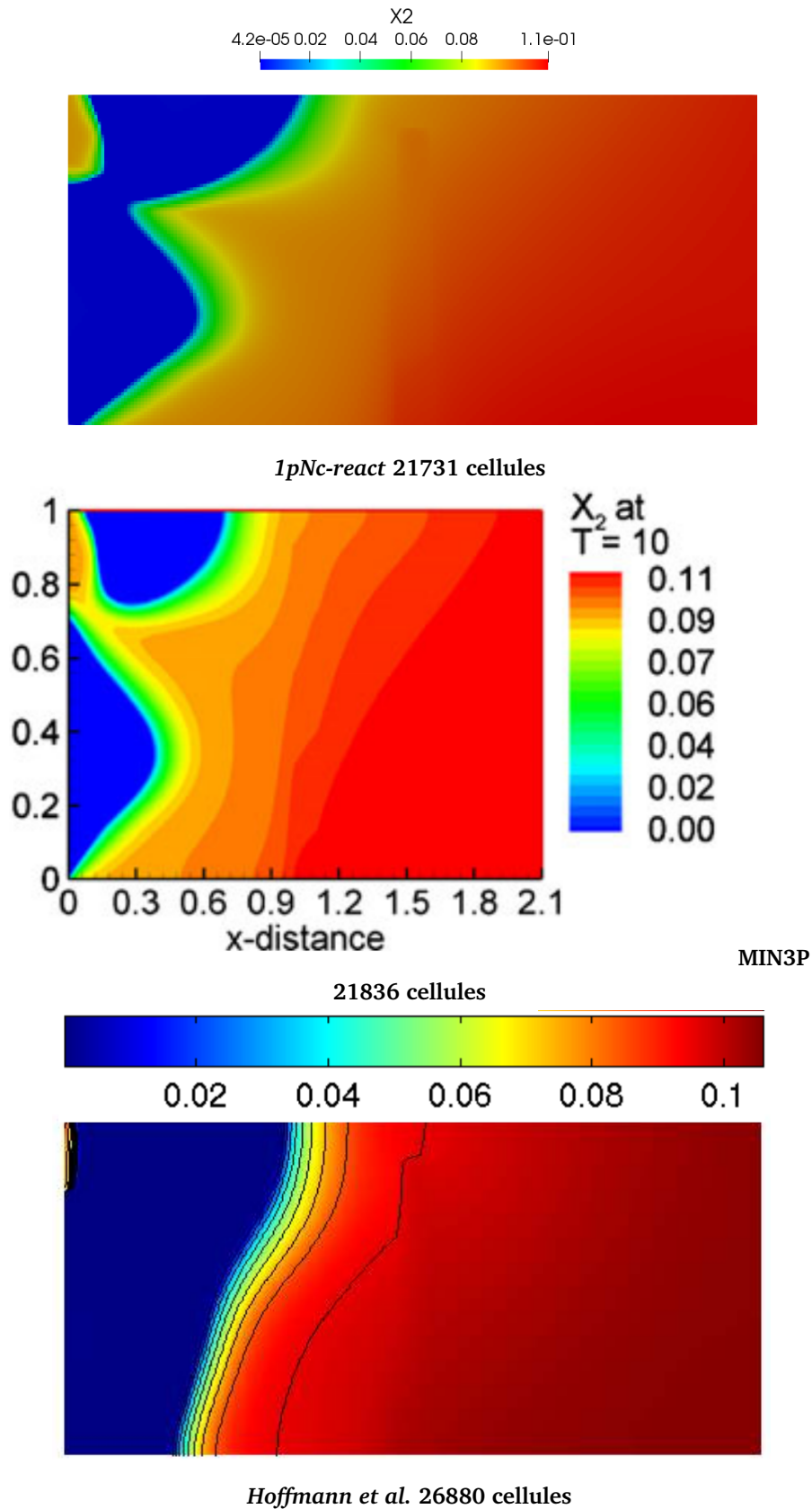


FIGURE 3.9 – Comparaison du profil de concentration de X_2 à $T = 1000$ s pour le cas "Medium" 2D dispersif avec les résultats obtenus par les équipes MIN3P [90] et Hoffmann et al. [67].

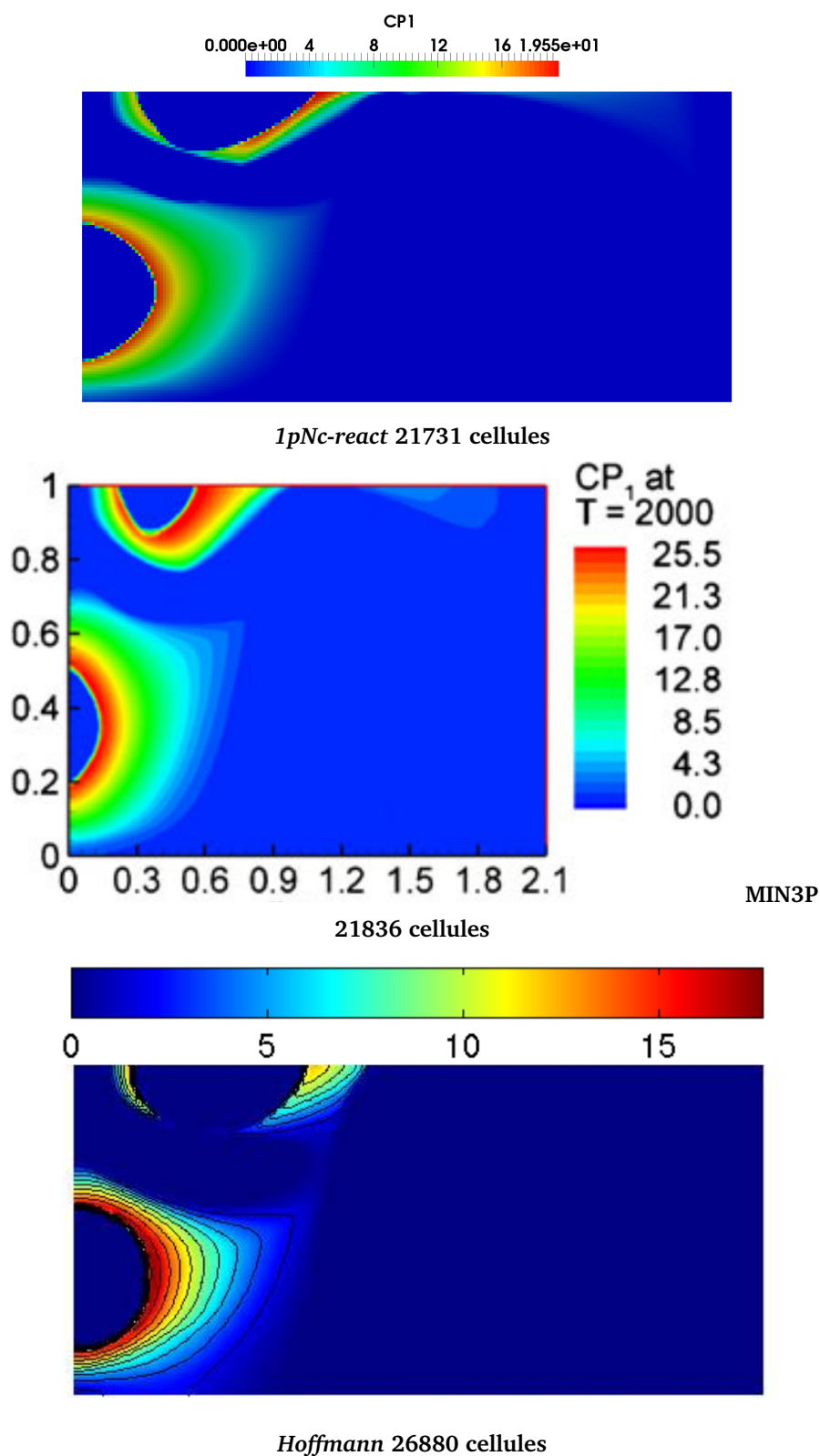


FIGURE 3.10 – Comparaison du profil de concentration de CP_1 à $T = 2000$ s pour le cas "Hard" 2D advectif avec les résultats obtenus par les équipes MIN3P [90] et Hoffmann et al. [67].

résoudre les cas de test. Pour réduire l'influence des différentes architectures de calcul, une unité de temps CPU a été définie comme le temps nécessaire pour calculer le produit de deux matrices réelles de taille (1.000×1.000) . Les temps de calcul ont alors été donnés dans [31] en unité de temps de calcul CPU basée sur le temps normalisé. N'ayant pas les mêmes ressources utilisées à l'époque, on ne peut pas avoir une idée claire sur les temps CPU obtenus par les autres équipes. On note néanmoins que dans [67], l'auteur obtient un temps normalisé de 15 secondes sur un processeur Intel Xeon 2.4 GHz (architecture NetBurst) avec 1GB RAM. Notre temps CPU normalisé est de 4.19 secondes. Suivant ce temps normalisé, notre temps performance en temps CPU normalisé pour le test cité ci dessus est de 56 492 unités CPU. On note que dans [90], où les auteurs adoptent eux aussi une approche DSA, un temps de 28 582 unités CPU. Il faut noter que notre objectif en considérant le benchmark MoMaS était de valider l'implémentation de l'approche implicite pour les écoulements monophasiques réactifs et non de la rendre la plus compétitive possible. Ainsi, nous ne nous sommes pas focalisés sur la recherche de la meilleure stratégie de pas temps possible ainsi que sur la réduction du temps de calcul. Ces points ont été surtout développés pour le cas diphasique pour rendre l'approche implicite compétitive avec l'approche séquentielle, comme nous le verrons dans le chapitre 5.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté notre méthodologie et le schéma numérique appliqué pour le développement et l'implémentation de notre module pour un écoulement monophasique avec transport réactif. On a adopté une formulation DSA puis on a développé un schéma volumes finis "Cell-centered" totalement implicite. Le système non linéaire a été résolu par une méthode de *Newton-Raphson*. Les systèmes linéaires obtenus ont été résolus par des méthodes itératives de *Krylov*. Notre schéma numérique est implémenté par la suite dans la plateforme de simulation *DuMuX*. Dans un deuxième temps, on a validé notre méthodologie sur des cas tests et des benchmarks. On a présenté le benchmark MoMaS qui regroupe un ensemble de cas test avec 3 systèmes chimiques progressifs en terme de complexité (Easy-Medium-Hard). Ces derniers sont réalisés dans des géométrie 1D et 2D, dans des régimes advectif et diffusif. Dans ce chapitre, on a présenté juste une partie des résultats, ceux qu'on a pu comparer directement avec les résultats de la synthèse du numéro spécial portant sur le benchmark [31]. Ces derniers sont en bon accord. L'ensemble des résultats est synthétisé dans l'annexe A à des fins de comparaison pour de futurs travaux. D'autres résultats numériques ont été présentés pour des cas tests bi et tridimensionnels pour le stockage du CO₂ dans l'article [9]. Dans ce dernier une comparaison a été réalisée avec une approche séquentielle sur un cas test particulier. Cette dernière a donné de meilleurs résultats en terme de temps CPU en faveur de l'approche totalement implicite. Enfin toujours dans [9], des tests de scalabilité faible et forte ont été effectués sur le même cas test dans une configuration 3D. Les résultats obtenus pour notre approche pour un écoulement monophasique nous ont encouragé à étendre cette approche au cas diphasique compositionnel réactif et à procéder à une comparaison encore plus approfondie de l'approche totalement implicite et l'approche séquentielle dans ce cadre.

Chapitre 4

MODÉLISATION D'ÉCOULEMENT DIPHASIQUE COMPOSITIONNEL AVEC TRANSPORT RÉACTIF

Sommaire

4.1 Introduction	67
4.2 Modèle mathématique pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif	68
4.2.1 Équations de conservation de masse	69
4.2.2 Relations constitutives	70
4.2.3 Choix des variables primaires	73
4.2.4 Formulation pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif	75
4.3 Approches pour le couplage écoulement diphasique, transport et chimie	76
4.3.1 Séparation des opérateurs ou approche séquentielle	78
4.3.2 Approche couplée totalement implicite	78
4.4 Conclusion	79

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif. On s'est limité aux écoulements à deux phases (liquide-gaz) avec échange de phases, mais notre étude peut être étendue à un cadre général d'écoulements multiphasiques compositionnels. Tout d'abord, on donne le modèle mathématique pour ce type d'écoulement. Il est constitué d'un ensemble d'EDPs non linéaires dégénérées. Les dégénérescences proviennent de la pression capillaire et des perméabilités relatives. Ces EDPs sont à nouveau couplées à des équations différentielles ordinaires et/ou algébriques modélisant la géochimie. Une attention particulière est requise pour gérer l'apparition ou la disparition de phases. Ainsi, un premier temps, on cite un certain

nombre de choix utilisés dans le modèle diphasique compositionnel pour les variables primaires physiques, à savoir les variables artificielles permanentes et le changement de variables pour gérer la disparition de phases. On détaille les équations d'état utilisées pour le calcul des densités de phases, ainsi que les lois d'équilibre de phases. On détaille par la suite le modèle général pour un écoulement diphasique avec transport réactif qui est retenu par la suite pour la discrétisation numérique. On distingue deux sous problèmes dans ce modèle général : le sous problème d'écoulement et le sous problème du transport réactif. Le sous problème d'écoulement est donné par un modèle standard d'écoulement diphasique compositionnel décrit par les équations de conservation de la masse des espèces dominantes dans les deux phases. Ces dernières sont couplées à des lois de solubilité et des lois d'équilibre de phases. Le deuxième sous problème est donné par les équations de transport des espèces chimiques non dominantes (qui jouent un rôle mineur dans le déplacement de la phase et son état thermodynamique). Ces dernières sont couplées aux lois d'action de masse et aux EDOs des réactions cinétiques. On discute les deux types d'approches utilisées pour la résolution numérique de ce type de problème, qui sont l'approche séquentielle qui consiste à découpler les deux sous problèmes cités ci dessus et l'approche totalement couplée qui consiste à résoudre l'intégralité des équations à chaque itération en temps. On cite brièvement un certain nombre de simulateurs utilisés pour chacune des deux approches.

4.2 Modèle mathématique pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif

On considère un écoulement à deux phases mobiles $\alpha = l, g$ (liquide et gaz) et une phase immobile $\alpha = s$ (solide). On note E^{2p} l'ensemble des espèces appartenant aux deux phases. E^{rt} dénote le reste des espèces présentes dans une seule phase. On fait l'hypothèse simplificatrice selon laquelle chaque espèce présente dans la phase gaz est en équilibre avec sa forme liquide et ne participe pas à d'autres réactions. Elle est alors considérée comme une espèce secondaire. Le tableau (4.1) illustre un exemple de système chimique dans le cas d'un scénario d'injection de CO_2 dans un aquifère salin.

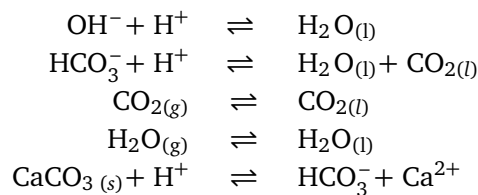


Tableau 4.1 – Exemple d'un système chimique d'injection de CO_2 dans un aquifère salin [110].

Ce système chimique est composé de $N^c = 9$ espèces chimiques impliquées dans $N^r = 5$ réactions dont 4 réactions à l'équilibre et une réaction cinétique pour la calcite $\text{CaCO}_3(s)$. Les espèces chimiques sont partagées comme suit :

- $E^{2p} : \{ \text{H}_2\text{O}_{(l)}, \text{CO}_{2(l)}, \text{H}_2\text{O}_{(g)}, \text{CO}_{2(g)} \}$,
- $E^{rt} : \{ \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-, \text{HCO}_3^-, \text{CaCO}_3(s) \}$,
- $E^l : \{ \text{H}_2\text{O}_{(l)}, \text{CO}_{2(l)}, \text{H}^+, \text{Ca}^{2+} \}$,

- $E^{\bar{i}} : \{OH^-, HCO_3^-, CO_{2(g)}, H_2O_{(g)}, CaCO_{3(s)}\}$,
- $E^{\bar{i}} \setminus E^{kin} : \{OH^-, HCO_3^-, CO_{2(g)}, H_2O_{(g)}\}$,
- $E^{kin} : \{CaCO_{3(s)}\}$.

4.2.1 Équations de conservation de masse

Lorsque la transition de phase est possible, la conservation de masse est formulée pour chaque espèce chimique i , ($i = 1, \dots, N^c$). Ainsi, le système d'équations est donné de manière à décrire la transition de phase tel que les phénomènes de vaporisation et de dissolution. L'indice $\alpha = l, g, s$, réfère respectivement aux phases l liquide, g gaz et s solide. La conservation de masse pour une espèce chimique i dans chaque phase $\alpha = l, g, s$ est donnée comme suit :

- Pour les espèces secondaires issues des réactions à l'équilibre :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\phi \rho_\alpha S_\alpha x_\alpha^i) + \nabla \cdot (\rho_\alpha x_\alpha^i \vec{q}_\alpha - \rho_\alpha \phi S_\alpha D_\alpha \nabla x_\alpha^i) = -r_e^i, & i \in E^{\bar{m}} \setminus E^{kin} \quad \alpha \in \{l, g\}, \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho_s x_s^i) = -r_e^i, & i \in E^{\bar{s}} \setminus E^{kin} \quad \alpha \in \{s\}. \end{cases} \quad (4.2.1)$$

où r_e^i est le taux de réaction de l'espèce secondaire issue de la réaction à l'équilibre i . On rappelle que l'ensemble $E^{\bar{m}}$ (respectivement $E^{\bar{s}}$) représente l'ensemble des espèces chimiques secondaires mobiles (respectivement sorbées). E^{kin} dénote l'ensemble des espèces cinétiques.

- Pour les espèces secondaires issues des réactions cinétiques :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\phi S_\alpha \rho_\alpha x_\alpha^i) + \nabla \cdot (\rho_\alpha x_\alpha^i \vec{q}_\alpha - \rho_\alpha \phi S_\alpha D_\alpha \nabla x_\alpha^i) = -r_{kin}^i, & i \in E^{kin}, \quad \alpha \in \{l, g\}, \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho_s x_s^i) = -r_{kin}^i, & i \in E^{kin}, \quad \alpha \in \{s\}, \end{cases} \quad (4.2.2)$$

où r_{kin} est le taux de réaction cinétique donné dans le chapitre 2.

- Pour les espèces primaires :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\phi S_\alpha \rho_\alpha x_\alpha^i) + \nabla \cdot (\rho_\alpha x_\alpha^i \vec{q}_\alpha - \rho_\alpha \phi S_\alpha D_\alpha \nabla x_\alpha^i) = \sum_{j \in E^{\bar{i}}} \nu_{ji} r^j, & i \in E^m, \quad \alpha \in \{l, g\}, \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho_s x_s^i) = \sum_{j \in E^{\bar{i}}} \nu_{ji} r^j, & i \in E^s, \quad \alpha \in \{s\}, \end{cases} \quad (4.2.3)$$

où S_α est la saturation de la phase α [-]. ρ_α est la densité molaire de la phase [$mol.m^{-3}$]. D_α [$m^2.s^{-1}$] est le tenseur de diffusion-dispersion dans la phase α supposé indépendant de l'espèce i et ne dépend que de la phase α . Dans (4.2.3), le taux de réaction r^j peut être un taux de réaction à l'équilibre ou cinétique. Les équations de conservation de masse sont écrites par l'intermédiaire des fractions molaires des espèces x_α^i . Il est possible d'écrire ces dernières en fonction des fractions massiques X_α^i ou des concentrations molaires $c_\alpha^i = \rho_\alpha x_\alpha^i$ (cf. § 2.2.3). Pour simplifier l'écriture du problème, le terme source est supposé nul.

4.2.2 Relations constitutives

Le système des équations de conservation de masse (4.2.1)-(4.2.3) pour chaque espèce i dans chaque phase est complété par les relations constitutives suivantes. La loi de *Darcy-Muskat* est utilisée pour le calcul de la vitesse à partir des pressions des phases mobiles par l'intermédiaire des perméabilités relatives. La pression capillaire traduit la différence de pression entre les deux phases sur l'interface de ces deux dernières.

4.2.2.1 Loi de Darcy-Muskat

La vitesse de l'écoulement est donnée par la loi de Darcy-Muskat :

$$\vec{q}_\alpha = -\mathbb{K}\lambda_\alpha(\nabla P_\alpha - \rho_{mass,\alpha}\vec{g}) \quad (4.2.4)$$

où $\lambda_\alpha = \frac{kr_\alpha}{\mu_\alpha}$ est la mobilité de la phase α . Elle est donnée comme rapport de kr_α , la perméabilité relative de la phase α [-] et μ_α , la viscosité dynamique de la phase α [Pa.s]. $\rho_{mass,\alpha}$ est la densité massique de la phase α [kg.m⁻³].

4.2.2.2 Perméabilités relatives

La perméabilité relative kr_α intervient lorsque deux fluides immiscibles sont en mouvement dans le même milieu poreux. Les deux fluides se gênant mutuellement, la perméabilité relative pondère le terme de perméabilité absolue dans la loi de Darcy. Elle dépend de la saturation (cf. [34]) et elle est donnée par des modèles empiriques ou des mesures expérimentales. On cite les deux modèles empiriques les plus utilisés de *Brooks Corey* et *van Genuchten* :

Modèle de Brooks Corey

$$k_{rl}(S_l) = \left(\frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr}} \right)^{-l+1+\frac{2}{\lambda}}, \quad (4.2.5)$$

$$k_{rg}(S_l) = \left(1 - \frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr}} \right)^b \left(1 - \left(\frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr}} \right)^{1+\frac{2}{\lambda}} \right), \quad (4.2.6)$$

où S_{lr} est la saturation résiduelle liquide, $l, b, \lambda > 0$ sont des constantes.

Modèle de van Genuchten

$$k_{rl}(S_l) = \sqrt{\frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr}}} \left(1 - \left(1 - \left(\frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr}} \right)^{\frac{1}{n}} \right)^m \right)^2, \quad (4.2.7)$$

$$k_{rg}(S_l) = \left(1 - \frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr}} \right)^{\frac{1}{3}} \left(1 - \left(\frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr}} \right)^{\frac{1}{n}} \right)^{2m}, \quad (4.2.8)$$

où m, n sont des constantes, avec $n > 1$, $m = 1 - \frac{1}{n}$.

4.2.2.3 Pression capillaire

L'interface qui sépare deux phases est caractérisée par une tension interfaciale due aux effets de collision et d'adhésion entre les deux phases. Cette tension induit une différence de pression dite pression capillaire :

$$P_c = P_g - P_l. \quad (4.2.9)$$

Certains modèles expérimentaux ont démontré une forte corrélation entre la saturation liquide et la pression capillaire dans une certaine mesure (cf. [34]). Dans la suite on cite les deux modèles expérimentaux de *Brooks Corey* et *van Genuchten* utilisés pour le calcul de la pression capillaire à partir de la saturation liquide :

Modèle de Brooks Corey

$$P_c(S_l) = P_e \left(\frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr}} \right)^{-\frac{1}{\lambda}}, \quad (4.2.10)$$

où P_e [Pa] est la pression d'entrée et λ [-] est une constante.

Modèle de van Genuchten

$$P_c = \frac{1}{\alpha} \left(\left(\frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr}} \right)^{-\frac{1}{m}} - 1 \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (4.2.11)$$

où m [-], n [-] et α [Pa⁻¹] sont des constantes.

4.2.2.4 Relations de fermeture

Le système (4.2.1)- (4.2.3) est fermé par la loi de pression capillaire (4.2.9) ainsi que le total des saturations et le total des fractions molaires ou massiques dans chacune des phases :

$$S_g + S_l = 1, \quad (4.2.12)$$

$$\sum_{i \in E} x_\alpha^i = 1, \quad \text{ou} \quad \sum_{i \in E} X_\alpha^i = 1, \quad \alpha \in \{l, g, s\}. \quad (4.2.13)$$

4.2.2.5 Densité

Le calcul de la densité des phases est fait par les relations entre la densité de la phase, la pression et les fractions molaires (massiques) des espèces constituantes de la phase. Comme c'est le cas pour la pression capillaire ou la perméabilité relative, ces dernières sont données par des lois empiriques et des observations.

Phase liquide : Dans la littérature, la densité de la phase liquide s'écrit sous la forme générale :

$$\rho_{mass,l} \equiv \rho_l(P_l, x_l^i). \quad (4.2.14)$$

Dans le cas où la phase liquide est incompressible, la forme la plus simple pour les équations d'état est donnée par : $\rho_{mass,l} = const$. Une autre proposition dans [52] pour la densité de la phase liquide est d'écrire : $\rho_{mass,l} X_l^{H_2O} = const$.

Phase gaz : À température constante, la densité de la phase gaz est donnée comme fonction de la pression de la phase gaz P_g :

$$\rho_{mass,g} = F_g(P_g). \quad (4.2.15)$$

La phase gazeuse est considérée comme étant un mélange de différents composants gazeux. On note P_g^i la pression partielle pour chaque composant i du mélange. La loi de Dalton décrit la pression globale de la phase gaz comme étant la somme des pressions partielles des composants de la phase gaz (4.2.16) :

$$P_g = \sum_{i=1}^{N_g} P_g^i, \quad (4.2.16)$$

où N_g est le nombre des composants gazeux et $P_g^i = x_g^i P_g$. Quand la phase gaz contient un seul composant i ou si la fraction molaire des autres espèces chimiques à l'intérieur de la phase gaz est négligeable par rapport à la fraction de ce dernier alors on peut écrire $P_g^i = P_g$. La dépendance de la densité de la phase gaz vis-à-vis P_g^i du composant i est décrite par la fonction :

$$\rho_{mass,g} \equiv \rho_g^{mass}(P_g^i, x_g^i). \quad (4.2.17)$$

— Le choix le plus simple est la loi des gaz parfaits :

$$\rho_{mass,g} = \frac{\sum_{i=1}^{N_g} x_g^i M^i}{V_m}, \quad (4.2.18)$$

où V_m dans (4.2.18) est le volume molaire donné par :

$$V_m = \frac{RT}{P_g}, \quad (4.2.19)$$

où T est la température du gaz et R est la constante de gaz universelle.

— Dans le cas de Peng-Robinson [104], le volume molaire V_m est calculé par la résolution de l'équation :

$$P_g^i = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}, \quad (4.2.20)$$

où a , b sont des constantes expérimentales.

— Pour le cas du CO_2 dans la phase gaz, [117] propose une fonctionnelle de l'équation d'état obtenue à partir de l'énergie de Helmholtz du gaz, $\phi = \phi^0 + \phi^r$, où ϕ^0 correspond au comportement du gaz idéal et ϕ^r correspond au comportement du fluide résiduel de CO_2 . La fonctionnelle est donnée par :

$$\rho_g^{\text{CO}_2} = \frac{P_g^{\text{CO}_2}}{x_g^{\text{CO}_2} RT (1 + \delta \phi^r(\delta, T))}, \quad (4.2.21)$$

où :

— $\delta = \frac{c^{\text{CO}_2}}{c^{\text{CO}_2, \text{crit}}}$, où $c^{\text{CO}_2, \text{crit}}$ est une constante expérimentale,

— $\phi^r(\delta, T)$ est une fonction obtenue à partir de données expérimentales (la forme exacte est donnée dans [117]).

4.2.2.6 Échange de masse entre phases

Il est nécessaire dans le cas d'un écoulement diphasique compositionnel de tenir compte de l'échange de masse entre les phases. Des phénomènes de vaporisation ou de dissolution peuvent conduire à la disparition ou l'apparition locale des phases. La loi d'équilibre de phase décrit l'équilibre entre les phases par une relation entre la fraction molaire ou massique du composant gaz dans la phase liquide et la pression partielle dans la phase gaz de ce dernier. Cette loi est dite loi de solubilité $F_{sol}(x_l^i, P_g^i)$.

$$F_{sol}(x_l^i, P_g^i) = 0. \quad (4.2.22)$$

On cite l'exemple de la loi d'Henry valable pour de faibles fractions dissoutes et de faibles pressions. Cette dernière permet de quantifier la quantité de l'espèce gaz dissoute dans la phase liquide. Une forme simple est donnée par :

$$P_g^i = \frac{\rho_l}{H} X_l^i, \quad (4.2.23)$$

où H est la constante d'Henry qui dépend de la température [40]. La loi d'équilibre de phase peut aussi être écrite par l'intermédiaire de l'égalité des activités pour les espèces présentes dans les deux phases :

$$a_g^{\bar{i}} = K^i a_l^i, \quad i \in E^{2p}, \quad (4.2.24)$$

où K^i est la constante d'équilibre de phase. \bar{i} réfère à l'indice de la forme gaz de l'espèce liquide $i \in E^{2p}$. On a vu dans le chapitre 2 que l'activité d'une espèce dans la phase gaz est donnée par sa fugacité.

4.2.3 Choix des variables primaires

Une question importante qui est abordée lors de la sélection des variables primaires est l'apparition et la disparition locale d'une des deux phases. Cela provoque des problèmes puisque dans les régions où les pores sont remplis de liquide seulement par exemple, les équations de conservation de masse associées aux variables physiques de la phase gazeuse dégénèrent. Dès lors, il n'est pas possible d'utiliser un choix standard de variables primaires physiques qui inclurait la saturation d'une phase et la pression de la deuxième phase. Une possibilité pour pallier à ce problème est le changement des variables primaires lorsqu'une phase apparaît ou disparaît. Une possibilité, par exemple est de commuter la saturation de la phase inexistante par la fraction molaire (massique) de l'espèce dominante de la phase inexistante présente dans l'autre phase. Une autre manière pour traiter ce problème est de faire un choix de variables persistantes non physiques qui convient pour décrire à la fois les phases présentes et non présentes localement. Plusieurs approches sont données dans la littérature dans ce contexte pour choisir ces variables persistantes non physiques. Dans la suite on détaille les stratégies utilisées pour traiter l'apparition et la disparition des phases.

4.2.3.1 Changement de variables

Une stratégie largement utilisée pour gérer l'apparition ou la disparition d'une phase est le changement des variables primaires [37]. L'idée est de mettre à jour l'ensemble des

variables primaires dans le cas où une variable a dépassé ses limites physiques. Dans ce cas, au moins une variable primaire doit être remplacée par une autre pour s'assurer que toutes les variables restent physiquement significatives. Dans le cas où la phase liquide et la phase gazeuse coexistent, la saturation d'une phase et la pression de l'autre phase sont utilisées comme variables primaires. Le changement de variables est fait en commutant la saturation de la phase inexistante par la fraction molaire (massique) de l'espèce dominante de la phase inexistante présente dans l'autre phase. Une espèce est dite dominante quand elle joue un rôle important dans l'état thermodynamique et le déplacement des phases. Ce changement des variables primaires est détecté si la saturation d'une phase devient négative. Le changement de variable est capable de gérer le processus de disparition et apparition des phases. Les variables primaires sont données sur chaque cellule en fonction des phases présentes dans cette dernière. Cela dit, ce changement apporte certains inconvénients notamment les perturbations au niveau des itérations de *Newton*. En effet, quand un changement de phases présentes est fait, la structure de la matrice Jacobienne change [84].

4.2.3.2 Variables primaires persistantes

Dans la plupart des cas, les variables persistantes sont définies en étendant artificiellement la portée des variables physiques à des états de phase non physiques, ou en utilisant des variables entièrement non physiques. On propose ici une liste non exhaustive de références :

- Dans [15], les auteurs utilisent une extension de la pression de la phase gaz par l'intermédiaire de la loi d'Henry.
- Dans [26], les auteurs utilisent la pression liquide P_l et une concentration totale pour l'hydrogène :

$$c_{tot}^H = S_l c_l^H + S_g c_g^H,$$

pour le cas de migration de l'hydrogène dans un dépôt de déchets nucléaires souterrain. c_l^H et c_g^H dénotent la concentration de l'hydrogène respectivement dans la phase liquide et gaz. En utilisant la loi d'Henry, les saturations sont calculées explicitement en utilisant l'inverse de la fonction de pression capillaire.

- Dans [80], les auteurs utilisent une extension des pressions, saturations et fugacités avec une condition de complémentarité.
- Dans [87], les auteurs utilisent une fraction molaire totale pour l'espèce chimique dominante dans la phase gaz et une pression moyenne dans un écoulement diphasique (liquide-gaz) compositionnel à deux composants. On note i l'indice de l'espèce non dominante dans la phase gaz (par exemple, l'hydrogène ou CO₂) La fraction molaire totale est donnée par :

$$X = \frac{\rho_g x_g^i S_g + \rho_l x_l^i S_l}{\rho_g S_g + \rho_l S_l}.$$

La pression moyenne est donnée par :

$$P = \gamma(S_g)P_g + (1 - \gamma(S_g))P_l,$$

où γ est une fonction de poids appropriée. Ce choix de variables est significatif quelque soit l'état de phase. Le modèle est donc capable de gérer la disparition

de l'une ou l'autre des phases. Le système d'équations utilisé pour calculer les variables à partir de X et P représente un problème de complémentarité non linéaire.

- Dans [33], les auteurs proposent l'utilisation de P_l et S_l ainsi que la fraction molaire x_l^H de l'hydrogène comme inconnues principales. Ce dernier introduit des contraintes de complémentarité pour assurer que S_l reste dans l'intervalle physique entre 0 et 1. On distingue alors deux cas. Dans le cas où la phase gazeuse existe, on a :

$$1 - S_l > 0 \quad \wedge \quad HM^H(P_l + P_c(S_l)) - c_l^H = 0,$$

où H est la constante d'Henry, M^H est la masse molaire de l'hydrogène. Dans le cas où seule la phase liquide existe, on a :

$$1 - S_l = 0, \quad \wedge \quad HM^H(P_l + P_c(S_l)) - c_l^H \geq 0.$$

Ces contraintes sont ré-écrites en tant que problème de complémentarité non linéaire par :

$$\begin{cases} (1 - S_l)(HM^H(P_l + P_c(S_l)) - c_l^H) = 0, \\ 1 - S_l \geq 0 \quad HM^H(P_l + P_c(S_l)) - c_l^H \geq 0. \end{cases}$$

- Dans [101], les auteurs introduisent une saturation étendue S qui peut prendre des valeurs négatives et des valeurs supérieures à 1 ainsi qu'une pression de gaz étendue. Dans les régions à deux phases, toutes les variables étendues sont égales à leurs correspondantes physiques.
- Dans [97], les auteurs étendent la portée de la pression de la phase gazeuse et la pression capillaire et les utilisent comme des variables primaires. En l'absence de la phase gazeuse, la pression de gaz étendue est définie comme la pression correspondante à la quantité du gaz dissous dans la phase liquide selon la fonction de solubilité. Partant de ce point, la pression capillaire étendue est définie à partir de la pression de gaz étendue.
- Dans [12], les auteurs considèrent un modèle de variables artificielles permanentes pour la modélisation d'un écoulement diphasique (liquide-gaz) compositionnel. Ils introduisent une variable de pression globale qui découple partiellement les équations. La deuxième variable permanente considérée est la densité massique totale pour la phase gaz.

4.2.4 Formulation pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif

On vu dans le chapitre 2 que le terme de réaction pour chaque espèce i est donné comme une combinaison linéaire des taux de réactions auxquelles l'espèce i participe multipliés par les termes de la matrice stœchiométrique (2.3.8). On a pu alors distinguer les espèces chimiques primaires et secondaires. Chaque réaction donne lieu à une seule espèce secondaire, dont le coefficient stœchiométrique est -1 . Parmi les espèces secondaires, on distingue les espèces cinétiques dont le taux de réaction est donné comme fonction des fractions molaires (massiques) ou encore des concentrations molaires des autres espèces. Analogiquement au modèle d'écoulement monophasique (2),

on considère les concentrations molaires comme variables principales. En négligeant le gradient de la densité molaire $\nabla\rho_\alpha$, issu du terme de diffusion, on peut alors écrire le terme d'advection diffusion en fonction des concentrations comme suit :

$$\begin{cases} \theta_\alpha = \phi S_\alpha, & L_\alpha(c_\alpha^i) = \nabla \cdot (c_\alpha^i \vec{q}_\alpha - S_\alpha D_\alpha \nabla c_\alpha^i), & \alpha \in \{l, g\}, \\ \theta_s = 1, & L_s = 0. \end{cases}$$

On écrit alors le système d'équations sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_\alpha c_\alpha^i) + L_\alpha(c_\alpha^i) = \sum_{j \in E^I} \nu_{ji} r^j, \quad i \in E^I, \quad \alpha \in \{l, g, s\}, \quad (4.2.25)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_\alpha c_\alpha^i) + L_\alpha(c_\alpha^i) = -r_e^i, \quad i \in E^I \setminus E^{kin}, \quad \alpha \in \{l, g, s\}, \quad (4.2.26)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_\alpha c_\alpha^i) + L_\alpha(c_\alpha^i) = -r_{kin}^i, \quad i \in E^{kin}, \quad \alpha \in \{l, g, s\}. \quad (4.2.27)$$

Le terme de réaction de l'espèce primaire i est illustré dans l'équation suivante comme étant la contribution des réactions à l'équilibre et des réactions cinétiques :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_\alpha c_\alpha^i) + L_\alpha(c_\alpha^i) = \sum_{j \in E^I \setminus E^{kin}} \nu_{ji}^e r_e^j + \sum_{j \in E^{kin}} \nu_{ji}^k r_{kin}^j, \quad i \in E^I, \quad \alpha \in \{l, g, s\}. \quad (4.2.28)$$

Pour éliminer les taux de réactions à l'équilibre, on suit la même méthodologie que celle utilisée dans le chapitre 2 pour le modèle monophasique avec transport réactif. Dans ce chapitre, pour simplifier, on n'utilise pas d'approche matricielle comme c'est le cas dans le chapitre 2. On applique ainsi une combinaison linéaire des équations de conservation de masse pour les espèces secondaires à l'équilibre pour éliminer les taux de réactions r_e^i dans l'équation (4.2.28). Ceci nous donne $N^c - N^r$ nouvelles équations (4.2.29) pour les espèces primaires E^I , en plus des N^k équations (4.2.27) pour les espèces cinétiques et N^e loi d'action de masse (2.2.16). L'équation pour les espèces primaires mobiles est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta_\alpha c_\alpha^i) + L_\alpha(c_\alpha^i) + \sum_{j \in E^I \setminus E^{kin}} \nu_{ji}^e \left(\frac{\partial}{\partial t}(\theta_{\alpha_j} c_{\alpha_j}^j) + L_{\alpha_j}(c_{\alpha_j}^j) \right) &= \sum_{j \in E^{kin}} \nu_{ji}^k r_{kin}^j, \\ i \in E^I, \quad \alpha \in \{l, g, s\}. & \end{aligned} \quad (4.2.29)$$

Dans la somme des contributions des espèces secondaires dans (4.2.29), l'indice α_j correspond à la phase contenant l'espèce secondaire j .

4.3 Approches pour le couplage écoulement diphasique, transport et chimie

Pour notre approche de résolution numérique du modèle d'écoulement diphasique avec transport réactif en milieux poreux, on adopte un choix de variables standard avec un

changement de variables. On fait la distinction entre l'ensemble des espèces présentes dans les deux E^{2p} et le reste des espèces E^{rt} . Cette distinction a pour but de mettre en évidence les différentes approches de couplage. Tenant compte de cette distinction, on peut écrire le problème du transport réactif pour un écoulement diphasique en deux sous problèmes :

Écoulement diphasique compositionnel :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_l c_l^i + c_g^{\bar{i}}) + L_l(c_l^i) + L_g(c_g^{\bar{i}}) + \sum_{j \in E^{\bar{l}} \setminus (E^{2p} \cup E^{kin})} \nu_{ji}^e \left[\frac{\partial}{\partial t} (\theta_{\alpha_j} c_{\alpha_j}^j) + L_{\alpha_j}(c_{\alpha_j}^j) \right] = \sum_{j \in E^{kin}} \nu_{ji}^k r_{kin}^j, \quad i \in E^l \cap E^{2p}, \quad (4.3.1)$$

$$a_g^{\bar{i}} = K^i a_l^i, \quad \bar{i} \in E^{\bar{l}} \cap E^{2p}. \quad (4.3.2)$$

Problème du transport réactif

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\theta_{\alpha} c_{\alpha}^i + \sum_{j \in E^{\bar{l}} \setminus E^{kin}} \nu_{ji}^e \theta_{\alpha_j} c_{\alpha_j}^j \right) + L_{\alpha}(c_{\alpha}^i) + \sum_{j \in E^{\bar{l}} \setminus E^{kin}} L_{\alpha_j}(\nu_{ji} c_{\alpha_j}^j) = \sum_{j \in E^{kin}} \nu_{ji}^k r_{kin}^j, \quad i \in E^l \cap E^{rt}, \quad (4.3.3)$$

$$a_{\alpha}^j = K^j \prod_{i \in E^l} (a_{\alpha}^i)^{\nu_{ji}}, \quad j \in (E^{rt} \cap E^{\bar{l}}) \setminus E^{kin}, \quad (4.3.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_{\alpha} c_{\alpha}^i) + L_{\alpha}(c_{\alpha}^i) = -r_{kin}^i, \quad i \in E^{rt} \cap E^{kin}. \quad (4.3.5)$$

Les deux sous problèmes correspondent à un problème usuel d'un écoulement diphasique compositionnel et un problème de transport réactif donné par les équations de conservation de masse du reste des espèces chimiques. On rappelle que dans l'équation (4.3.1) et (4.3.2), i et \bar{i} représente respectivement une espèce dans la phase liquide et son analogue dans la phase gazeuse. Ces espèces sont en équilibre. Cet équilibre est traduit par l'équation (4.3.2) qui est une loi de solubilité. En général, dans un écoulement diphasique compositionnel, une espèce liquide est dominante dans la phase liquide (par exemple H_2O) et une espèce gaz est dominante dans la phase gaz (par exemple CO_2). Ces dernières sont présentes dans les deux phases. Une distinction utilisant la formulation des espèces dominantes est efficace lorsque l'impact sur l'écoulement des autres espèces est négligeable comparé aux espèces dominantes.

Dans la suite, on liste les approches utilisées pour la résolution numérique du modèle d'écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif décrit précédemment. Le système est composé de deux sous problèmes, le problème de l'écoulement diphasique (4.3.1)-(4.3.2) et le problème du transport réactif (4.3.3)-(4.3.5). Deux niveaux de couplage s'imposent. Le premier niveau est le couplage entre le problème de l'écoulement diphasique et le problème du transport réactif. On distingue alors l'approche

dite séparation d'opérateurs ou approche séquentielle, où l'écoulement est découplé du transport réactif et l'approche totalement couplée, où ces deux derniers sont couplés. Le deuxième niveau de couplage se fait au niveau du problème du transport réactif et la chimie régie par les équations (4.3.3)-(4.3.5). On applique alors le processus de couplage utilisé dans le cas d'un écoulement monophasique. La chimie est alors couplée ou découplée du transport donnant lieu aux mêmes approches utilisées dans le contexte de l'écoulement monophasique. Dans ce qui suit on rappelle quelques approches utilisées dans la littérature présentées plus en détail dans le chapitre 1.

4.3.1 Séparation des opérateurs ou approche séquentielle

La séparation des opérateurs est plus répandue dans les simulateurs numériques que l'approche couplée. La différence se situe au niveau de l'approche utilisée pour le couplage transport/chimie. Parmi les simulateurs connus dans la littérature, on cite de façon non exhaustive HYDROGEOCHEM, IPARS, TOUGHREACT, STOMP, PFLOTRAN, MIN3P, NUFT, CORE 2D V4 (une description détaillée des codes est donnée dans [119, 141]). Dans le contexte des approches séquentielles pour le problème du transport réactif, TOUGHREACT, STOMP, CORE utilisent une approche séquentielle itérative. Dans le code HYTEC [114, 115], une extension du module d'écoulement monophasique par l'intermédiaire de l'approche SIA est faite à un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif. Les différentes variantes de l'approche globale pour le couplage transport/chimie sont utilisées dans HYDROGEOCHEM, PFLOTRAN, MIN3P, NUFT. L'approche DSA pour le sous problème du transport réactif est utilisée dans le code MIN3P [89]. D'autres codes utilisent la forme standard de l'approche globale pour le sous problème du transport réactif tel que PFLOTRAN, couplant tout les équations sans substitution dans [63]. Dans HYDROGEOCHEM, TOUGHREACT, PFLOTRAN, l'interaction entre les sous problèmes de l'écoulement et du transport réactif tient compte des modifications des paramètres tels que la porosité, la perméabilité, la tortuosité et la viscosité causées par les changements de distribution des espèces chimiques décrites par le module du transport réactif. Une autre différence entre certains codes réside dans les équations utilisées pour l'écoulement. IPARS, TOUGHREACT, STOMP, PFLOTRAN, CORE utilisent les équations de conservations de masse pour le système diphasique décrite dans ce chapitre. HYDROGEOCHEM, MIN3P, NUFT utilisent un modèle simplifié en se basant sur l'équation de Richards. Une des restriction pour ces derniers est que l'équation de Richards n'est valable que dans le cas où la phase gaz est à pression statique.

4.3.2 Approche couplée totalement implicite

L'approche couplée pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif dans un milieu poreux consiste à résoudre les deux sous problèmes du modèle diphasique avec transport réactif simultanément à chaque itération en temps. La complexité due au grand nombre de variables et au couplage des équations fait que peu de simulateurs utilisent cette approche. On cite les travaux de [53] qui résout l'ensemble du système des équations de conservation de masse, les lois d'action de masse et les équations pour la cinétique par une approche totalement couplée totalement implicite.

Une suite de ce travail a été effectuée dans [54] en introduisant le cas où la phase liquide disparaît et réapparaît. Un traitement spécial est effectué pour la gestion des espèces de la phase liquide après sa disparition. C'est le cas des minéraux comme le sel dans un aquifère salin. On cite aussi l'approche utilisée dans [28], où le schéma de réduction utilisé précédemment dans [67] a été généralisé pour un écoulement multiphasique. Le schéma consiste à introduire de nouvelles variables, permettant de rendre le système moins non linéaire et de découpler certaines équations du reste du système. Dans [98], les auteurs utilisent une méthode implicite adaptative, qui n'est pas une approche entièrement implicite. Cette méthode est expliquée en détail dans le paragraphe 5.2.3.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, on a introduit le modèle mathématique pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif. Le modèle est donné par un système composé des équations de conservation de masse couplées aux lois de la chimie et aux lois d'équilibre de phase. La densité des phases est donnée moyennant les équations d'état.

Pour le choix des inconnues, deux types de choix sont possibles. Le premier est le changement de variables. Les pressions ou saturations commutent dans le cas où l'une des phases disparaît pour passer à un régime d'écoulement monophasique. Le deuxième choix est l'utilisation de variables permanentes pour la gestion de l'apparition/disparition des phases. Cela est fait par l'intermédiaire de l'extension des variables physiques dans la plupart des travaux dans la littérature.

Dans un deuxième temps, on a présenté le modèle mathématique général pour les écoulements diphasiques compositionnels qui est retenu par la suite pour la discrétisation numérique. Ce dernier est un système fortement non linéaire d'EDPs couplées à des systèmes algébriques et/ou des EDOs. Les inconnues considérées dans le cadre de nos applications sont la pression, la saturation et les concentrations des espèces chimiques impliquées dans l'écoulement et le transport. Pour gérer l'apparition et la disparition des phases, on a adopté un changement de variables. On remplace la saturation liquide par la concentration liquide de l'espèce dominante dans la phase gaz (par exemple le CO_2) dans le cas de la disparition de la phase liquide par exemple. L'ensemble des équations du système sont fortement couplées, mais peuvent être réparties en deux sous problèmes. Un problème d'écoulement et un problème de transport réactif. Le couplage de ces derniers peut être considéré différentes manières.

Plus généralement, deux niveaux de couplage existent pour la résolution d'un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif. Un premier couplage est considéré entre l'écoulement, donné par les équations de conservation de masse pour les espèces dominantes des deux phases, et le problème du transport réactif avec le reste des espèces chimiques. Un deuxième couplage est fait entre le problème du transport réactif avec les équations de conservation de masse pour le reste des espèces chimiques et les lois de la chimie. Comme c'est le cas pour l'écoulement monophasique, deux types d'approches sont utilisés dans la résolution numérique, les approches couplées et la séparation des opérateurs. La séparation des opérateurs est la méthode la plus répandue dans les simulateurs cités. Les deux sous problèmes d'écoulement et de transport réactif sont découplés. Par la suite le sous problème du transport réactif et la chimie sont soit

couplés ou découplés selon les approches utilisées pour l'écoulement monophasique. Plusieurs codes utilisés ont été cités avec les approches qu'ils utilisent. Dans le cadre de ce travail, on présente dans le chapitre 5 une approche totalement couplée.

Chapitre 5

SIMULATION NUMÉRIQUE D'ÉCOULEMENT DIPHASIQUE COMPOSITIONNEL AVEC TRANSPORT RÉACTIF

Sommaire

5.1 Introduction	81
5.2 Schéma numérique pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif	83
5.2.1 Schéma numérique totalement implicite	83
5.2.2 Résolution du système non-linéaire	86
5.2.3 Stratégie de pas de temps pour la résolution du système non-linéaire	92
5.2.4 Résolution du système linéaire et préconditionnement	96
5.2.5 Calcul haute performance	97
5.3 Résultats numériques	97
5.3.1 Application sur un cas test à porosité variable	97
5.3.2 Application à la séquestration géologique du CO ₂	98
5.4 Conclusion et perspectives	116
5.4.1 Conclusion	117
5.4.2 Perspectives	117

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, on présente une extension de notre méthodologie totalement implicite, utilisée dans le chapitre 3 pour l'écoulement monophasique à l'écoulement diphasique compositionnel avec du transport réactif. On applique la méthode de substitution directe (DSA) couplant ainsi tout le système d'équations. Puis, on présente le schéma numérique basé sur une discrétisation en volumes finis en espace et le schéma d'Euler implicite en temps dans le paragraphe 5.2.1. On linéarise le système obtenu par

une méthode de *Newton-Raphson* dans le paragraphe 5.2.2. La jacobienne est explicitée analytiquement par un calcul des dérivées partielles des variables principales dans le modèle du transport réactif. Le but est de décrire la forme de la jacobienne. Le système non linéaire est très complexe et le changement de variables introduit une difficulté supplémentaire. On présente notre stratégie heuristique de gestion des pas de temps qui permet d'améliorer deux à trois fois les temps de calcul par rapport aux simulations adoptant une stratégie de pas de temps par défaut dans *DuMu^X* (cf. § 3.4). Les systèmes linéaires obtenus sont résolus par des méthodes de *Krylov* itératives dans le paragraphe 5.2.4, couplées à des préconditionneurs pour améliorer leur convergence. Enfin, pour les simulations de grande taille, on recourt au calcul haute performance, par l'intermédiaire d'une décomposition de domaine par le protocole de communication MPI. Ce dernier est indispensable dans des configurations 3D avec un grand nombre de cellules.

Un deuxième module, qu'on a nommé *2pNc-react* (2 phases - N composants - réactif), est développé et implémenté dans la plateforme *DuMu^X* suivant la méthodologie citée ci dessus. À ce jour, il n'existe pas de benchmark à notre connaissance pour des écoulements diphasiques compositionnels réactifs. Afin de valider notre code, nous l'avons testé sur plusieurs cas tests dans la littérature. Dans un premier temps, nous avons testé notre implémentation sur une configuration monodimensionnelle pour une application de stockage des déchets nucléaires. Malgré la relative simplicité de la géométrie, ce test présente une difficulté additionnelle liée à une porosité variable, due à des phénomènes de précipitation/dissolution. L'altération de la porosité peut avoir des effets significatifs sur la perméabilité et la tortuosité. La robustesse et la précision de notre implémentation sont testées sur ce cas à travers des simulations numériques. Ce travail a fait objet d'une publication [7]. Par la suite, on traite un cas test 3D d'injection de CO₂ dans un aquifère salin. Ce dernier est présenté dans [6, 53]. Il comprend quatre réactions chimiques à l'équilibre et trois réactions cinétiques. Tout d'abord, pour valider notre code sur ce cas test, on procède à une étude de convergence numérique en utilisant la norme l^2 dans le paragraphe 5.3.2.1. Par la suite, on présente quelques résultats numériques. L'évolution de quelques quantités d'intérêt telles que la saturation du gaz, la molalité du CO₂ liquide, le pH et la concentration des minéraux dans le domaine sont illustrées. En outre, l'évolution de quantité totale du CO₂ ainsi que celle des minéraux est calculée et illustrée. Le calcul parallèle est indispensable sur ce test. En effet, sur une configuration 3D, avec un domaine qui s'étend sur 15 km de longueur et de largeur, des maillages fins sont nécessaires pour capturer tous les phénomènes physiques et chimiques mis en jeu. De plus, le temps final de la simulation est de 2000 ans. La plus grande grille utilisée pour ce cas test compte 5.12 millions de cellules avec plus presque 50 millions d'inconnues. Le temps de simulation s'étend sur plusieurs jours sur 504 processeurs pour atteindre le temps final. On procède par la suite à des tests de scalabilité forte et faible sur différentes grilles dans le paragraphe 5.3.2.3. On obtient une bonne efficacité forte pour les grandes grilles. Dans un deuxième temps, on procède à une comparaison quantitative de l'approche totalement implicite par le biais de notre module et de l'approche séquentielle avec une approche DSA pour le sous problème du transport réactif. Cette dernière est validée sur ce cas test dans [6]. Tout d'abord, on effectue une comparaison sur des coupes en espace et sur l'évolution en temps de quelques quantités. Puis on procède à une comparaison de l'ordre de convergence des deux approches. Par la suite, on réalise une illustration des erreurs de splitting par un calcul de la quantité totale de masse du CO₂ dans le domaine. On met en évidence une surestimation de masse de

CO₂ pour l'approche séquentielle (même si elle est minimale) tandis qu'avec la méthode totalement implicite, la masse de CO₂ est parfaitement conservée. Enfin, on compare les temps de calcul pour différentes grilles pour l'approche totalement implicite et l'approche séquentielle.

5.2 Schéma numérique pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif

Dans ce paragraphe, on présente de manière analogue notre schéma numérique en mettant l'accent sur les spécificités de l'écoulement diphasique avec transport réactif. On énonce aussi les améliorations qui ont été apportées pour notre module diphasique compositionnel pour traiter toute la complexité rencontrée dans le cadre des écoulements diphasiques compositionnels avec transport réactif.

5.2.1 Schéma numérique totalement implicite

On adopte comme dans le cas de l'écoulement monophasique un schéma volumes finis "Cell-centered" [50]. On adopte tout d'abord une approche DSA, avant d'entamer la discrétisation du système. On ne fait pas de distinction entre la partie écoulement et la partie transport réactif (cf. § 4.3). En effet, dans l'approche totalement couplée, le système est résolu simultanément à chaque itération en temps. Le système est donné en fonction des concentrations molaires. Le système totalement couplé est donné par :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\phi S_{\alpha_i} c_{\alpha_i}^i + \sum_{j \in E^m} \phi \nu_{ji} S_{\alpha_j} c_{\alpha_j}^j + \sum_{j \in E^s \cup E^\pi} \nu_{ji} c_s^j \right) \\ & + L_{\alpha_i}(c_{\alpha_i}^i) + \sum_{j \in E^m} \nu_{ji} L_{\alpha_j}(c_{\alpha_j}^j) = \sum_{j \in E^{kin}} \nu_{ji}^{kin} r_{kin}^j, \quad i \in E^m, \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(c_s^i + \sum_{j \in E^s \cup E^\pi} \nu_{ji} c_s^j \right) = \sum_{j \in E^{kin}} \nu_{ji}^{kin} r_{kin}^j, \quad i \in E^s, \quad (5.2.2)$$

$$a_{\alpha_j}^j = K^j \prod_{i \in E^l} (a_{\alpha_i}^i)^{\nu_{ji}}, \quad j \in E^m \cup E^s, \quad (5.2.3)$$

$$\min \left(c_s^j, 1 - K^j \prod_{i \in E^l} (a_{\alpha_i}^i)^{\nu_{ji}} \right) = 0, \quad j \in E^\pi, \quad (5.2.4)$$

$$\frac{dc_s^j}{dt} = -K^j A_j^s \left(1 - K^j \prod_{i \in E^l} (a_{\alpha_i}^i)^{\nu_{ji}} \right), \quad j \in E^{kin}, \quad (5.2.5)$$

où :

$$r_{kin}^j = K_s^j A_j^s \left(1 - K^j \prod_{i \in E^l} (a_{\alpha_i}^i)^{\nu_{ji}} \right).$$

r_{kin}^j est le taux de réaction cinétique pour une espèce précipitée j , comme décrit dans (2.2.25) pour le taux des réactions cinétiques précipitées. Dans cette partie, on suppose

que toutes les réactions cinétiques sont des réactions de précipitation. Ceci a seulement pour objectif de simplifier l'écriture.

On rappelle que E^I dénote l'ensemble des espèces primaires constitué d'espèces mobiles E^m et d'espèces sorbées E^s . $E^{\tilde{I}}$ dénote l'ensemble des espèces secondaires constitué d'espèces mobiles $E^{\tilde{m}}$, d'espèces sorbées $E^{\tilde{s}}$, précipitées E^{π} et cinétiques E^{kin} . Pour pouvoir écrire la jacobienne avec les concentrations des espèces primaires en guise d'inconnues, on introduit les notations suivantes en vue d'appliquer l'approche DSA et lier les concentrations à leurs activités par le biais de fonctions implicites qu'on introduit dans (5.2.6). On note $\mathcal{A}_{\alpha_i}^i$ la fonction bijective liant l'activité de l'espèce i dans la phase α_i à la concentrations de la même espèce :

$$a_{\alpha_i}^i = \mathcal{A}_{\alpha_i}^i(c_{\alpha_i}^i) \Rightarrow c_{\alpha_i}^i = \mathcal{A}_{\alpha_i}^{i-1}(a_{\alpha_i}^i) \quad i \in E. \quad (5.2.6)$$

L'activité des espèces secondaires est donnée par le produit des activités des espèces primaires. On établit le lien entre une espèce secondaire j dans la phase α_j et les concentrations des espèces primaires impliquées dans la réaction chimique dont le produit est l'espèce j (5.2.7).

$$\begin{aligned} c_{\alpha_j}^j &= \mathcal{A}_{\alpha_j}^{j-1}(a_{\alpha_j}^j), & j \in E^{\tilde{m}} \cup E^{\tilde{s}}, \quad \tilde{i} \in E^I, \\ &= \mathcal{A}_{\alpha_j}^{j-1} \left(K^j \prod_{\tilde{i} \in E^I} (a_{\alpha_i}^{\tilde{i}})^{\nu_{j\tilde{i}}} \right), \\ &= \mathcal{A}_{\alpha_j}^{j-1} \left(K^j \prod_{\tilde{i} \in E^I} (\mathcal{A}_{\alpha_i}^{\tilde{i}}(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}))^{\nu_{j\tilde{i}}} \right), \\ &= \tilde{\mathcal{A}}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}). \end{aligned} \quad (5.2.7)$$

Pour simplifier, on note aussi le produit dans l'équation (5.2.4) pour les espèces précipitées par la forme décrite dans (5.2.7).

$$\tilde{\mathcal{A}}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) = K^j \prod_{\tilde{i} \in E^I} (a_{\alpha_i}^{\tilde{i}})^{\nu_{j\tilde{i}}}, \quad j \in E^{\pi}. \quad (5.2.8)$$

On peut alors réécrire le système (5.2.1)- (5.2.5) par une approche de substitution directe dans :

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} \left(\phi S_{\alpha_i} c_{\alpha_i}^i + \sum_{j \in E^{\tilde{m}}} \phi \nu_{ji} S_{\alpha_i} \tilde{\mathcal{A}}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) + \sum_{j \in E^{\tilde{s}} \cup E^{\pi}} \tilde{\mathcal{A}}_s^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \right) \\ &+ L_{\alpha_i}(c_{\alpha_i}^i) + \sum_{j \in E^{\tilde{m}}} \nu_{ji} L_{\alpha_j}(\tilde{\mathcal{A}}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}})) = \sum_{j \in E^{kin}} \nu_{ji}^{kin} r_{kin}^j, \quad i \in E^m, \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(c_s^i + \sum_{j \in E^{\tilde{s}} \cup E^{\pi}} \nu_{ji} \tilde{\mathcal{A}}_s^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \right) = \sum_{j \in E^{kin}} \nu_{ji}^{kin} r_{kin}^j, \quad i \in E^s, \quad (5.2.10)$$

$$\min(c_s^j, 1 - \tilde{\mathcal{A}}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}})) = 0, \quad j \in E^{\pi}, \quad (5.2.11)$$

$$\frac{dc_s^j}{dt} = -K_s^j A_j^s \left(1 - K^j \prod_{i \in E^l} (a_\alpha^i)^{\nu_{ji}} \right), \quad j \in E^{kin}. \quad (5.2.12)$$

En appliquant une approche de substitution directe, les lois d'actions de masse pour les réactions à l'équilibre (5.2.3) sont intégrées aux équations de conservation de la masse. On obtient alors un système couplé avec moins d'équations, mais une non-linéarité encore plus élevée. On procède à la discrétisation en volumes finis en espace et un schéma *Euler* implicite en temps. La discrétisation est donnée par le système suivant. On dispose de 4 blocks d'équations correspondant à 4 formes d'équations représentant la conservation de la masse pour les espèces mobiles $\alpha = l, g$, sorbées s , précipitées à l'équilibre π et cinétiques kin .

$$\begin{aligned} & \frac{|V_k|}{\Delta t^n} \left(\left\{ \phi S_\alpha c_\alpha^i + \sum_{j \in E^m} \nu_{ji} \phi S_\alpha \tilde{\mathcal{A}}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) + \sum_{j \in E^\pi \cap E^s} \nu_{ji} \tilde{\mathcal{A}}_s^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \right\}_k^{n+1} \right) \\ & - \frac{|V_k|}{\Delta t^n} \left(\left\{ \phi S_\alpha c_\alpha^i + \sum_{j \in E^m} \nu_{ji} \phi S_\alpha \tilde{\mathcal{A}}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) + \sum_{j \in E^\pi \cap E^s} \nu_{ji} \tilde{\mathcal{A}}_s^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \right\}_k^n \right) \\ & + \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\{c_\alpha^i\}_{kl}^{n+1} \{\bar{q}_\alpha\}_{kl}^{n+1} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\ & + \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\sum_{j \in E^m} \nu_{ji} \{ \tilde{\mathcal{A}}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \}_{kl}^{n+1} \{ \vec{q}_{\alpha_j} \}_{kl}^{n+1} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\ & - \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\{ \phi S_{\alpha_i} D_{\alpha_i} \}_{kl}^{n+1} \{ \nabla c_{\alpha_i}^i \}_{kl}^{n+1} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\ & - \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\sum_{j \in E^m} \nu_{ji} \{ \phi S_{\alpha_j} D_{\alpha_j} \}_{kl}^{n+1} \{ \nabla \tilde{\mathcal{A}}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \}_{kl}^{n+1} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\ & - |V_k| \sum_{j \in E^{kin}} \nu_{ji}^{kin} \{ r_{kin}^j \}_{kl}^{n+1} = 0, \quad i \in E^m, \alpha \in \{l, g\}, \quad (5.2.13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{|V_k|}{\Delta t^n} \left(\left\{ c_\alpha^i + \sum_{j \in E^s} \nu_{ji} \tilde{\mathcal{A}}_s^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \right\}_k^{n+1} - \left\{ c_\alpha^i + \sum_{j \in E^s} \nu_{ji} \tilde{\mathcal{A}}_s^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \right\}_k^n \right) \\ & - |V_k| \sum_{j \in E^{kin}} \nu_{ji}^{kin} \{ r_{kin}^j \}_{kl}^{n+1} = 0, \quad i \in E^s, \quad (5.2.14) \end{aligned}$$

$$\min \left(\{c_s^j\}_k^{n+1}, \{ \tilde{\mathcal{A}}_s^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \}_k^{n+1} \right) = 0, \quad j \in E^\pi, \quad (5.2.15)$$

$$\{c_s^j\}_k^{n+1} = \{c_s^j\}_k^n - \Delta t^n K_s^j A_j^s \left(1 - K^j \prod_{i \in E^l} \{ (a_\alpha^i)^{\nu_{ji}} \}_k^{n+1} \right), \quad j \in E^{kin}. \quad (5.2.16)$$

La vitesse des phases est donnée par la forme discrétisée de la loi de *Darcy Muskat* dans l'équation (5.2.17) :

$$\{\vec{q}_\alpha\}_{kl}^{n+1} = -\{\mathbb{K}\}_{kl} \{\lambda_\alpha(S_l)\}_{kl}^{n+1} \left(\{\nabla P_\alpha\}_{kl}^{n+1} - \{\rho_{\alpha, mass}\}_{kl}^{n+1} \vec{g} \right). \quad \alpha \in \{l, g\} \quad (5.2.17)$$

Les concentrations des espèces secondaires sont calculées à l'instant t^{n+1} par la forme (5.2.18) :

$$\{\tilde{\mathcal{A}}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^i)\}_k^{n+1} = K^i \{a_l^i\}_k^{n+1}, \quad \bar{i} \in E^{\bar{m}} \cup E^{\bar{s}}. \quad (5.2.18)$$

Les quantités $\{S_\alpha\}_{kl}^{n+1}$, $\{c_{\alpha_i}^i\}_{kl}^{n+1}$ définies sur les arêtes sont données par un schéma "fully upwind" pour le flux convectif. Elles dépendent de la direction du flux :

$$\{\cdot\}_{kl}^{n+1} = \begin{cases} \{\cdot\}_k^{n+1} & \text{si } \{\vec{q}_\alpha\}_{kl}^{n+1} \cdot \vec{n}_{kl} > 0 \\ \{\cdot\}_l^{n+1} & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.2.19)$$

Le gradient des quantités sur les arêtes est calculé par les fonctions de base \mathbb{Q}_1 des éléments finis. Une moyenne harmonique des quantités entre deux éléments adjacents est utilisée pour calculer la perméabilité intrinsèque $\{\mathbb{K}\}_{kl}$ dans la vitesse de Darcy, ainsi que le produit $\{\phi S_{\alpha_i} D_{\alpha_i}\}_{kl}^{n+1}$ dans le flux diffusif. La densité massique $\{\rho_{\alpha, mass}\}_{kl}^{n+1}$ est donnée par une moyenne arithmétique.

5.2.2 Résolution du système non-linéaire

Le système (5.2.13)-(5.2.16) obtenu est un système non-linéaire couplé qu'il faudra résoudre à chaque itération en temps. La méthode de linéarisation utilisée est la méthode de *Newton-Raphson*. La plus grande difficulté dans les modèles de transport réactif découle des fortes non-linéarités issues de la géochimie en plus du couplage des équations.

Dans notre module, l'approche générale consiste à calculer les termes de la jacobienne par une différentiation numérique. Cette approche est versatile et s'adapte à plusieurs formes de systèmes sans calcul explicite de la jacobienne. L'inconvénient majeur est le temps machine nécessaire pour calculer chaque terme et le choix du paramètre epsilon pour la différentiation. Cela dit, en pratique, avec certaines stratégies, on ne recalcule pas l'intégralité de la matrice à chaque itération de *Newton*, mais seulement une partie dépendamment de l'erreur obtenue pour le résidu. On propose dans cette partie d'explicitier la matrice jacobienne dans notre cas avec la discrétisation (5.2.13) - (5.2.16). L'objectif est d'illustrer la forme de la matrice du système linéaire à résoudre.

On rappelle que le résidu donné dans le système (5.2.13) - (5.2.16) peut s'écrire sous un bloc de 4 systèmes d'équations (5.2.20).

$$\begin{cases} \left\{ F_{\alpha}^i(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \right\}^{n+1} = 0, & i \in E^m, \tilde{i} \in E^I, \\ \left\{ F_s^i(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \right\}^{n+1} = 0, & i \in E^s, \tilde{i} \in E^I, \\ \left\{ F_{\pi}^i(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \right\}^{n+1} = 0, & i \in E^{\pi}, \tilde{i} \in E^I, \\ \left\{ F_{kin}^i(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \right\}^{n+1} = 0, & i \in E^{kin}, \tilde{i} \in E^I. \end{cases} \quad (5.2.20)$$

On procède comme suit : on considère un volume de contrôle V_k dont le voisinage est donné par $V(k)$. Dans un premier temps, on dérive les quantités du système (5.2.20) dans l'ordre par rapport aux valeurs des variables principales sur le volume V_k à savoir S_l , P_g et $c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}$. Puis on dérive ces dernières par rapport aux valeurs des variables principales sur le volume adjacent V_l . Les dérivées du résidu sur les cellules adjacentes dépendent de la direction des flux dont dépendent les valeurs décrites sur les arêtes γ_{kl} (5.2.19). On introduit les notations suivantes pour faciliter l'écriture des termes de la jacobienne :

$$\delta_{\alpha kl} = \begin{cases} 1 & \text{si } \{\bar{q}_{\alpha}\}_{kl}^{n+1} \cdot \vec{n}_{kl} > 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{si } \alpha = \beta \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}.$$

Les formes des éléments de la jacobienne élémentaire sont données comme suit :

Pour les dérivées partielles des résidus $\{F_{\alpha}^i\}_k^{n+1}$ sur l'élément V_k à l'instant t^{n+1} par les variables sur V_k , on a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \{F_{\alpha}^i\}_k^{n+1}}{\partial \{S_l\}_k^{n+1}} &= \frac{|V_k|}{\Delta t^n} \left(\left\{ \phi \delta_{aw} c_{\alpha}^i + \sum_{j \in E^{\bar{m}}} \nu_{ji} \phi \delta_{w\alpha_j} \mathcal{A}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \right\}_k^{n+1} \right) \\ &+ \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\{c_{\alpha}^i\}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\bar{q}_{\alpha}\}_{kl}^{n+1}}{\partial \{S_l\}_k^{n+1}} \delta_{\alpha kl} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j \in E^{\bar{m}}} \nu_{ji} \{ \mathcal{A}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\bar{q}_{\alpha_j}\}_{kl}^{n+1}}{\partial \{S_l\}_k^{n+1}} \delta_{\alpha_j kl} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\ &- \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\frac{\partial \{ \phi S_{\alpha_i}^i D_{\alpha_i}^i \}_{kl}^{n+1}}{\partial \{S_l\}_k^{n+1}} \delta_{aw} \{ \nabla c_l^i \}_{kl}^{n+1} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j \in E^{\bar{m}}} \nu_{ji} \frac{\partial \{ \phi S_{\alpha_j}^j D_{\alpha_j}^j \}_{kl}^{n+1}}{\partial \{S_l\}_k^{n+1}} \delta_{\alpha_j w} \{ \nabla \cdot \mathcal{A}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^{\tilde{i}}) \}_{kl}^{n+1} \right) \cdot \vec{n}_{kl}, \end{aligned} \quad (5.2.21)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_k^{n+1}} &= \frac{|V_k|}{\Delta t^n} \left(\left\{ \phi S_\alpha \frac{c_\alpha^i}{\rho_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial P_g} \delta_{g\alpha} + \sum_{j \in E^m} v_{ji} \phi \frac{\partial \mathcal{A}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^i)}{\partial P_g} \delta_{g\alpha_j} \right\}_k^{n+1} \right) \\
&+ \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \delta_{akl} \left(\frac{\{c_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\{\rho_\alpha\}_{kl}^{n+1}} \frac{\partial \{c_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_k^{n+1}} \{\vec{q}_\alpha\}_{kl}^{n+1} + \{c_\alpha^i\}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\vec{q}_\alpha\}_{kl}^{n+1}}{\partial \{P_g\}_k^{n+1}} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\
&+ \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\sum_{j \in E^m} v_{ji} \frac{\partial \{\mathcal{A}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^i)\}_{kl}^{n+1}}{\partial \{P_g\}_k^{n+1}} \{\vec{q}_{\alpha_j}\}_{kl}^{n+1} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{j \in E^m} v_{ji} \{\mathcal{A}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^i)\}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\vec{q}_{\alpha_j}\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_k^{n+1}} \delta_{\alpha_j kl} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\
&- \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\{\phi S_\alpha D_\alpha\}_{kl}^{n+1} \frac{\{c_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\{\rho_\alpha\}_{kl}^{n+1}} \frac{\partial \{c_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_k^{n+1}} \{\nabla P_g\}_{kl}^{n+1} \delta_{g\alpha} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{j \in E^m} v_{ji} \{\phi S_{\alpha_j} D_{\alpha_j}\}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\mathcal{A}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^i)\}_{kl}^{n+1}}{\partial \{P_g\}_k^{n+1}} \{\nabla P_g\}_{kl}^{n+1} \delta_{g\alpha_j} \right) \cdot \vec{n}_{kl}, \tag{5.2.22}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_i}^i\}_k^{n+1}} &= \frac{|V_k|}{\Delta t^n} \left(\left\{ \phi S_\alpha \delta_{ii} \delta_{\alpha\alpha_i} + \sum_{j \in E^m} v_{ji} \phi S_{\alpha_j} \frac{\partial \mathcal{A}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^i)}{\partial c_{\alpha_i}^i} \delta_{ii} \delta_{\alpha_i \alpha_i} \right\}_k^{n+1} \right) \\
&+ \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\delta_{akl} \delta_{ii} \delta_{\alpha\alpha_i} \{\vec{q}_\alpha\}_{kl}^{n+1} + \sum_{j \in E^m} v_{ji} \left(\frac{\partial \{\mathcal{A}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^i)\}_{kl}^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_i}^i\}_k^{n+1}} \delta_{\alpha_j kl} \{\vec{q}_{\alpha_j}\}_{kl}^{n+1} + \{\mathcal{A}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^i)\}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\vec{q}_{\alpha_j}\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_i}^i\}_k^{n+1}} \delta_{\alpha_j kl} \right) \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\
&- \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\{\phi S_\alpha D_\alpha\}_{kl}^{n+1} \{\nabla c_\alpha^i\}_{kl}^{n+1} \delta_{\alpha_i \alpha_i} \delta_{ii} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{j \in E^m} v_{ji} \{\phi S_{\alpha_j} D_{\alpha_j}\}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\nabla \mathcal{A}_{\alpha_j}^j(c_{\alpha_i}^i)\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_i}^i\}_k^{n+1}} \delta_{ii} \delta_{\alpha_i \alpha_i} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\
&- |V_k| \sum_{j \in E^{kin}} v_{ji}^{kin} \frac{\{\partial r_{kin}\}_k^{n+1}}{\{c_{\alpha_i}^i\}_k^{n+1}}. \tag{5.2.23}
\end{aligned}$$

Pour les dérivées des résidus $\{F_\alpha^i\}_k^{n+1}$ par rapport aux valeurs des variables principales sur le volume de contrôle adjacent V_l on a :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \{F_a^i\}_k^{n+1}}{\partial \{S_l\}_l^{n+1}} &= |\gamma_{kl}| \left(\{c_a^i\}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\bar{q}_a\}_{kl}^{n+1}}{\partial \{S_l\}_k^{n+1}} \delta_{akl} + \sum_{j \in E^{\bar{m}}} \nu_{ji} \{ \mathcal{A}_{a_j}^j(c_{a_i}^{\bar{i}}) \}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\bar{q}_{a_j}\}_{kl}^{n+1}}{\partial \{S_l\}_k^{n+1}} \delta_{a_jkl} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\
 &- |\gamma_{kl}| \left(\frac{\partial \{\phi S_{a_i} D_{a_i}\}_{kl}^{n+1}}{\partial \{S_l\}_l^{n+1}} \{ \nabla c_l^i \}_{kl}^{n+1} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{j \in E^{\bar{m}}} \nu_{ji} \{ \phi \}_{kl}^{n+1} \delta_{a_jkl} \{ \nabla \mathcal{A}_{a_j}^j(c_{a_i}^{\bar{i}}) \}_{kl}^{n+1} \right) \cdot \vec{n}_{kl},
 \end{aligned} \tag{5.2.24}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \{F_a^i\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_l^{n+1}} &= |\gamma_{kl}| \delta_{alk} \delta_{na} \left(\frac{\{c_a^i\}_k^{n+1}}{\{\rho_a\}_{kl}^{n+1}} \frac{\partial \{c_a^i\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_l^{n+1}} \{ \bar{q}_a \}_{kl}^{n+1} + \{c_a^i\}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\bar{q}_a\}_{kl}^{n+1}}{\partial \{P_g\}_l^{n+1}} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\
 &+ |\gamma_{kl}| \sum_{j \in E^{\bar{m}}} \nu_{ji} \delta_{na_j} \delta_{a_jlk} \left(\frac{\partial \{ \mathcal{A}_{a_j}^j(c_{a_i}^{\bar{i}}) \}_{kl}^{n+1}}{\partial \{P_g\}_l^{n+1}} \{ \bar{q}_{a_j} \}_{kl}^{n+1} \right. \\
 &\quad \left. + \{ \mathcal{A}_{a_j}^j(c_{a_i}^{\bar{i}}) \}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\bar{q}_{a_j}\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_l^{n+1}} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\
 &- |\gamma_{kl}| \delta_{alk} \delta_{na} \left(\{ \phi \}_{kl}^{n+1} \{ S_a \}_{kl}^{n+1} \{ D_a \}_{kl}^{n+1} \frac{\{c_a^i\}_k^{n+1}}{\{\rho_a\}_{kl}^{n+1}} \frac{\partial \{c_a^i\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_l^{n+1}} \{ \nabla P_g \}_{kl}^{n+1} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\
 &- |\gamma_{kl}| \left(\sum_{j \in E^{\bar{m}}} \nu_{ji} \delta_{na_j} \{ \phi \}_{kl}^{n+1} \{ S_{a_j} \}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{ \mathcal{A}_{a_j}^j(c_{a_i}^{\bar{i}}) \}_{kl}^{n+1}}{\partial \{P_g\}_k^{n+1}} \{ \nabla P_g \}_{kl}^{n+1} \right) \cdot \vec{n}_{kl},
 \end{aligned} \tag{5.2.25}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \{F_a^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{a_i}^i\}_l^{n+1}} &= |\gamma_{kl}| \left(\delta_{alk} \delta_{ii} \delta_{aa_i} \{ \bar{q}_a \}_{kl}^{n+1} + \sum_{j \in E^{in}} \nu_{ji} \left(\right. \right. \\
 &\quad \left. \frac{\partial \{ \mathcal{A}_{a_j}^j(c_{a_i}^{\bar{i}}) \}_{kl}^{n+1}}{\partial \{c_{a_i}^i\}_l^{n+1}} \delta_{a_jlk} \{ \bar{q}_{a_j} \}_{kl}^{n+1} + \{ \mathcal{A}_{a_j}^j(c_{a_i}^{\bar{i}}) \}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{\bar{q}_{a_j}\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{a_i}^i\}_l^{n+1}} \delta_{a_jlk} \right) \cdot \vec{n}_{kl} \\
 &- \sum_{l \in V(k)} |\gamma_{kl}| \left(\{ \phi \}_{kl}^{n+1} \{ S_a \}_{kl}^{n+1} \{ D_l \}_{kl}^{n+1} \{ \nabla c_a^i \}_{kl}^{n+1} \delta_{aa_i} \delta_{ii} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{j \in E^{in}} \nu_{ji} \{ \phi \}_{kl}^{n+1} \{ S_{a_j} \}_{kl}^{n+1} \frac{\partial \{ \mathcal{A}_{a_j}^j(c_{a_i}^{\bar{i}}) \}_k^{n+1}}{\partial \{c_{a_i}^i\}_l^{n+1}} \delta_{alk} \delta_{a_j a_i} \delta_{i_i} \delta_{a_i a_i} \right) \cdot \vec{n}_{kl}.
 \end{aligned} \tag{5.2.26}$$

Pour les résidus des espèces immobiles F_s , F_π et F_{kin} les dérivées par rapport à la pression et la saturation des phases mobiles sont nulles.

$$\frac{\partial \{F_\beta^i\}_k^{n+1}}{\partial \{S_l\}_k^{n+1}} = 0, \quad \frac{\partial \{F_\beta^i\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_k^{n+1}} = 0, \quad \beta \in \{s, \pi, kin\}. \quad (5.2.27)$$

Il en va de même pour les dérivées de ces derniers sur les volumes adjacents $V_l \in V(k)$.

$$\frac{\partial \{F_\beta^i\}_k^{n+1}}{\partial \{S_l\}_l^{n+1}} = 0, \quad \frac{\partial \{F_\beta^i\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_l^{n+1}} = 0, \quad \beta \in \{s, \pi, kin\}. \quad (5.2.28)$$

Pour les dérivées des résidus des espèces immobiles sur le volume de contrôle V_k par rapport à la concentration d'une espèce primaire sur V_k , on a :

$$\frac{\partial \{F_s^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\underline{a}_i}^i\}_k^{n+1}} = \frac{|V_k|}{\Delta t^n} \left\{ \delta_{\underline{i}\underline{i}} \delta_{\alpha_i \alpha_i} + \sum_{j \in \Omega E^3} v_{ji} \frac{\partial \tilde{\mathcal{A}}_s^j(c_{\underline{a}_i}^i)}{\partial c_{\underline{a}_i}^i} \right\}_k^{n+1} - |V_k| \sum_{j \in E^{kin}} v_{ji}^{kin} \frac{\partial \{r_{kin}\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\underline{a}_i}^i\}_k^{n+1}}, \quad (5.2.29)$$

$$\frac{\partial \{F_\pi^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\underline{a}_i}^i\}_k^{n+1}} = \begin{cases} \delta_{\underline{i}\underline{i}} \delta_{s \alpha_i}, & \text{si } \{c_s^i\}_k^{n+1} < \{\tilde{\mathcal{A}}_\pi^i(c_{\underline{a}_i}^i)\}_k^{n+1}, \\ \frac{\partial \tilde{\mathcal{A}}_\pi^i(c_{\underline{a}_i}^i)}{\partial c_{\underline{a}_i}^i} \delta_{\underline{i}\underline{i}} \delta_{\alpha_i \alpha_i}, & \text{sinon,} \end{cases} \quad (5.2.30)$$

$$\frac{\partial \{F_{kin}^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\underline{a}_i}^i\}_k^{n+1}} = \delta_{\underline{i}\underline{i}} \delta_{s \alpha_i} + \Delta t^n K^i A_i^s \frac{\partial \tilde{\mathcal{A}}_s^j(c_{\underline{a}_i}^i)}{\partial c_{\underline{a}_i}^i} \delta_{\underline{i}\underline{i}} \delta_{\alpha_i \alpha_i}. \quad (5.2.31)$$

Les dérivées des résidus des espèces immobiles par rapport aux variables des volumes adjacents sont nulles. En effet, les lois de conservation de masse pour les espèces immobiles ne comportent pas de flux.

$$\frac{\partial \{F_s^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\underline{a}_i}^i\}_l^{n+1}} = 0, \quad \frac{\partial \{F_\pi^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\underline{a}_i}^i\}_l^{n+1}} = 0, \quad \frac{\partial \{F_{kin}^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\underline{a}_i}^i\}_l^{n+1}} = 0, \quad V_l \in V(k). \quad (5.2.32)$$

Dans la suite, on considère deux cellules adjacentes. On illustre la structure de la matrice jacobienne sur ces deux cellules sans tenir compte des autres cellules. L'objectif est de représenter les blocs de la matrice. On obtient alors quatre blocs avec les dérivées des résidus sur V_k et la contribution sur l'arête γ_{kl} du flux de V_l :

$$\begin{pmatrix} F_{kk} & F_{kl} \\ F_{lk} & F_{ll} \end{pmatrix}. \quad (5.2.33)$$

- Le bloc F_{kk} (respectivement F_{ll}) correspond aux dérivées du système de fonctions résidus (5.2.20) sur le volume de contrôle V_k (respectivement V_l), par rapport aux valeurs des variables $S_l, P_g, c_{\underline{a}_i}^i$, $\underline{i} \in E^I$ sur V_k (respectivement V_l).

- Le bloc F_{kl} (respectivement F_{lk}) correspond aux dérivées du système de fonctions résidu sur le volume de contrôle V_k (respectivement V_l), par rapport aux valeurs des variables principales sur le volume de contrôle adjacent, à savoir V_l (respectivement V_k pour F_{lk}). Les termes non nuls sont issu du flux advectif et diffusif sur l'arrête γ_{kl} .

Le blocs de (5.2.33) sont explicités par :

$$\left(\begin{array}{c} \left[\begin{array}{ccc} \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_k^{n+1}} & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{(\partial \{S_l\}_k^{n+1}, \partial \{c_l^{i*}\}_k^{n+1})} & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_l}^i\}_k^{n+1}} \\ 0 & \left(0, \frac{\partial \{F_s^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_l^{i*}\}_k^{n+1}}\right) & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_l}^i\}_k^{n+1}} \\ 0 & \left(0, \frac{\partial \{F_\pi^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_l^{i*}\}_k^{n+1}}\right) & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_l}^i\}_k^{n+1}} \\ 0 & \left(0, \frac{\partial \{F_{kin}^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_l^{i*}\}_k^{n+1}}\right) & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_l}^i\}_k^{n+1}} \end{array} \right] \left[\begin{array}{ccc} \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_l^{n+1}} & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{(\partial \{S_l\}_l^{n+1}, \partial \{c_l^{i*}\}_l^{n+1})} & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_l}^i\}_k^{n+1}} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \\ \left[\begin{array}{ccc} \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{P_g\}_k^{n+1}} & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{(\partial \{S_l\}_k^{n+1}, \partial c_l^{i*})} & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_k^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_l}^i\}_k^{n+1}} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \left[\begin{array}{ccc} \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_l^{n+1}}{\partial \{P_g\}_l^{n+1}} & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_l^{n+1}}{(\partial \{S_l\}_l^{n+1}, \partial c_l^{i*})} & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_l^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_l}^i\}_k^{n+1}} \\ 0 & \left(0, \frac{\partial \{F_s^i\}_l^{n+1}}{\partial \{c_l^{i*}\}_l^{n+1}}\right) & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_l^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_l}^i\}_k^{n+1}} \\ 0 & \left(0, \frac{\partial \{F_\pi^i\}_l^{n+1}}{\partial \{c_l^{i*}\}_l^{n+1}}\right) & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_l^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_l}^i\}_k^{n+1}} \\ 0 & \left(0, \frac{\partial \{F_{kin}^i\}_l^{n+1}}{\partial \{c_l^{i*}\}_l^{n+1}}\right) & \frac{\partial \{F_\alpha^i\}_l^{n+1}}{\partial \{c_{\alpha_l}^i\}_k^{n+1}} \end{array} \right] \end{array} \right) \quad (5.2.34)$$

On note qu'en raison de la commutation des variables au moment de l'apparition et disparition de la phase, la deuxième colonne de chaque bloc illustre deux formes de dérivées. La première est la dérivée par rapport à la saturation liquide S_l . Au moment de la disparition de la phase liquide, les dérivées dans la jacobienne par rapport à la saturation liquide sont remplacées par les dérivées par rapport à la concentration de l'espèce dominante de la phase gaz dans la phase liquide c_l^{i*} . Ce choix n'est pas unanime et correspond à notre choix d'inconnues pour résoudre l'écoulement, à savoir P_g et S_l .

Pour les bloc F_{kl} et F_{lk} , seule la première ligne qui correspond au résidu issu des équations de conservation de la masse des espèces mobiles F_α^i , $i \in E^m$, $\alpha = \{l, g\}$, est non nulle. Ceci est dû aux dérivées du flux advectif et diffusif qui fait intervenir les variables

du volume de contrôle adjacent. Le reste des blocs pour les équations des variables sorbées, précipitées et cinétiques est nul, n'ayant pas de flux.

On note qu'en raison de la conservation du flux sur les arêtes, l'assemblage est effectué au niveau des arêtes. Le flux est intégré aux résidus des deux cellules adjacentes, puis dérivé pour donner les 4 blocs (5.2.34). Par la suite, les termes F_{kk} , F_{ll} , F_{kl} et F_{lk} sont calculés et répartis sur la matrice. Pour illustrer la forme générale après un assemblage, on considère un exemple d'un maillage 2D cartésien, structuré et rectangulaire. Pour chaque volume de contrôle V_k , les volumes adjacents sont au nombre de 4, qu'on note :

$$V(k) = \{l_1, l_2, l_3, l_4\}. \quad (5.2.35)$$

Une forme réduite de la jacobienne est illustrée dans (5.2.36). En effet la matrice illustre les blocs de dérivées pour le volume V_k et la contribution des volumes adjacents du voisinage $V(k)$. On omet d'illustrer les contributions des volumes adjacents pour V_{l_1} , V_{l_2} , V_{l_3} , V_{l_4} et le reste des volumes de contrôle. On suppose aussi que l'ordonnancement des volumes de contrôle donne la forme illustrée.

$$\left(\begin{array}{cccccc} \dots & & & & & \\ & \dots & & & & \\ & & F_{kk} & F_{kl_1} & F_{kl_2} & F_{kl_3} & F_{kl_4} \\ & & & \dots & & & \\ & F_{l_1k} & & F_{l_1l_1} & & & \\ & & & & \dots & & \\ & F_{l_2k} & & & F_{l_2l_2} & & \\ & & & & & \dots & \\ & F_{l_3k} & & & & F_{l_3l_3} & \\ & & & & & & \dots \\ & F_{l_4k} & & & & & F_{l_4l_4} \\ & & & & & & \dots \\ & & & & & & \dots \end{array} \right) \quad (5.2.36)$$

5.2.3 Stratégie de pas de temps pour la résolution du système non-linéaire

La résolution du système non-linéaire est l'un des points clé dans l'approximation numérique des solutions du modèle du transport réactif. La performance du code de calcul dépend grandement de la convergence de la méthode de *Newton* en un nombre optimal d'itérations. À chaque itération en temps, on distingue trois phases majeures de résolution :

- **L'assemblage** : toutes les étapes concernant le calcul et l'assemblage de la matrice jacobienne.
- **La résolution du système non-linéaire** : l'ensemble des itérations de *Newton*, dont le recalcul des termes de la jacobienne et la mise à jour de la solution approchée à chaque itération de *Newton*.

- **La résolution du système linéaire** : on utilise des méthodes itératives de *Krylov*, notamment la méthode *Biconjugate gradient stabilized method* [107] et la méthode (Generalized minimal residual method) *GMRES* [108]. Ces deux méthodes sont les plus souvent utilisées dans ce cadre. Elles ont l'avantage de passer outre le stockage de la matrice jacobienne d'où provient le nom *Jacobian Free Krylov methods* [74].

La résolution du système non-linéaire par l'algorithme de *Newton* et des systèmes linéaires dépend énormément du choix pas de temps. Le choix initial de la solution pour les itérations de *Newton* est donné par la solution à l'itération en temps précédente. Un petit pas de temps permettrait de ne pas s'éloigner de la solution et de converger en un nombre minimal d'itérations sauf cas de discontinuité et de variation rapide dans les quantités calculées. Il permettrait aussi de converger plus vite au niveau du solveur linéaire vu que les solutions entre deux itérations de *Newton* sont rapprochées. Ceci dit, prendre des pas de temps très petit détériorerait énormément la performance et augmenterait le temps CPU. Un pas de temps trop grand rendra la convergence de la méthode de *Newton* et du solveur linéaire plus compliquée, nécessitant donc un grand nombre d'itérations. et reviendrait à consommer autant de temps CPU, réduisant ainsi la performance. Un choix optimal de pas de temps a pour objectif de prendre sur chaque itération en temps un pas de temps maximal qui permettrait à la méthode de *Newton* de converger avec un nombre d'itérations raisonnable sans causer trop de complication au niveau des itérations du solveur linéaire.

Pour l'approche totalement couplée pour le modèle du transport réactif diphasique, le système non-linéaire est plus compliqué à résoudre que dans l'approche de séparations des opérateurs où les sous problèmes sont résolus de manière implicite. Pour rendre l'approche totalement implicite compétitive en terme de performance, l'un des points majeurs sur lequel on s'est basé est la stratégie du pas de temps. C'est l'un des points importants sur lequel d'autres travaux se sont focalisés pour des écoulements multiphasiques compositionnels que ça soit dans le cadre du transport réactif où dans un cadre plus général telle que la simulation du réservoir. Dans la suite, on cite une liste non exhaustive de travaux qui ont traité de ce point.

Dans [85], les auteurs présentent une version améliorée de la méthode de *Newton* dans le cadre de la simulation de réservoir qui tient compte du fait que la convergence de la méthode présente des comportements différents dans plusieurs zones du réservoir. En effet, la convergence varie d'un ensemble de cellules à un autre pour un pas de temps donné. Le nombre de cellules n'ayant pas convergé diminuerait au fur et à mesure que les itérations de *Newton* progresseraient. Mais d'autres cellules auront convergé au bout des premières itérations et dont les valeurs de la solution restent inchangées. La méthode propose un algorithme adaptatif qui se base sur les résidus élémentaires pour sélectionner les cellules sur lesquelles on continue les itérations de *Newton*.

La méthode implicite adaptative (AIM) [123] est considérée comme une méthode qui allie l'approche implicite et explicite pour le même problème. Cette dernière consiste à utiliser différentes formulations implicites à plusieurs degrés. Certaines variables sont résolues implicitement alors que d'autres sont résolues explicitement. Ceci varie d'une cellule à une autre selon certains critères. En pratique, cette méthode permet de garder une stabilité pour des cellules avec des conditions CFL contraignantes sans pour autant avoir une formulation totalement implicite. Ce qui revient à gagner en performance sur

certains cas. La grande difficulté dans cette méthode et qui la rend moins fréquemment utilisée est la complexité de son implémentation et sa mise en œuvre. Cette méthode a été utilisée dans les travaux [38, 93, 124].

La méthode de *Newton* avec région de confiance (*trusted region Newton*) a été proposée dans le cadre des écoulements diphasiques immiscibles en milieux poreux dans [72]. L'objectif de la méthode est de garantir une convergence inconditionnelle de la méthode de *Newton*. En effet, la méthode de *Newton* tend à échouer en présence de points d'inflexion dans la fonction du résidu et plus généralement pour les points non différentiables. La forme de la fonction résiduelle issue des lois de conservation de masse pour les écoulements multiphasiques en milieux poreux dépend dans la plupart des cas de la forme de la fonction flux. Dans certains cas, la fonction flux a une forme "S" qui n'est ni concave ni convexe. Ces cas représentent des points d'inflexion. Dès lors la méthode de *Newton* diverge pour des pas de temps assez grands pour des solutions dont le chemin contient un point d'inflexion. La méthode (*trusted region Newton*) consiste à guider les itérations de *Newton* en réduisant la distance entre les solutions sur deux itérations successives de *Newton* si la dérivée de la fonction flux change de signe. Ceci est fait par une modification de l'algorithme de *Newton*. Dans [72], l'algorithme est basé sur le calcul de la dérivée du flux réel de manière analytique. L'efficacité de cette méthode est prouvée par une comparaison aux solveurs non linéaires dans la littérature sur des cas de simulation de réservoir (SPE10) dans [129]. Dans [27], l'approche se base sur la dérivation du flux numérique. Ceci donne de meilleurs résultats. Cette méthode est reprise pour un écoulement triphasique dans [95].

L'utilisation de pas de temps heuristiques demeure la méthode la plus utilisée de part sa facilité d'implémentation, mais aussi son efficacité sur certains cas, en choisissant la bonne stratégie. L'un des facteurs importants sur lequel les pas de temps heuristiques se basent est l'adaptation du pas de temps suivant la variation maximale autorisée dans les variables principales. À savoir, on se permet de prendre de grands pas de temps dans les cas d'une petite variation et inversement, on réduit si la variation est grande. L'une des stratégies les plus connues dans le domaine de la simulation des réservoirs est la stratégie [18]. Cette stratégie a été reprise dans d'autres travaux impliquant la simulation d'écoulements diphasiques en milieux poreux [1]. Dans [88], l'auteur présente un pas de temps heuristique dans le cadre d'un écoulement avec transport réactif. La stratégie se base sur un contrôle du pas de temps en se basant sur les changements au niveau des logarithmes des concentrations des espèces chimiques impliquées dans les réactions lors de l'itération en temps précédente. Le principe est basé aussi sur la restriction du pas de temps en fonction de la variation maximale des variables principales.

Dans notre cadre de travail, pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif, la plupart des améliorations citées en haut pour la méthode de *Newton* n'ont pas pu être utilisées efficacement. En effet, si la méthode adaptative implicite et la méthode dans [85] restent compliquées à implémenter, la méthode de "*trusted region Newton*" ne peut pas être utilisée efficacement dans le cadre du transport réactif. En effet, le nombre de variables principales rend difficile l'étude de la forme de la fonction résidu. Aussi, la nature du problème et les variations au niveau des variables réduisent l'efficacité de la méthode. On a aussi testé les stratégies de pas de temps heuristiques notamment [18] et [88]. Le choix des facteurs de multiplications dépend de chaque problème. Aussi, réduire le pas de temps en fonction de la variation maximale des variables

principales fait que le pas de temps soit très réduit. En effet, le nombre de variables est assez important et les variations issues de la chimie font que les restrictions sur le pas de temps sont très grandes. Dans la suite, on présente notre stratégie de pas de temps utilisée. L'objectif de cette dernière est de garantir une meilleure performance en temps de CPU pour les simulations complexes où la stratégie utilisée par défaut dans *DuMuX* n'est pas optimale pour la convergence de la méthode de *Newton*. Notre stratégie permet de réaliser un temps de simulation deux à trois fois moins que les simulations recourant à la stratégie par défaut.

```
Scalar suggestTimeStepSize(Scalar oldTimeStep) const
{
    if (firstShift_ < 0.0009 )
        return oldTimeStep*100;

    if (firstShift_ < 0.009 )
        return oldTimeStep*10;

    if (firstShift_ < 0.02 )
        return oldTimeStep*2;

    if (firstShift_ > 0.8 && numSteps_ > 15 )
        return oldTimeStep*0.75;

    if (numSteps_ > targetSteps_) {
        Scalar percent = Scalar(numSteps_ - targetSteps_)/targetSteps_;
        return oldTimeStep/(1.0 + percent);
    }

    Scalar percent = Scalar(targetSteps_ - numSteps_)/targetSteps_;
    return oldTimeStep*(1.0 + percent/1.2);
}
```

Le terme `firstshift_` représente le maximum de la distance entre la solution issue de la première itération de *Newton* et le choix initial qui est la solution à l'itération en temps d'avant. En se basant sur ce paramètre, on peut construire une stratégie qui a pour but d'utiliser un pas de temps optimal à chaque itération pour une meilleure performance. Le principe est d'estimer à quel point, on est loin de la convergence de la méthode de *Newton* au début des itérations de *Newton*. Ainsi, on peut agrandir ou rétrécir le pas de temps suggéré à l'itération en temps suivante. Ceci s'ajoute à la stratégie de pas de temps utilisée par défaut citée dans le chapitre 3, basée sur le nombre d'itérations nécessaire pour la convergence de la méthode de *Newton*.

De plus, on a ajouté certaines restrictions sur l'enchaînement des itérations de *Newton* après chaque itération. L'objectif de la stratégie est de ne procéder à d'autres itérations de *Newton* que dans le cas où on peut garantir une convergence à moindre coût.

```
bool newtonProceed(const SolutionVector &uCurrentIter)
{
    if (shift_ > lastShift_ && shift_ > 1 )
        return false; // divergence
    else if (newtonConverged()) {
        return false; // we are below the desired tolerance
    }
}
```

```

else if (numSteps_ >= maxSteps_) {
    // We have exceeded the allowed number of steps. If the
    // maximum relative shift was reduced by a factor of at least 4,
    // we proceed even if we are above the maximum number of steps.
    return shift_*4.0 < lastShift_;
}

return true;
}
    
```

Le paramètre `shift_` désigne le maximum sur toutes les cellules de la distance entre la solution à l'itération de *Newton* courante et la solution obtenue à l'itération d'avant. Respectivement le paramètre `lastShift` désigne le paramètre `shift_` à l'itération de *Newton* précédente. Si `shift_ > lastShift` et `shift_ > 1`, on considère qu'on a divergé et on arrête les itérations de *Newton*. Si on excède le nombre d'itérations maximal défini, il est possible de continuer à faire des itérations à condition d'avoir un `shift` inférieur 4 fois au `lastShift`.

Avec cette stratégie, on ne garantit pas d'avoir une convergence inconditionnelle de la méthode de *Newton*, mais en contrepartie, on garantit de ne pas perdre du temps CPU sur des itérations de *Newton* qui ne vont pas converger. En plus, on peut se permettre de prendre des pas de temps assez grands quand il est possible de le faire et repartir sur des pas de temps plus petits quand c'est nécessaire. Néanmoins, cette stratégie permet de réduire deux à trois fois le temps CPU comparé à la stratégie décrite dans le chapitre 3.

5.2.4 Résolution du système linéaire et préconditionnement

On présente la méthodologie utilisée pour la résolution du système linéaire issu de chaque itération de *Newton*. Dans la littérature, la plupart des solveurs linéaire utilisés pour la résolution numérique des problèmes d'écoulements à transport réactif sont des méthodes itératives de *Krylov* [63, 74]. À ces derniers, s'ajoutent les préconditionneurs qui ont pour but d'améliorer la convergence des solveurs linéaires. Les solveurs linéaires les plus utilisés dans les problèmes d'écoulements réactifs en milieux poreux sont *Biconjugate gradient stabilized method* [10, 6, 70] et le *GMRES* [63, 53]. Ceci est dû au fait qu'il est indispensable de ne pas stocker la matrice jacobienne. En effet, la taille des problèmes considérés dans le cadre des écoulements en milieux poreux à transport réactif fait qu'il n'est pas toujours possible de stocker la matrice Jacobienne à cause du coût en mémoire. D'où l'intérêt d'utiliser les méthodes de *Krylov Jacobian free*. En effet, ces dernières ne font que calculer le produit de la matrice jacobienne par un vecteur. La structure de la jacobienne permet de faire en sorte que le produit soit calculé par blocs. L'efficacité de ces méthodes dépend du choix du preconditionneurs pour le type de problème donné. On cite la référence de [61] où l'auteur utilise un preconditionneur par bloc dit "*physics-based block preconditionner*" couplé au solveur *GMRES* avec une approche totalement couplée pour un écoulement monophasique avec transport réactif. Cette stratégie a été utilisée pour une approche de séparations des opérateurs dans le cadre d'un écoulement monophasique dans [63] et donne de meilleurs résultats pour une approche totalement implicite au niveau de la convergence du solveur linéaire pour des cas problèmes de précipitation - dissolution avec des taux de réactions cinétiques

élevés. Ceci est dû aux erreurs du découplage transport chimie. Un autre préconditionneur souvent utilisée dans la simulation du réservoir est le CPR (*"Constrained Pressure Residual"*). Ce dernier est repris dans [53] pour un cas d'injection du CO₂ dans un aquifère salin couplé au GMRES. Plus généralement, [58] présentent une comparaison de préconditionneurs pour des systèmes linéaire creux de grande taille non-symétrique.

Dans notre travail, on applique principalement le solveur *Biconjugate gradient stabilized method* [107]. On utilise aussi le *Restarted-GMRES* qui a tendance à donner des résultats moins bons en terme de temps de calcul que le *Biconjugate gradient stabilized method* dans les cas test considérés. Le preconditionneur considéré est le preconditionneur AMG (*"Algebraic MultiGrid"*). Au jour d'aujourd'hui, ce dernier et le seul preconditionneur utilisé dans le cadre de simulations parallèles dans *DuMuX*. Dès lors, on a été dans l'incapacité de tester d'autres preconditionneurs. D'autres preconditionneurs ont été testés pour des simulations séquentielles (non parallèles, sur un seul noeud).

5.2.5 Calcul haute performance

Notre code utilise un simulateur massivement parallèle. On utilise un processus de communication parallèle MPI. Ce dernier est géré par la bibliothèque *DUNE* [20]. Ce processus est indispensable dans le cadre de simulations avec un grand nombre de cellules en plus d'un grand nombre d'inconnues par cellules. Par la suite, on peut réaliser des tests de scalabilité forte pour trouver le nombre optimal de processeurs à utiliser pour chaque grille ainsi que des tests de scalabilité faible pour la charge optimale en terme d'inconnues par processeur à respecter pour éviter une perte de temps CPU due à une surcharge de communication des processeurs.

5.3 Résultats numériques

Dans ce paragraphe, on présente des résultats numériques et une étude complète qui a été effectuée pour des cas tests dans la littérature en utilisant notre module *2pNc-react*. Tout d'abord on valide notre module sur un cas test avec une porosité variable dans une configuration 1D. Par la suite, on considère un cas test d'injection de CO₂ dans un aquifère salin dans une configuration 3D. Ce dernier est présenté dans [53]. On valide notre implémentation par une convergence numérique, on présente quelques résultats numériques pour l'évolution de certaines quantités d'intérêt, puis on présente une étude de scalabilité forte et faible pour ce cas test. Enfin, on procède à une comparaison quantitative avec une approche séquentielles développée dans [6] pour ce cas test.

5.3.1 Application sur un cas test à porosité variable

Dans un premier temps, on valide notre module sur un cas test à porosité variable. Ce test est présenté dans [113] pour un écoulement monophasique et diphasique compositionnels réactifs. Le module *2pNc-react* traite le cas diphasique. Ce dernier inclut des réactions de dissolution/précipitation pour les minéraux qui affectent la porosité qui dépend des concentrations des espèces chimiques minérales. Le coefficient de diffusion et la perméabilité sont également modifiés par les altérations chimiques des minéraux.

Les lois de dépendance par rapport à la porosité des paramètres cités ci dessus sont traduites par des lois empiriques citées dans [7]. Le système chimique contient cinq réactions à l'équilibre avec deux espèces dans la phase gaz. Le temps final de simulation est une année. Les résultats numériques obtenus dans [7] sont en bon accord avec ceux dans [113]. L'intérêt de ce test est d'étudier l'impact des phénomènes de dissolution et de précipitation sur la porosité. Le description détaillée de ce cas test et les résultats numériques sont présentés dans l'article [7].

5.3.2 Application à la séquestration géologique du CO₂

Dans ce paragraphe, on présente un cas test d'injection du CO₂ dans aquifère salin avec une configuration 3D. Ce cas test est tiré du test présenté [53]. Dans ce dernier, les auteurs proposent d'utiliser deux variantes de système géochimiques. On considère comme dans [6] le test dit "six-element model". Le système des réactions chimiques est présenté dans le tableau 5.1.

Réactions	$\log_{10}(K)$
$\text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(l)}$	-
$\text{CO}_{2(l)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-6.32
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	-10.23
$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	-13.26
$\text{Ano} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 2\text{SiO}_{2(l)}$	25.82
$\text{Cal} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	1.6
$\text{Kao} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}^{3+} + 2\text{SiO}_{2(l)}$	6.82

Tableau 5.1 – Réactions chimiques pour le cas "six-element model" [53].

Le système comporte quatre réactions à l'équilibre (les quatre premières réactions) et trois réactions cinétiques (les trois dernières). Ces dernières sont des réactions de dissolution et précipitation pour des minéraux. Pour la première réaction, la loi de solubilité pour le CO₂ est mise en œuvre selon [118]. Les données concernant la dissolution et la précipitation des espèces minérales cinétiques sont résumées dans le tableau 5.2.

Mineral	$\log_{10}(K^s)$	A^s	Init. conc.
Ano	-12.0	88	87
Cal	-8.80	88	238
Kao	-13.0	17600	88

Tableau 5.2 – Paramètres pour la dissolution et la précipitation des minéraux.

Le cas test considère un domaine tridimensionnel de 15 km dans les deux directions x et y. La profondeur du domaine est de 100 m dans la direction z. Un puits est perforé dans une seule maille de grille situé à 25 m du sommet de l'aquifère où une quantité de CO₂ pur est injectée. Numériquement, l'injection est modélisée par un terme source imposé sur une ou plusieurs cellules selon les maillages (le volume d'injection restant constant). Ce volume correspond à la zone située entre 0 et 600 m dans la direction x

et y et entre 75 m et 81.25 m dans la direction z . Un taux constant est injecté sur les 20 premières années. Après une période d'injection de 20 ans, un total de $18,6 \times 10^9$ kg de CO_2 a été injecté.

Comme conditions initiales, on considère un domaine entièrement saturé en saumure $S_l = 1$. On utilise la condition hydrostatique pour la pression de la phase liquide P_l et une molalité initiale pour le CO_2 dans la phase liquide égale à $3.55 \times 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$. Les conditions initiales pour le reste des ions du modèle sont décrites dans le tableau (5.3).

Ion	Init. mol.
$\text{CO}_2(l)$	3.55×10^{-3}
H^+	5.71×10^{-7}
Al^{3+}	3.13×10^{-12}
$\text{SiO}_2(l)$	4.73×10^{-4}
Ca^{2+}	2.52×10^{-2}
HCO_3^-	2.96×10^{-3}
CO_3^{2-}	3.024×10^{-7}
OH^-	9.55×10^{-8}

Tableau 5.3 – Molalités initiales pour les ions.

Le réservoir est clos. Des conditions de Neumann imperméable sont appliquées tout le long de la frontière du domaine. Les relations constitutives et les paramètres physiques sont donnés dans le tableau (5.4).

Relations constitutives et Paramètres physiques	
Loi de Pression capillaire	$P_c = 0 \text{ Pa}$
Perméabilité intrinsèque	$\mathbb{K} = 10^{-13} \text{ I} [\text{m}^2]$
Perméabilité relative	
$k_{rl} = (S_l^*)^4$	$S_l^* = \frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr}}$
$k_{rg} = 0.4(1 - S_l^*)^2(1 - (S_l^*)^2)$	$S_{lr} = 0.2$
Tenseur de diffusion dans la phase liquide	
$D_l = D_m \text{ I}$	$D_m = 1. \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Tenseur de diffusion dans la phase gaz	Modèle basé sur [134]
Porosité	$\phi = 0.18$
Temperature	$T = 50^\circ \text{C}$
Densité liquide	Modèle basé sur [2]
Viscosité liquide	$\mu_l = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$
Densité gaz	Modèle basé sur [117]
Viscosité gaz	Modèle basé sur [55]

Tableau 5.4 – Paramètres physiques pour le cas test d'injection du CO_2 l'aquifère salin.

5.3.2.1 Convergence numérique du schéma pour le cas test d'injection 3D du CO₂

Pour s'assurer de la validité de nos développements et leurs implémentations, on procède à une étude de convergence numérique. On calcule la solution du problème sur différentes grilles. Dans la suite, les grilles suivantes sont considérées dans l'étude :

- 10 000 cellules : $25 \times 25 \times 16$,
- 80 000 cellules : $50 \times 50 \times 32$,
- 180 000 cellules : $75 \times 75 \times 32$,
- 640 000 cellules : $100 \times 100 \times 64$.

Pour chaque grille, on calcule h qui représente la diagonale de la cellule représentée par un parallélépipède. La diagonale pour chaque grille est donnée par :

- 10 000 cellules : $h = 848.55 \text{ m}$,
- 80 000 cellules : $h = 424.27 \text{ m}$,
- 180 000 cellules : $h = 282.85 \text{ m}$,
- 640 000 cellules : $h = 212.13 \text{ m}$.

La solution de référence est calculée sur une grille fine de :

- $5.12 \cdot 10^6$ cellules : $200 \times 200 \times 128$.

Dans un premier temps, on réalise des coupes en espaces et en temps sur différentes grilles pour observer l'évolution des quantités calculées. La figure (5.1) représente une coupe en espace sur le segment défini par le point d'origine (0, 0, 0) et le point (2250, 2250, 100). Cette coupe permet de capturer toutes les variations du front de gaz du bas de la zone d'injection jusqu'à la limite du front du gaz à 100 ans. Dans la figure (5.1), on observe une convergence des valeurs de S_g , des molalités du CO₂ et H⁺, ainsi que la concentration de la CaCO_{3(s)} vers la solution de référence sur la coupe considérée.

Dans un deuxième temps, on considère une coupe en temps. Dans la figure (5.2), on observe l'évolution des valeurs des quantités S_g , molalités du CO₂ et H⁺ et la concentration de la CaCO_{3(s)} au cours du temps au point de coordonnées (600, 600, 81.25). Ce point correspond à la partie supérieure de la zone d'injection. Dans la figure (5.2), l'évolution des variables est comparée à la solution la plus fine 640k avec $h = 212.13 \text{ m}$.

Finalement, on procède à l'étude de convergence en espace de manière quantitative sur l'ensemble des cellules pour s'assurer de la bonne convergence du schéma numérique. La convergence est quantifiée en norme l^2 discrète relative sur toutes les cellules.

$$\text{Erreur } l^2 \text{ relative} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=NOE} (u_{ref}(i) - u_c(i))^2}{\sum_{i=1}^{i=NOE} u_{ref}(i)^2}}, \quad (5.3.1)$$

où u_{ref} est la solution de référence et u_c est la solution numérique approché calculée sur une certaine grille. NOE dénote le nombre des éléments à l'intérieur de la grille.

La figure (5.3) représente les courbes de convergences pour la saturation du gaz, la molalité du CO₂ liquide, la molalité du H⁺ et la calcite à 100 ans sur les grilles citées ci-dessus. En abscisse, h dénote la diagonale de la cellule pour chaque maillage. On observe divers ordres de convergence pour les variables notamment : **pression du gaz** P_g : 1.092, **saturation du gaz** S_g : 0.57, **molalité du CO₂ liquide** : 0.84, **molalité du H⁺** : 0.84 **concentration de la CaCO_{3(s)}** : 0.95.

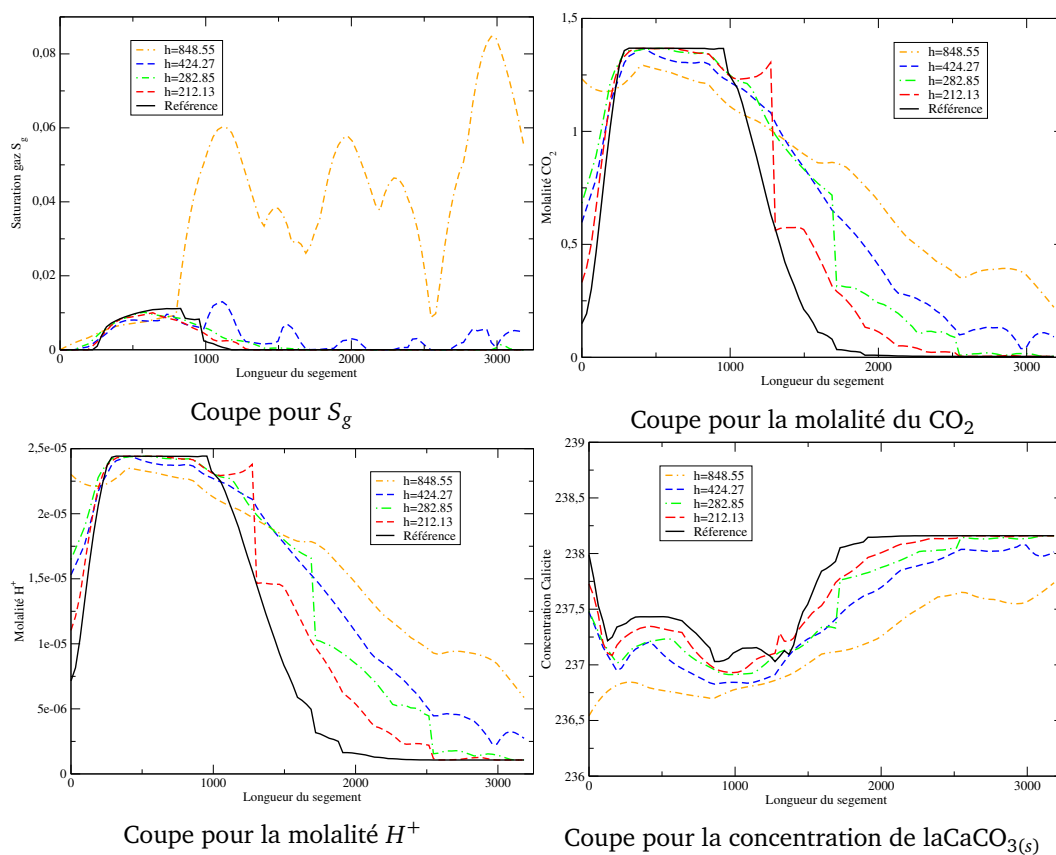


FIGURE 5.1 – Convergence des solutions sur chaque grille vers la solution de référence pour l'approche totalement implicite à 100 ans sur la coupe (0,0,0)-(2250,2250,100).

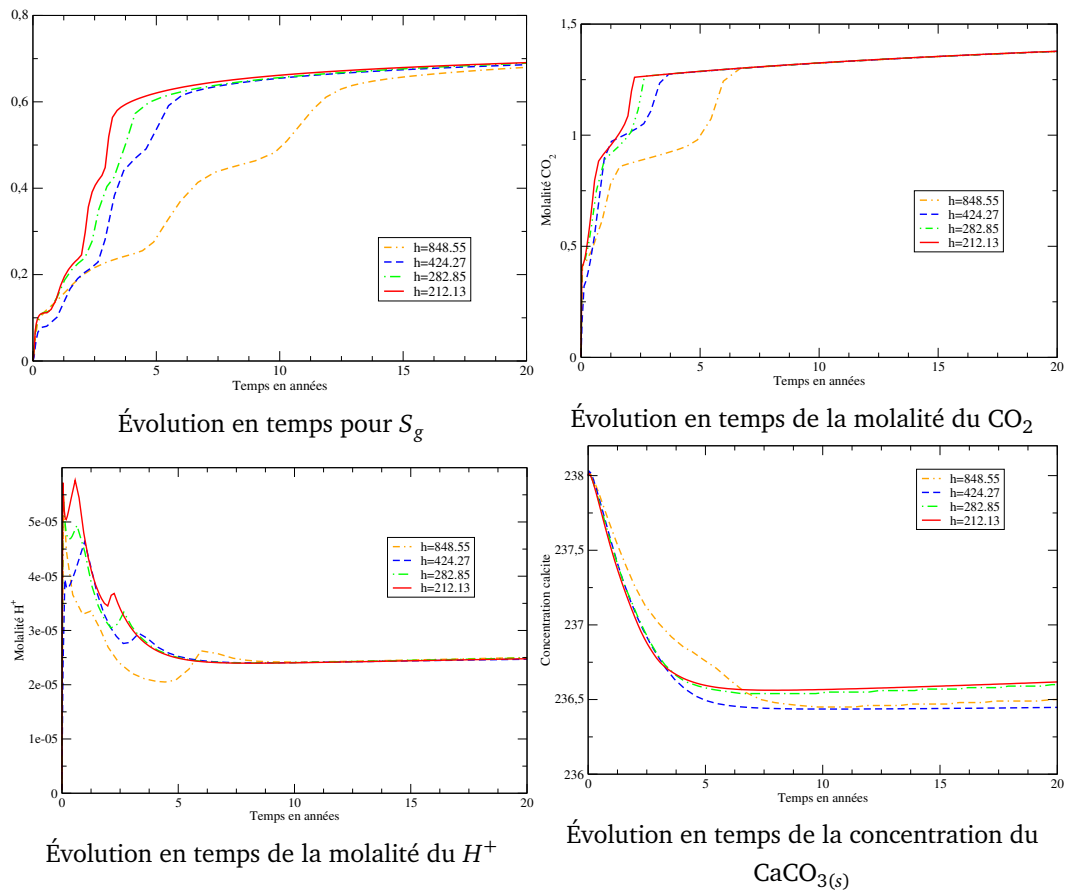


FIGURE 5.2 – Évolution en temps des solutions sur chaque grille pour l'approche totalement implicite au point de coordonnées (600, 600, 81.25) sur 20 ans.

La plupart des schémas de discrétisation utilisés sont d'ordre 1, mais l'ordre est dégradé, compte tenu de la complexité des phénomènes considérés et de leur forte non linéarité.

5.3.2.2 Résultats numériques du cas test d'injection du CO₂

La figure (5.4) illustre l'évolution des concentrations des trois minéraux, à savoir la calcite, l'anorthite et la kaolinite de 20 ans à 2000 ans par rapport à leurs valeurs initiales données dans le tableau 5.2, sur une grille de 3.2×10^5 éléments ($100 \times 100 \times 32$). Initialement, les concentrations sont respectivement de 238, 87 et 88 mol.m^{-3} . On peut voir que la calcite est dissoute dans la zone à proximité de l'injection du CO₂ et se précipite assez loin de l'injection alors que l'anorthite et la kaolinite sont respectivement dissoutes et précipitées partout dans le domaine.

La figure (5.5) représente l'évolution de la molalité du CO₂ dans la phase liquide, le pH ainsi que la saturation de la phase gaz de 20 ans à 2000 ans. Le pH est la molalité du CO₂ sont fortement corrélées. En effet, une grande concentration du CO₂ acidifie la phase liquide ce qui est observé à proximité du puits d'injection. À l'arrêt de l'injection du CO₂ dans la phase liquide, le CO₂ gaz migre en haut sous l'effet de la gravité vers la partie supérieure du réservoir. À partir de là il se répand latéralement tout au long de la paroi supérieure du réservoir qui est imperméable. On remarque aussi des effets de digitation au bout d'une certaine période et qui s'affichent à 2000 ans. Ceci est du fait que le CO₂ liquide est plus dense que la saumure environnante et sous l'effet de gravité digite vers le bas du réservoir. En ce qui concerne la pression, cette dernière est très grande à proximité de de la zone de l'injection au cours des 20 ans d'injection du CO₂ gaz.

La figure (5.6) (à gauche) illustre l'évolution des quantités gaz, liquide, minérale et ions totales du CO₂ dans le réservoir clos. La forme minérale correspond à la quantité de la calcite qui a été précipitée. La forme ions correspond aux deux ions HCO₃⁻ et CO₃²⁻. On note qu'à l'instant $t = 0$, au début de l'injection, le système chimique n'est pas à l'équilibre. La quantité totale des ions HCO₃⁻ et CO₃²⁻ est négative au début de l'injection. La quantité totale du gaz est en hausse rapide jusqu'à 20 ans sous l'effet de l'injection avant de commencer à baisser tout au cours des 2000 ans avec la dissolution progressive du CO₂ gaz en CO₂ liquide. De manière proportionnelle avec la baisse du CO₂ gaz, la quantité du CO₂ liquide augmente progressivement de manière moins importante que pendant la période de l'injection du CO₂ gaz. Pour ce qui est du CO₂ minéral représenté sous la forme de la calcite qui a été précipitée, l'évolution est moins importante au cours des 2000 ans. La quantité totale est donnée comme la somme des quantités gaz, liquide, minérale et ions. Le principe de conservation de masse est bien vérifié, puisque la quantité totale injectée tout au long des 20 premières années est retrouvée de manière presque exacte avec l'approche totalement couplée ce qui est en bon accord avec les résultats dans [53]. On retrouve à droite toujours dans la figure (5.6), l'évolution des minéraux qui correspond aux résultats trouvés dans [6]. Les valeurs négatives correspondent à une dissolution tandis que les valeurs positives correspondent à une précipitation. On peut voir que tandis que l'anorthite est dissoute, la calcite et la kaolinite sont précipitées.

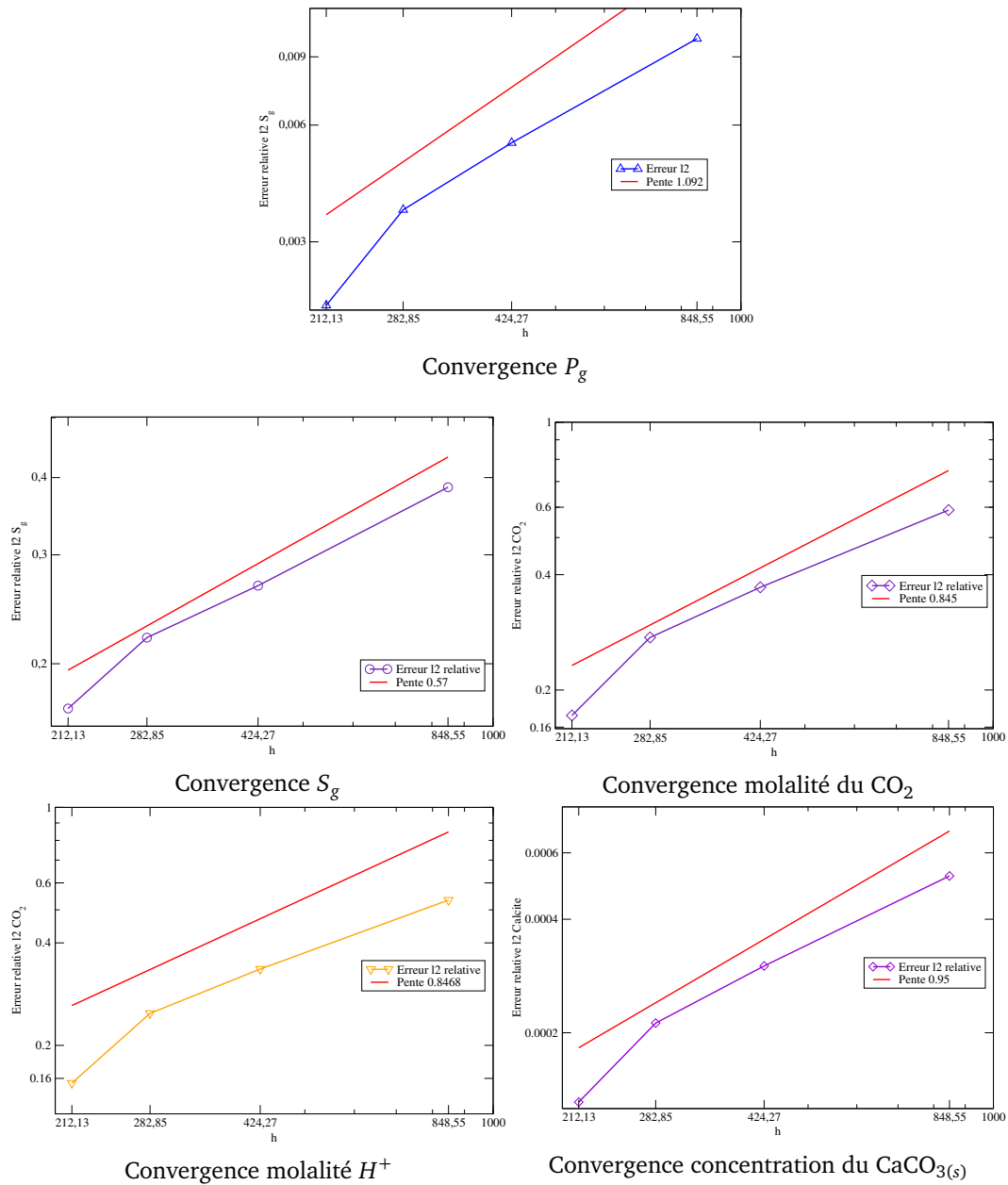


FIGURE 5.3 – Convergence en espace en norme l^2 discrète des variables principales en fonction de la diagonale de la cellule à 100 ans.

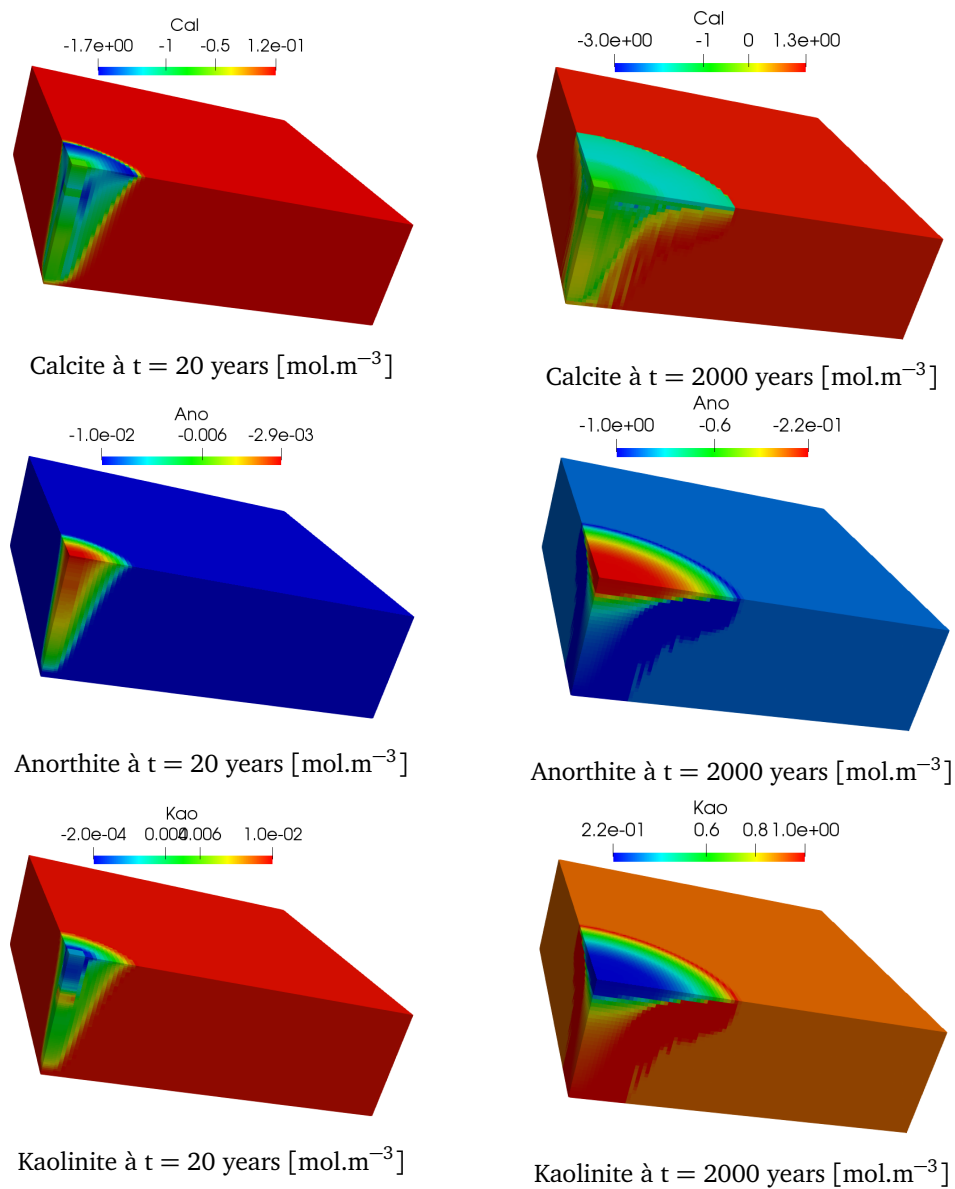


FIGURE 5.4 – Evolution des concentrations des minéraux par rapport à leurs valeurs initiales.

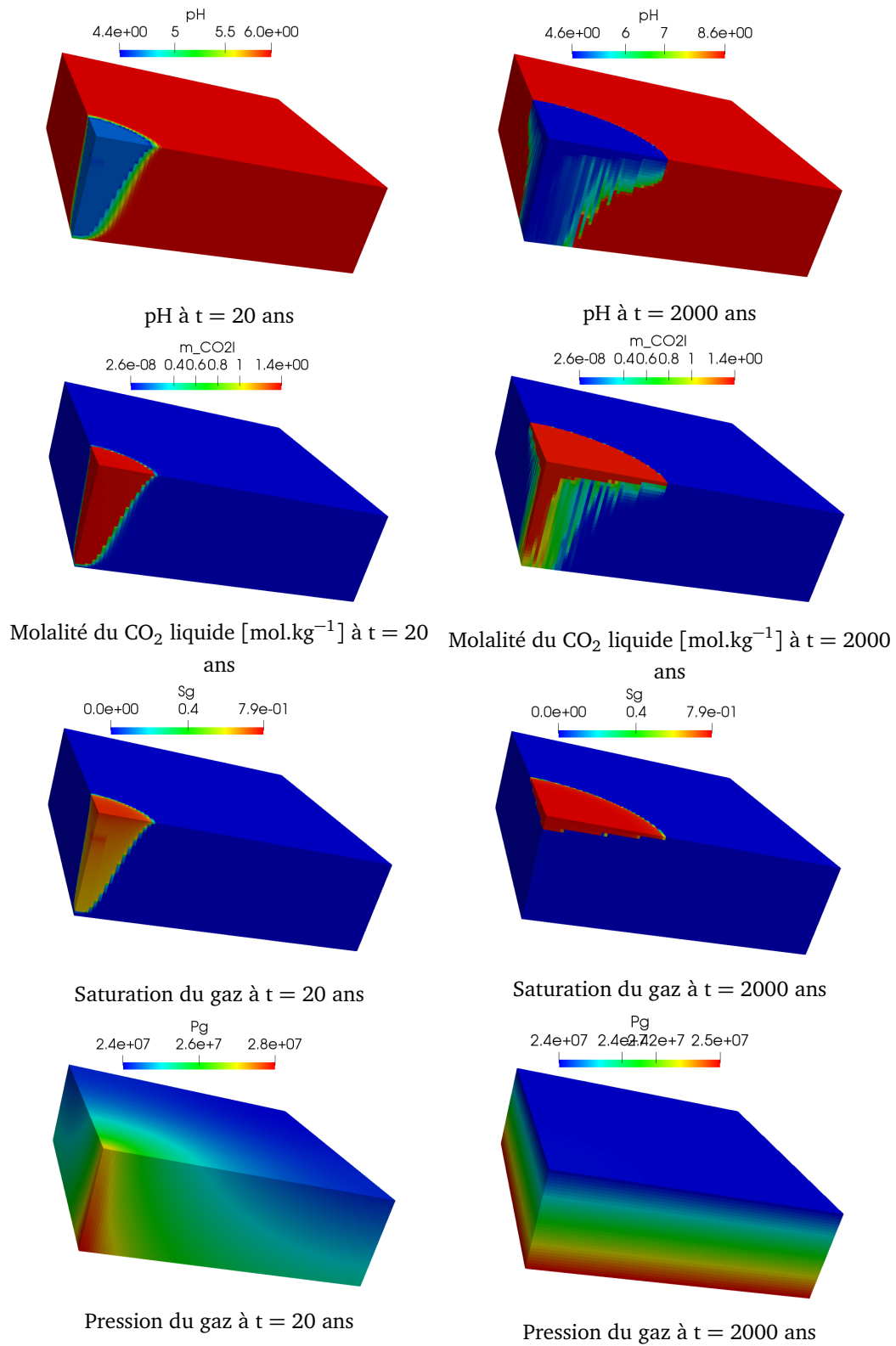


FIGURE 5.5 – Profils du pH, molalité du CO₂ liquide, saturation du gaz et pression du gaz.

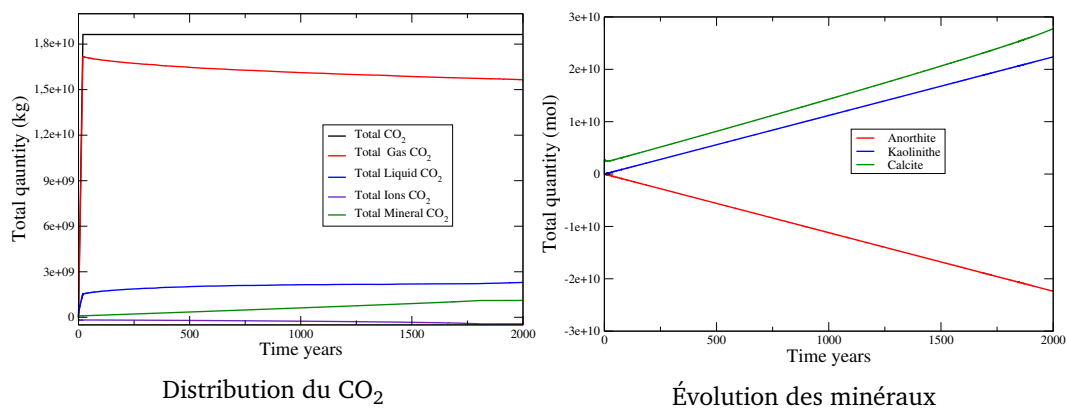


FIGURE 5.6 – Distribution de la quantité totale du CO₂ et évolution des minéraux au cours du temps.

5.3.2.3 Scalabilité forte et faible pour le cas test d'injection 3D du CO₂

Dans cette partie, on présente des résultats de calcul parallèle en calculant les scalabilités forte et faible de notre module appliqué au test d'injection 3D du CO₂. Le calcul parallèle est l'un des clés de notre module. En effet, le calcul parallèle offre la possibilité de considérer des modèles à grande échelle et réaliser des simulations réalistes tout en garantissant des temps de calcul raisonnables pourvu que le code soit scalable. Un autre avantage du calcul parallèle est de pouvoir considérer des approches inexploitées telles que l'approche totalement implicite qui n'était considérée que comme une approche de validation pour des configurations 1D des années plus tôt. On peut alors aborder une approche totalement implicite avec des temps de simulations comparables aux approches séquentielles souvent utilisées dans les simulateurs de transport réactif tout en ayant une plus grande précision grâce à un couplage complet.

Dans nos simulations, on a recours essentiellement à deux super-calculateurs. Le premier est la machine OCCIGEN au Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES <https://www.cines.fr>). Les processeurs utilisés sont de type Intel "Haswell" 12-Core E5-2690 V3. Sur cette machine, on a tourné des simulations avec plusieurs millions de cellules tout en comptant sur plus de 2000 processeurs. Ceci grâce aux allocations d'accès aux ressources informatiques du CINES 2019-A0060610019, 2018-A0040610019 et 2017-A0020610019 par GENCI <http://www.gencl.fr>. Le deuxième super calculateur qu'on a utilisé est CURTA, la machine récente du Mésocentre de Calcul Intensif Aquitain (MCIA <https://redmine.mcia.fr>). Les noeuds de calcul pour cette machine sont composés de 2 processeurs hexadécacoeurs (32 coeurs par noeud) Intel [®]Xeon [®]Gold SKL-6130 2,1 GHz.

Pour calculer la scalabilité forte et faible, on utilise la machine CURTA. On a effectué un nombre de simulations sur différentes grilles. On distingue deux types de scalabilité pour les codes parallèles. La scalabilité dite forte représente la relation sur un problème de taille fixe, entre le nombre de processeurs et le temps CPU. Dans le cas idéal, pour une charge fixe si on double le nombre de processeurs, on est censé retrouver la moitié du temps CPU que le dernier temps CPU obtenu. Ceci n'est pas toujours vrai, mais tant que le code est scalable on peut obtenir une diminution en temps CPU. Ceci est vrai jusqu'à ce qu'on obtienne une charge minimale (taille du problème divisée par le nombre

de processeurs) à partir de laquelle, il n'est plus possible de gagner en performance. On traduit cette capacité par la grandeur dite efficacité parallèle forte qui est donnée comme pourcentage. Elle est calculée pour chaque taille de grille N par (5.3.2).

$$\text{efficacité parallèle forte} = \frac{\text{Temps CPU sur } p \text{ processeurs} \times p}{\text{Temps CPU sur } N \text{ processeurs} \times N}, \quad (5.3.2)$$

où p dénote le nombre de processeurs utilisé pour calculer le temps de référence. À savoir le nombre de processeurs minimal utilisé pour une grille. On note que p n'est pas toujours égal à un et qu'il est en général relatif à la grille pour avoir un temps de référence du même ordre entre différentes grilles. Une efficacité égale à un indique que le temps de communication et synchronisation entre processeurs est négligeable par rapport au temps de calcul. La scalabilité du code et son efficacité est calculée sur 10 itérations en temps.

Dans notre exemple, Le plus grand nombre de processeurs utilisé pour le calcul de la scalabilité est 768 processeurs. On a sélectionné les grilles suivantes :

- 6.4×10^5 cellules correspondant à 5.76×10^6 inconnues,
- 1.44×10^6 cellules correspondant à 1.29610^7 inconnues,
- 5.76×10^6 cellules correspondant à 5.184×10^7 inconnues.

En effet, dans chaque cellule, avec une approche (DSA), 9 variables primaires sont calculées et le reste des variables en découle. Dans notre cas, on utilise un nombre de processeurs de référence $p = 48$. La figure (5.7) (à gauche) illustre le temps CPU obtenu pour différentes grilles avec différents nombre de processeurs. Le graphe en pointillés correspond au comportement idéal, où à chaque fois qu'on double le nombre des processeurs, on divise le temps de calcul par deux. Dans la partie à droite de la figure (5.7), on obtient les valeurs de l'efficacité parallèle forte pour notre code. On observe une bonne efficacité (supérieure à 0.7) pour la grille 5.7×10^6 jusqu'à 768 processeurs. Cette efficacité est conservée jusqu'à 576 processeurs pour 1.44×10^6 et jusqu'à 192 pour 6.410^5 . La perte d'efficacité est due au nombre important de communication entre les processeurs comparé à la charge affectée à chaque processeur. Dans [62], pour le code PFLOTRAN, les auteurs affirment qu'un nombre minimum de 10 000 inconnues est nécessaire par processeur pour garantir une bonne efficacité. Dans [22], les auteurs, l'efficacité parallèle forte est perdue entre 69 000 et 40 000 inconnues par processeurs. Dans notre cas, on observe que c'est entre 67 500 et 30 000.

Pour l'efficacité faible, on considère une charge fixe par processeur et on augmente la taille du problème. Dès lors, on calcule sur différentes grilles les temps de calcul en augmentant le nombre de processeurs proportionnellement à la taille de la grille.

$$\text{efficacité parallèle faible} = \frac{\text{Temps CPU sur } p \text{ processeurs}}{\text{Temps CPU sur } N \text{ processors}}, \quad (5.3.3)$$

où p dénote le nombre minimal de processeurs utilisé pour la grille donnée. Une efficacité égale à un indique un comportement optimal pour le code et l'architecture de l'ordinateur sur le problème donné. Idéalement, en augmentant le nombre de processeurs en gardant un rapport de charge fixe, on doit obtenir un temps CPU invariant. Or, ceci n'est pas toujours vrai. On observe dans la plupart des cas des inclinaisons et des plateaux sur les courbes.

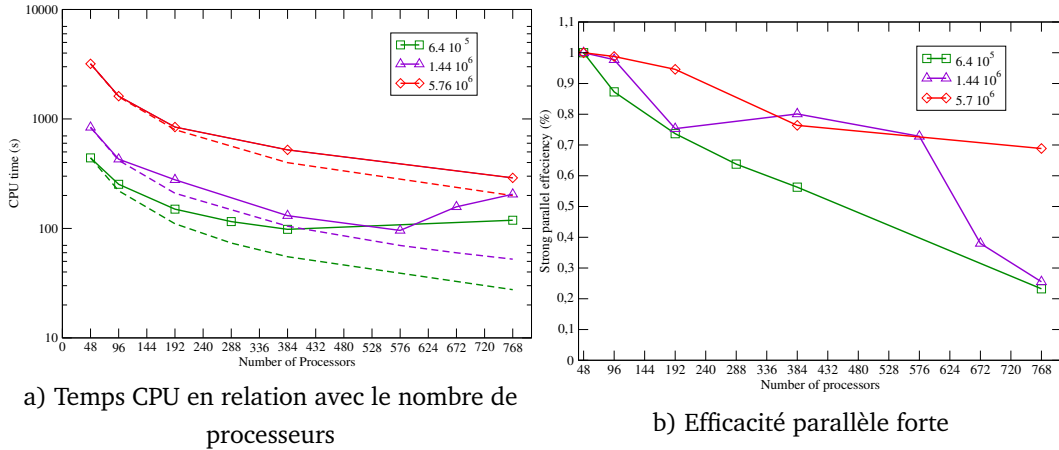


FIGURE 5.7 – Temps CPU et efficacité parallèle forte en fonction du nombre de processeurs pour différentes tailles de problème. (Les pointillées représentent un comportement idéal).

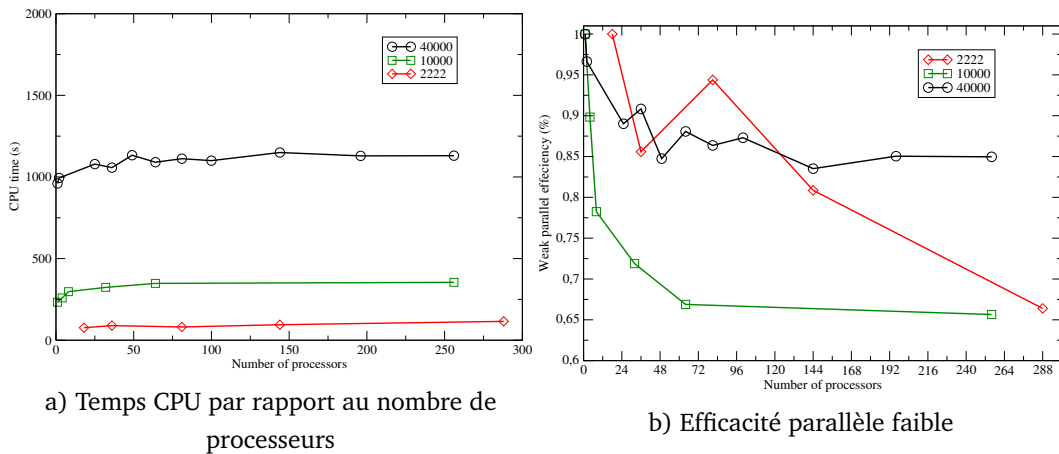


FIGURE 5.8 – Temps CPU et efficacité parallèle faible en fonction du nombre de processeurs pour différentes tailles de problème.

Dans notre exemple, la plus grande charge considérée est 40 000 cellules par processeur. La figure (5.8)-a représente la scalabilité parallèle faible pour les charges de 2222, 10000 et 40000 cellules par processeur. L'efficacité parallèle faible est illustrée dans la figure (5.8)-b. Le nombre de processeurs est égal à un pour toutes les grilles.

5.3.2.4 Comparaison de l'approche totalement couplée avec l'approche de séparation des opérateurs

Dans ce paragraphe, on présente une comparaison des résultats numériques obtenus pour l'approche implicite avec une approche de séparation d'opérateurs dans [6] sur le même cas test. Cette dernière utilise deux sous-problèmes. Le premier sous-problème est le problème de l'écoulement. Il est donné par un modèle diphasique compositionnel à deux composants principaux (H_2O , CO_2). Le second sous-problème du transport réactif est résolu par une approche DSA, semblable à celle utilisée dans le chapitre 3. La plate-forme *DuMuX* offre un environnement unifié pour implémenter les deux approches en gardant les mêmes conditions pour la stratégie du pas de temps, les paramètres du solveur linéaire et non-linéaire. Ceci permet d'offrir une comparaison pertinente des deux codes en terme de précision et de performance. En effet, la plupart des comparaisons entre différentes approches que l'on peut trouver dans la littérature, sont réalisées sur différents codes ou installations informatiques. En outre les résultats ont été validés à plusieurs reprises sur un ensemble de cas tests et des benchmarks ce qui permet une garantie de la fiabilité du code. On peut alors s'assurer que la différence aux niveaux des résultats, s'il en existe, est due aux différences liées aux formulations et non à des problèmes liés à l'implémentation ou à la mise en oeuvre. Les résultats numériques pour l'approche de séparation des opérateurs avec une approche DSA ont déjà été validés sur ce test par une comparaison avec résultats numériques obtenus dans [53]. La performance et la précision de cette dernière ont été comparées en détail avec une approche SIA pour le problème du transport réactif développée dans le même environnement [6]. L'approche avec DSA pour le transport réactif donne de meilleurs résultats que l'approche avec SIA. En terme de temps CPU, on part sur le même principe pour établir une comparaison entre l'approche totalement couplée avec l'approche de séparation d'opérateurs basée sur la DSA.

On valide les résultats par une comparaison des valeurs sur des coupes en espaces et en temps. La figure (5.9) représente une coupe en espace sur le segment défini par le point d'origine (0, 0, 0) et le point (2250, 2250, 100). Les résultats sont illustrés sur une grille fine de 640 000 cellules et une grille moins fine de 80 000 cellules. Ils sont donnés pour les deux approches : l'approche de séparations des opérateurs dite approche séquentielle et l'approche totalement couplée, totalement implicite. Ces derniers sont donnés pour les variables : S_g , molalité du CO_2 liquide, molalité du H^+ et concentration du $CaCO_{3(s)}$.

On procède ensuite à une comparaison en temps. On choisit un point proche de la zone d'injection. On trace les courbes sur les premiers 100 ans. La figure (5.10) décrit l'évolution des quantités : S_g , molalité du CO_2 liquide, molalité du H^+ et concentration du $CaCO_{3(s)}$ pour les grilles de 80 000 et 640 000 cellules pour l'approche totalement implicite et l'approche séquentielle ou séparations des opérateurs.

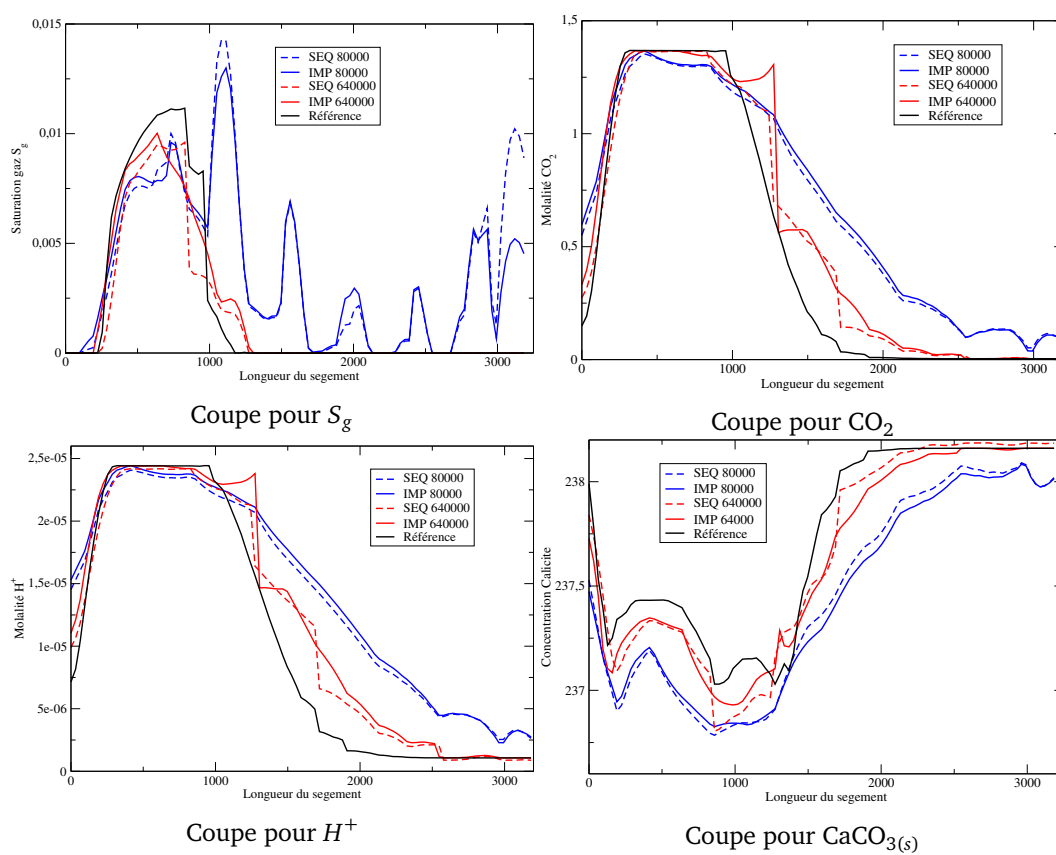


FIGURE 5.9 – Coupe sur les grilles 80 000 et 640 000 pour les approches totalement implicite et séquentielle à 100 ans comparées avec la solution de référence.

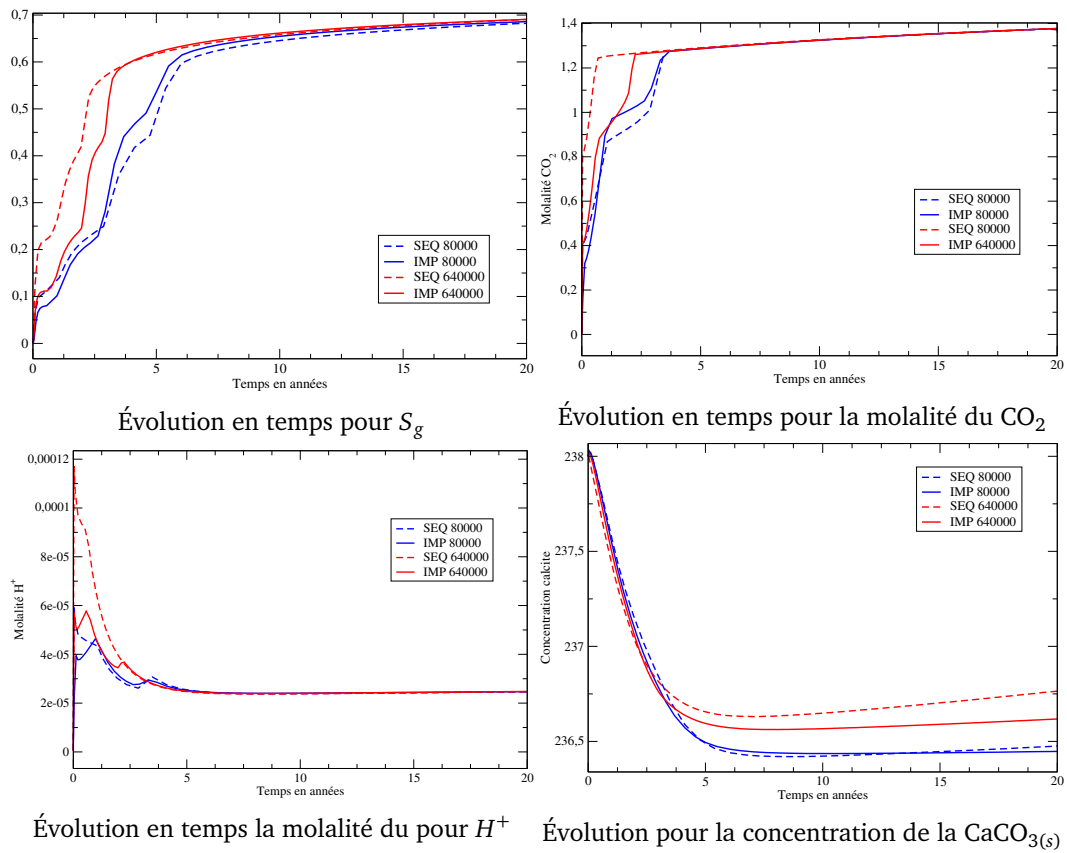


FIGURE 5.10 – Évolution en temps pour sur les grilles 80 000 et 640 000 pour les ap-
 proches totalement implicite et séquentielle de 0 à 100 ans.

Grille	640 000	320 000	180 000	80 000	10 000
S_g	3.85E-002	3.48E-002	3.44E-002	3.303E-002	2.93E-002
P_l	4.9E-003	5.64E-003	5.27E-003	5.609E-003	6.99E-003
CO ₂	4.13E-002	4.77E-002	4.82E-002	4.43E-002	4.23E-002
H^+	7.81E-002	8.04E-002	7.73E-002	7.24E-002	6.82E-002
Calcite	9.61E-005	1.16E-004	1.15E-004	1.15E-004	1.14E-004
Anorthite	1.15E-005	1.07E-006	1.098E-006	1.115E-006	6.97E-006
Kaolinite	1.13E-005	1.37E-006	1.37E-006	1.37E-006	6.907E-006

Tableau 5.5 – Comparaison sur chaque grille de la différence entre les deux solutions en norme l^2 relative.

Les résultats semblent en bon accord pour les coupes en espace et l'évolution temporelle. Cela dit, pour une meilleure comparaison, on compare de manière plus rigoureuse sur toutes les cellules moyennant la norme l^2 discrète relative. Les solutions séquentielles et implicites sont comparées sur la même grille sur l'ensemble des grilles utilisées dans cette section dans le tableau (5.5). L'erreur la plus élevée est d'ordre 10^{-2} pour la saturation du gaz, la molalité du CO₂ liquide et du H^+ .

Par la suite, on compare les solutions implicites et séquentielles par rapport à la solution de référence calculée avec la méthode totalement implicite sur la grille de 5.12 millions de cellules dans la figure (5.11). L'objectif est de comparer la convergence des deux méthodes par rapport à la solution de référence. On observe que pour les grilles de 10k et 80k la distance par rapport à la solution de référence est presque la même. Finalement, pour la grille la plus fine à savoir 640 000, on observe que les solutions sont à la même distance par rapport à la solution de référence et qu'elles sont bien rapprochées à l'exception de la calcite où une légère variation est observée.

Dans la suite, on compare les différentes évolutions des quantités totales du CO₂ obtenues par les deux méthodes. La figure (5.12) représente l'évolution de la quantité totale du CO₂ pour l'approche implicite et l'approche séquentielle en comparaison avec l'évolution de la quantité totale exacte jusqu'à 2000 ans. Le réservoir est clos, donc l'évolution totale exacte correspond à la quantité du CO₂ injectée. À gauche, on compare sur les 20 premières années. La quantité totale pour l'approche séquentielle est légèrement négative au départ. Une évolution linéaire de la quantité totale est observée pour les deux approches conformément à l'évolution de la quantité totale réelle durant la période de l'injection. La petite différence pour l'approche séquentielle peut être due au découplage du problème du transport/chimie de l'écoulement. La quantité atteinte à la fin de l'injection est différente pour les deux approches. Sur la figure de droite, on observe que la quantité totale pour l'approche séquentielle est plus grande que la quantité exacte. La quantité obtenue par l'approche implicite est proche de la quantité de la quantité exacte. De plus, la quantité obtenue par l'approche séquentielle n'est pas stable jusqu'à 2000 ans alors qu'on a pas d'injection et que le réservoir est clos. La différence de quantité est de presque 300 000 tonnes. Ce phénomène peut être aussi dû aux erreurs de couplage. L'approche implicite permet d'avoir une quantité très proche de la quantité exacte. Aussi, cette dernière est stable à la fin de la période d'injection.

Pour mieux comprendre la différence observée au niveau de la quantité totale du CO₂ pour l'approche implicite et l'approche séquentielle, on observe les quantités gaz, li-

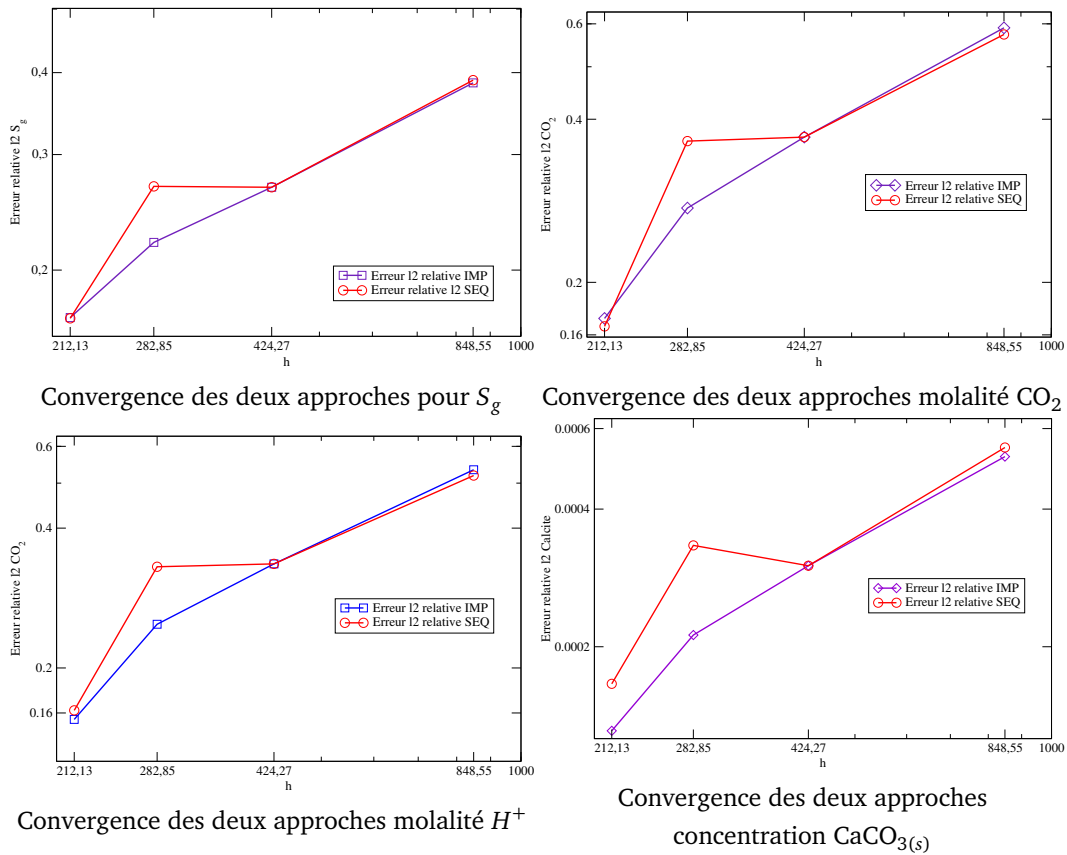


FIGURE 5.11 – Comparaison de la convergence des approches séquentielle et totalement implicite vers la solution de référence.

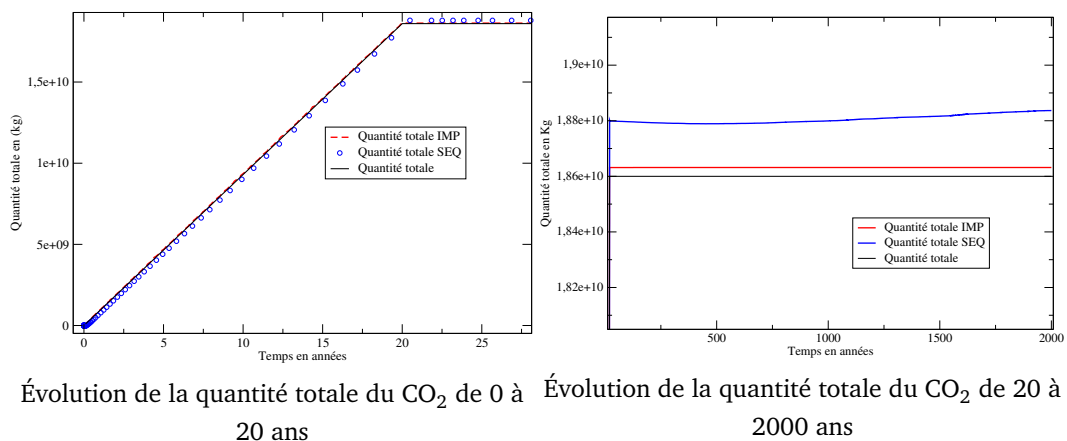


FIGURE 5.12 – Comparaison des quantités totales du CO_2 sur les 20 premières années puis de 20 ans à 2000 ans pour l'approche implicite et l'approche séquentielle.

guide, minérale et ions du CO_2 . La figure (5.13) illustre l'évolution de ces dernières jusqu'à 2000 ans. La quantité gaz est plus importante pour l'approche séquentielle à 20 ans que l'approche implicite. Cette dernière baisse avec la dissolution du CO_2 et l'augmentation de la quantité totale du CO_2 liquide. Ce phénomène de dissolution est légèrement plus important dans le cas de l'approche séquentielle. Pour la quantité totale du CO_2 minérale qui est la calcite, la quantité observée pour l'approche implicite est plus importante au-delà des 400 ans que l'approche séquentielle. L'évolution de la quantité totale du CO_2 transformée en ions est négative au départ. Après le début de l'injection, cette dernière augmente drastiquement au cours de la période d'injection. À la fin de la période d'injection la quantité totale observée pour l'approche implicite diminue avant de se stabiliser au-delà de 1600 ans. La diminution de cette dernière dans le cas de l'approche séquentielle est assez légère comparée à l'approche implicite.

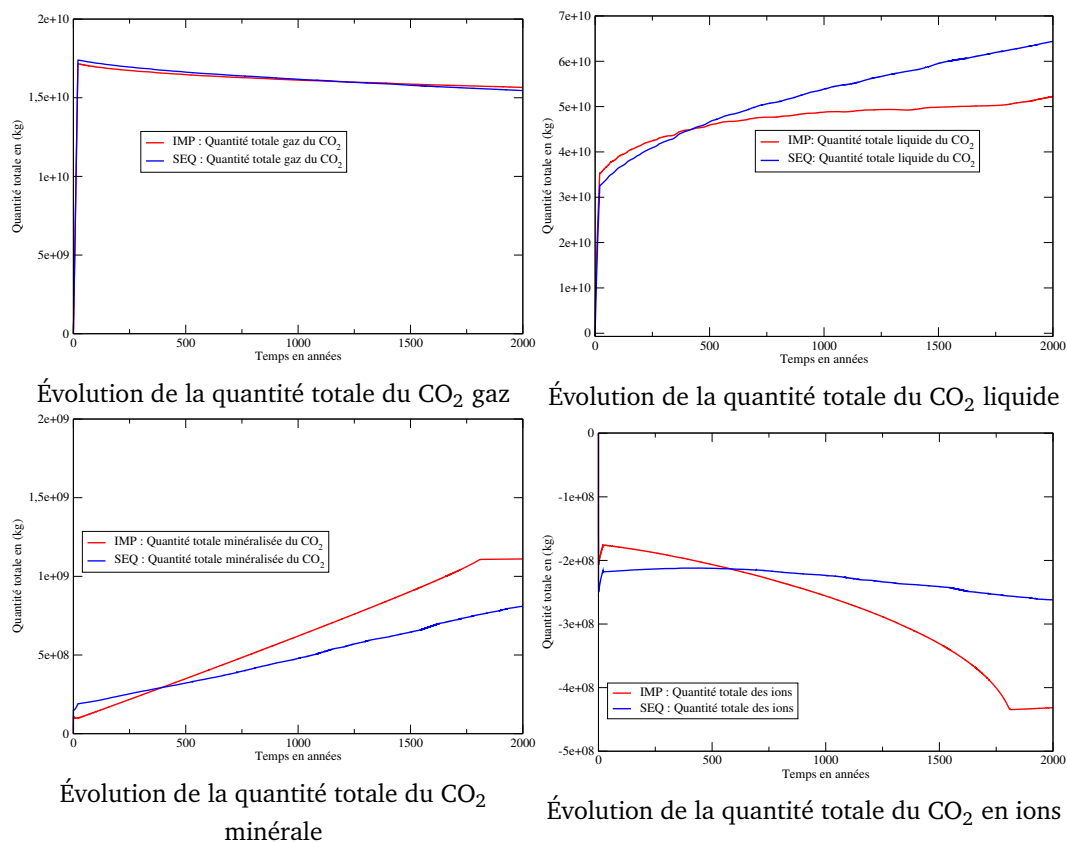


FIGURE 5.13 – Comparaison des quantités totales du CO_2 sous leur forme gaz, liquide, minérales et sous forme d'ions, pour les approches implicite et séquentielle.

Finalement, on présente les temps de calcul obtenus pour l'approche totalement implicite et l'approche séquentielle. Le tableau (5.6), illustre les temps de calcul obtenus sur différentes grilles pour des simulations avec un temps final de 100 ans. On remarque que les temps de calcul restent de même grandeur. On note quand même qu'on applique une restriction de pas de temps sur l'approche séquentielle de manière à garantir que les deux approches adoptent des pas de temps semblables sur les mêmes intervalles de temps. Ceci a pour but d'éviter une grande perte de précision pour l'approche séquentielle en présence des erreurs de découplage. En effet, l'approche séquentielle est capable de prendre des pas de temps encore plus grands dépendamment de

la convergence de la méthode de *Newton*. Cette dernière couple deux sous problèmes non linéaires qui sont résolus implicitement et donc sans contrainte CFL. Ces dernières demeurent moins complexes que le problème totalement couplé résolu par l'approche totalement implicite. Ainsi, avec la même stratégie utilisée pour l'approche totalement implicite, l'approche séquentielle est capable de prendre des pas de temps plus grands mais avec une perte de précision. Dès lors, en appliquant des pas de temps semblables aux deux approches, on peut tester la performance des deux approches sans impact sur la précision. Pour les grilles grossières 10 000 et 80 000, les temps de calcul sont rapprochés. La plus grande différence est pour la grille 320 000, l'approche séquentielle est plus rapide d'un facteur 1.79 que l'approche totalement implicite. Sachant qu'en augmentant la taille du problème, la complexité du système non linéaire s'accroît. Ainsi, l'approche implicite ne peut pas prendre des pas de temps plus grands. Cela dit, on peut observer que l'approche totalement implicite est de plus en plus compétitive, contrairement à ce qui était cru dans les années 90 [138]. Nos améliorations, portant sur la stratégie du pas de temps pour le solveur non linéaire, sont toujours en progrès. Une autre partie qui est susceptible d'améliorer fortement les temps de calcul est les améliorations portées aux solveurs linéaires de *Krylov*, notamment les tests d'arrêts pour les itérations et le préconditionnement.

Grilles	Approche	Temps CPU	Nombres d'itérations
320 000	IMP	6h 28min	892
	SEQ	3h 34min	856
180 000	IMP	4h 15min	888
	SEQ	3h 7min	856
80 000	IMP	4h 6min	823
	SEQ	3h 22min	856
10 000	IMP	37min 30s	246
	SEQ	41 min	326

Tableau 5.6 – Comparaison des temps de calcul pour l'approche totalement implicite et séquentielle sur différentes grilles à 100 ans.

5.4 Conclusion et perspectives

Dans ce paragraphe, on donne une conclusion du travail effectué dans ce chapitre et des perspectives de recherche dans le cadre des écoulements diphasiques compositionnels réactifs. La première partie de cette thèse a porté sur la modélisation et la simulation numérique d'écoulements monophasiques réactifs. Le module monophasique *1pNc-react* a montré sa robustesse et a donné de meilleurs résultats en terme de temps CPU par rapport à l'approche séquentielle, développée dans [8], sur un cas test pour le stockage du CO₂. Les perspectives portent surtout sur l'amélioration du module *2pNc-react* pour l'écoulement diphasique.

5.4.1 Conclusion

Dans ce chapitre, on a développé une approche totalement couplée, totalement implicite pour un écoulement diphasique compositionnel avec transport réactif. On a adopté la méthode de substitution directe (DSA) couplant ainsi tout le système d'équations. Le système est discrétisé par une méthode volumes finis en espace et un schéma d'Euler implicite en temps. Le système non linéaire est linéarisé par une méthode de *Newton-Raphson*. La jacobienne est calculée par différentiation numérique, cela dit, cette dernière est explicitée analytiquement sur un cas simplifié. On a donné notre stratégie de pas de temps heuristiques qui a permis d'améliorer deux à trois fois les temps de calcul par rapport aux simulations adoptant une stratégie de pas de temps par défaut dans *DuMu^X*. Les systèmes linéaires obtenus ont été résolus par des méthodes de *Krylov* itératives avec un préconditionneur AMG. Le recours au calcul parallèle est indispensable dans le cadre des simulations réalisées dans ce chapitre pour des configurations 3D. On utilise un processus de communication parallèle MPI pour réduire les temps de calculs. De façon analogue au chapitre 3 pour l'écoulement, un nouveau module réactif *2pNc-react* a été développé et implémenté dans la plateforme *DuMu^X* pour la simulation numérique d'écoulements diphasiques compositionnels réactifs. La validation est réalisée sur plusieurs cas tests. Dans un premier temps, on a validé notre module sur une configuration monodimensionnelle pour une application de stockage des déchets nucléaires. Ce test inclut des réactions de dissolution/précipitation pour les minéraux qui affectent la porosité et ainsi les autres paramètres telles que perméabilité et la tortuosité. Ce travail a fait objet d'une publication [7].

Dans un deuxième temps, on validé notre module sur un cas d'injection CO₂ dans un aquifère salin dans un domaine 3D. Les résultats ont été validés par une analyse de convergence numérique en norme l^2 discrète relative avec la solution de référence. On obtient des ordres de convergence allant de 0.57 à 1 pour les variables principales. Les résultats ont aussi été validés par une comparaison avec ceux obtenus dans [6]. On a procédé à des calculs parallèles et mené une étude de scalabilité forte et faible pour notre code ainsi que l'efficacité forte et faible. On obtient une bonne scalabilité pour des grilles fines. Dans un deuxième temps, on a effectué une comparaison quantitative avec les résultats obtenus dans [6] par une approche séquentielle développée dans le même environnement. On a comparé les erreurs en normes l^2 relative moyennant la solution de référence de l'approche implicite déjà calculée. Finalement, on a comparé la quantité totale conservée dans tout le domaine pour le CO₂. Cette dernière est parfaitement conservée pour l'approche implicite alors que pour l'approche séquentielle une partie est perdue due aux erreurs de splitting. les temps de calcul pour les deux approches restent comparables.

5.4.2 Perspectives

Dans ce paragraphe, on propose quelques perspectives de recherche dans le cadre des écoulements diphasiques compositionnels réactifs. Ces dernières sont regroupées autour des axes suivants.

Amélioration des temps de calcul pour l'approche totalement implicite

En effet pour un écoulement diphasique réactif, l'approche séquentielle demeure plus rapide, même si les temps de calcul restent comparables avec l'approche totalement

implicite. L'un des principaux objectifs, en abordant l'écoulement diphasique par une approche totalement implicite était de garantir une précision sans pour autant perdre en performance en temps CPU par rapport à l'approche séquentielle. On s'est alors focalisé sur les parties qui consommaient le plus dans la phase de résolution à savoir le solveur linéaire et le solveur non linéaire. Certaines optimisations ont été réalisées dans ce cadre, mais d'autres possibilité peuvent être explorées et mises en place pour une meilleure performance.

Le premier point à considérer pour une meilleure performance en temps CPU est le solveur non linéaire. Beaucoup de pistes ont été creusées de manière non exhaustive dans le paragraphe 5.2.3 pour améliorer la convergence de la méthode de *Newton-Raphson*. Certaines pistes ont été laissées de côté faute d'aboutissement, mais d'autres n'ont pas été creusées du fait de la complexité de leur implémentation. La version implémentée dans [85], pour la méthode de *Newton* représente une piste prometteuse. En effet, cette approche, utilisée dans la simulation du réservoir, consiste à départager les cellules tenant compte de la différence au niveau de la convergence des itérations de *Newton*. Ainsi à l'itération de *Newton* suivante, le système non linéaire est reconstruit à partir des cellules sur lesquelles la méthode n'a pas convergé et leur voisinage. Le détail de la méthode est donné dans [85]. Cette méthode peut s'adapter aux modèles du transport réactif où la non convergence de la méthode de *Newton* est due à la complexité chimique considérée juste dans certaines zones du domaine comme à proximité de la zone d'injection du CO₂ dans un aquifère salin. Une autre piste intéressante, pour améliorer les temps de calcul concerne les estimateurs a posteriori. On cite [23], où les auteurs développent des estimateurs a posteriori pour un écoulement multiphasique compositionnel avec échange de phase. L'erreur est séparée en différentes composantes, notamment en erreur de linéarisation et en erreur commise au niveau de la résolution linéaire. Ainsi, ils construisent des critères d'arrêt pour les solveurs linéaires et non linéaires suivant ces dernières. Ces critères d'arrêt mis en pratique permettrait de réduire le nombre d'itérations du solveur linéaire et non linéaire et d'augmenter la tolérance de l'erreur quand les conditions sont remplies, ce qui permettrait de gagner en temps CPU. Les détails de cette approche sont expliqués dans [23].

La résolution du système linéaire représente l'étape la plus consommatrice en temps CPU. Deux choix s'imposent pour l'amélioration de la performance sur cette partie, premièrement le choix du solveur linéaire adapté selon la nature du problème puis le choix du préconditionneur qui améliorerait la convergence. Pour le solveur linéaire, on note que le GMRES et le BiCGSTAB sont les solveurs linéaires les plus avancés qui sont utilisés dans le cadre du transport réactif. Cela dit plusieurs paramètres dans ces solveurs pourraient être optimisés. Quant au préconditionneur, on note qu'on s'est limité aux AMG qui est le seul préconditionneur disponible à ce jour dans *DuMuX* pour réaliser des simulations parallèles. Une perspective importante est de tester d'autres préconditionneurs tel que le CPR ("*constrained pressure residual*") qui donne de bons résultats couplé au solveur GMRES dans [53, 61]. En outre d'autres améliorations peuvent être réalisées au niveau des paramètres utilisés dans le préconditionneur AMG.

Élaboration d'un benchmark pour les écoulements multiphasiques réactif en 3D

Enfin, on constate que nous avons éprouvé des difficultés à trouver des cas tests reproductibles avec toutes les données, dans la littérature pour des configurations 3D pour un écoulement diphasique compositionnel réactif [6]. Une perspective importante pour

l'évolution des travaux dans le cadre de cette thématique serait d'établir un benchmark. Ceci permettrait d'établir de meilleures comparaisons entre les méthodes à l'instar du benchmark MoMaS pour l'écoulement monophasique. On pourrait alors réaliser des comparaisons quantitatives par diverses approches en utilisant la même implémentation.

Simulations réalistes pour des applications de stockage du CO₂ et des déchets radioactifs

La plupart des cas de validation considérés dans ce manuscrit concernent des cas académiques (géométrie et système chimique relativement simples). Il serait intéressant de réaliser des tests sur des cas plus réalistes pour tester la robustesse des schémas numériques et de l'implémentation sur des grilles non structurées avec des millions d'inconnues.

Annexe A

Résultats numériques complets du Benchmark MoMaS

Sommaire

A.1 Cas "Easy" 1D advectif	122
A.2 Cas "Easy" 1D diffusif	123
A.3 Cas "Medium" 1D advectif	125
A.4 Cas "Medium" 1D diffusif	126
A.5 Cas "Hard" 1D advectif	127
A.6 Cas "Hard" 1D diffusif	128
A.7 Cas "Easy" 2D advectif	132
A.8 Cas "Medium" 2D advectif	145
A.9 Cas "Medium" 2D diffusif	161
A.10 Cas "Hard" Advectif 2D	167

Dans cette partie, on présente les résultats obtenus par notre module *IpNc-react* pour le benchmark MoMaS. Les résultats illustrés ont été comparés à ceux dans la thèse [67]. Dans un premier lieu, on présente les résultats obtenus pour la configuration 1D. Dans les parties (A.1) et (A.2), le cas test "Easy" 1D est donné pour sa version advective et diffusive. Dans les parties (A.3) et (A.4), le cas test "Medium" 1D est donné pour sa version advective et diffusive. Dans les parties (A.5) et (A.6), le cas test "Hard" 1D est donné pour sa version advective et diffusive. Dans un deuxième temps, on présente les résultats pour la configuration 2D. Dans la partie (A.7) le cas test "Easy" 2D est donné pour sa version advective. Dans les parties (A.8) et (A.9), le cas test "Medium" 2D est donné pour sa version advective et diffusive. Dans la partie (A.10) le cas test "Hard" 2D est donné pour sa version advective. Les cas tests pour la configuration 1D sont présentés pour le cas d'un maillage de 1000 cellules. Les cas tests pour la configuration 2D son présentés pour le cas d'un maillage de 21731 cellules. On observe que la plupart des résultats sont en bon accord avec ceux dans [67].

A.1 Cas "Easy" 1D advectif

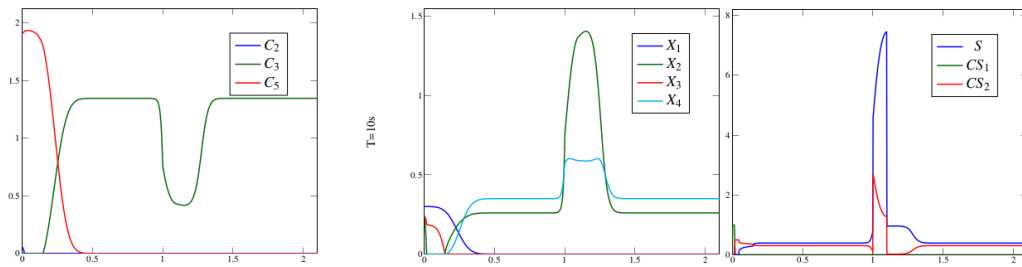


FIGURE A.1 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Easy" advectif.

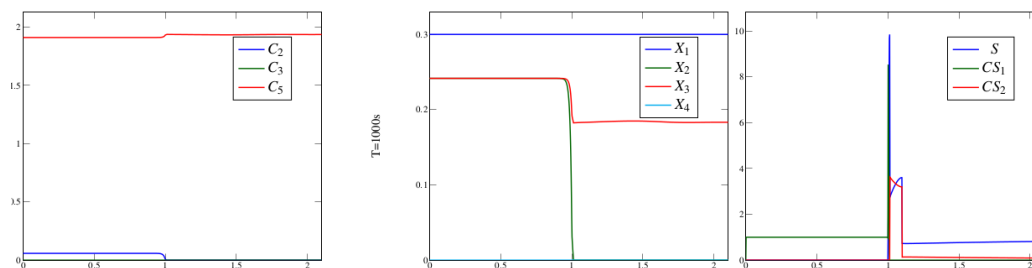


FIGURE A.2 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 1000$ s pour le cas "Easy" advectif.

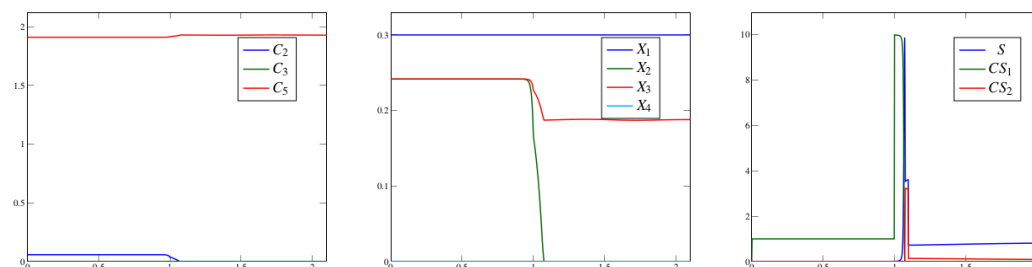


FIGURE A.3 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 2000$ s pour le cas "Easy" advectif.

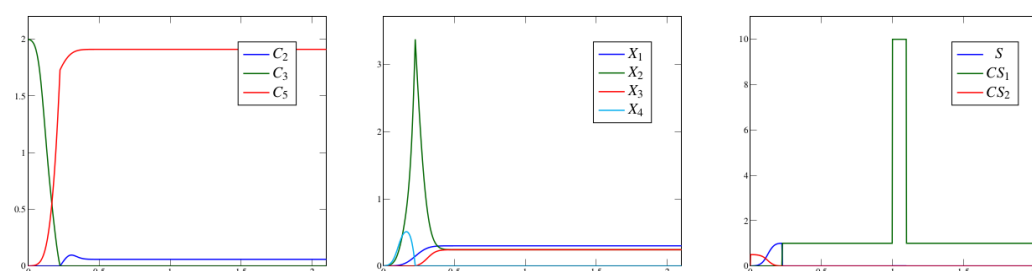


FIGURE A.4 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Easy" advectif.

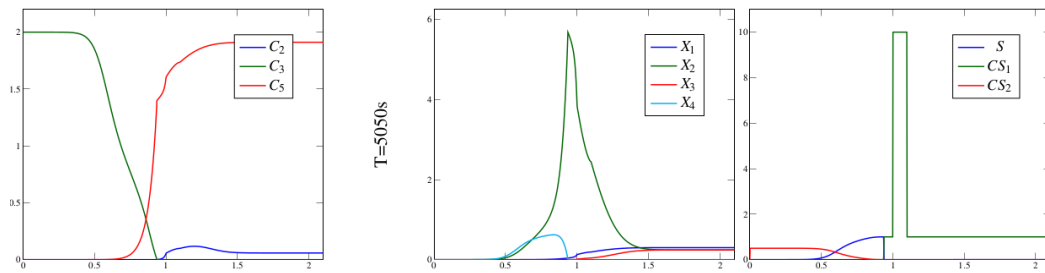


FIGURE A.5 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Easy" advectif.

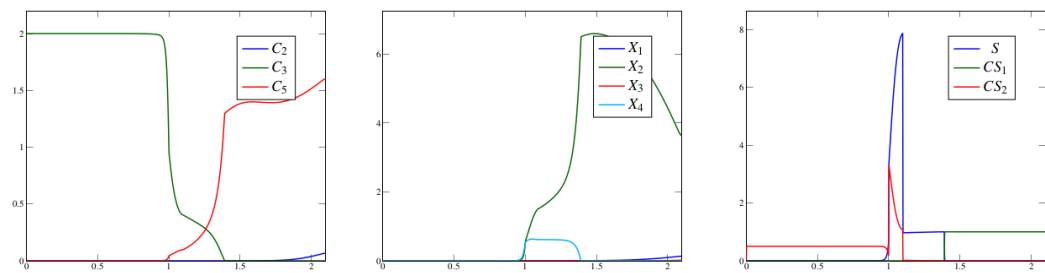


FIGURE A.6 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Easy" advectif.

A.2 Cas "Easy" 1D diffusif

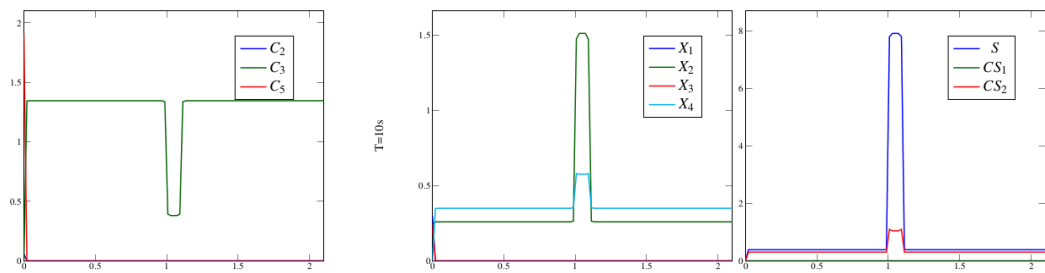


FIGURE A.7 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Easy" diffusif.

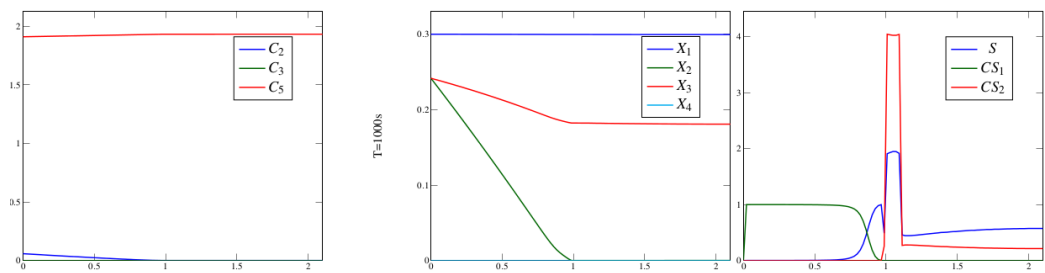
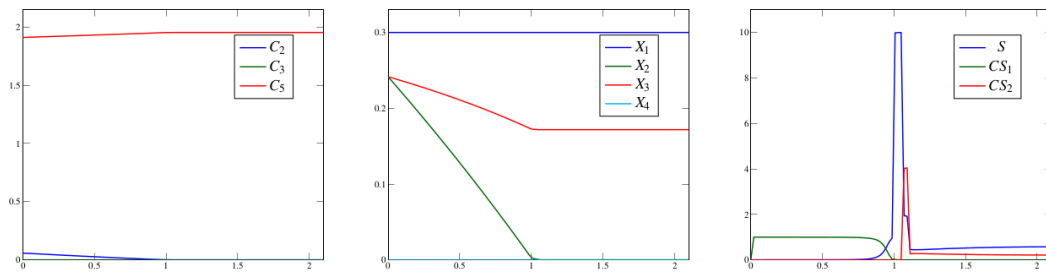
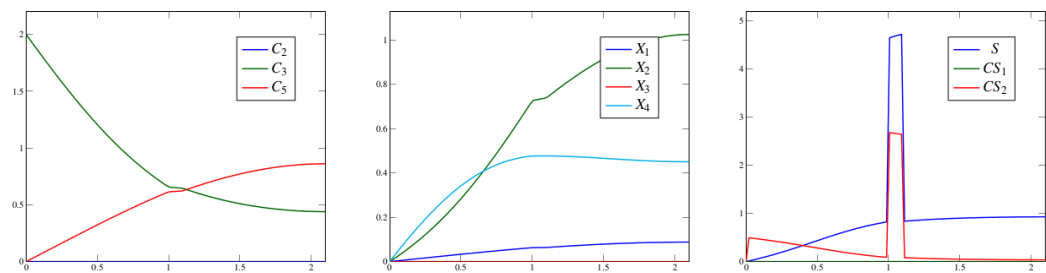
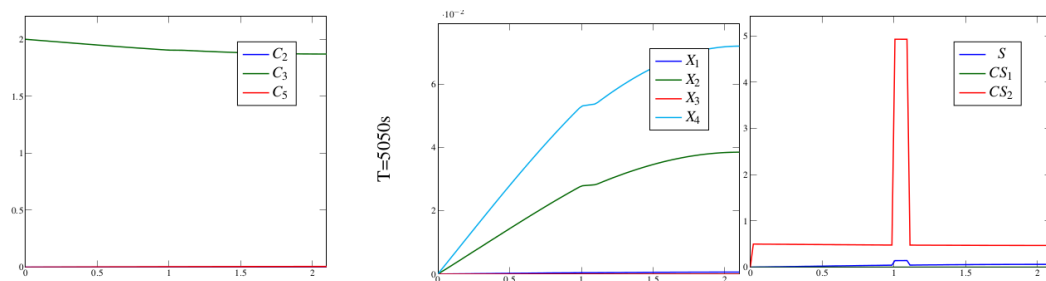
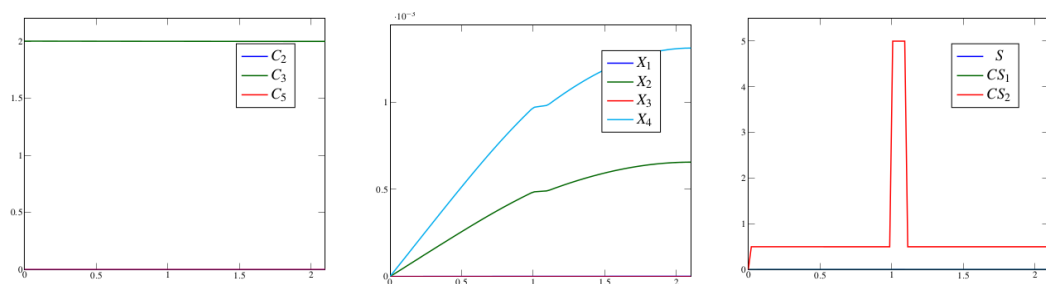


FIGURE A.8 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 50$ s pour le cas "Easy" diffusif.

FIGURE A.9 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Easy" diffusif.FIGURE A.10 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Easy" diffusif.FIGURE A.11 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Easy" diffusif.FIGURE A.12 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Easy" diffusif.

A.3 Cas "Medium" 1D advectif

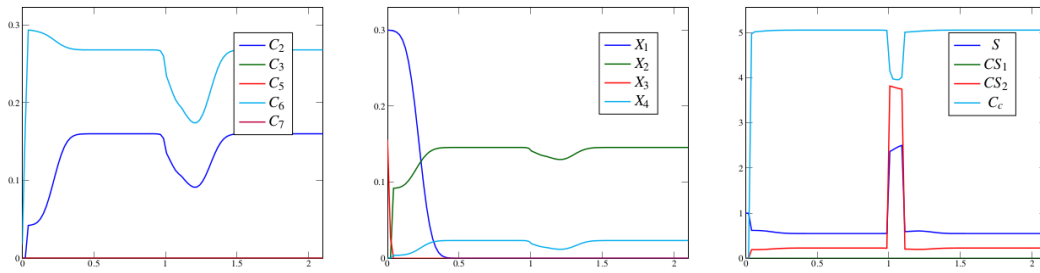


FIGURE A.13 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Medium" advectif.

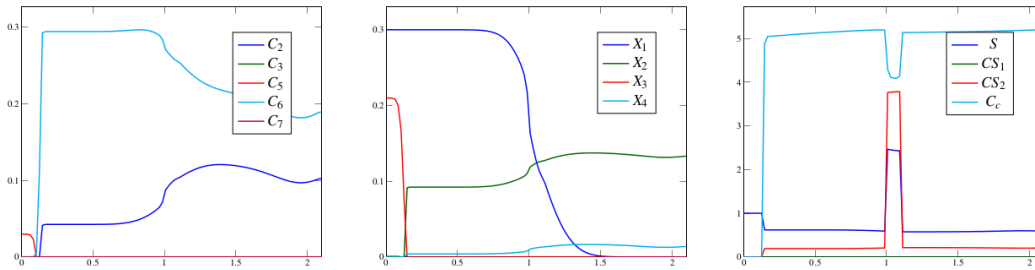


FIGURE A.14 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 50$ s pour le cas "Medium" advectif.

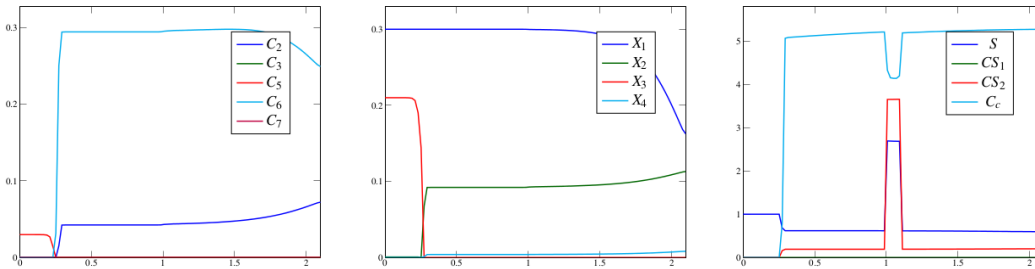


FIGURE A.15 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Medium" advectif.

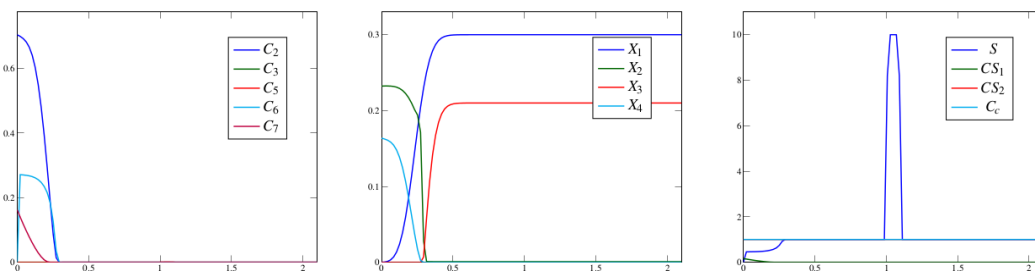


FIGURE A.16 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Medium" advectif.

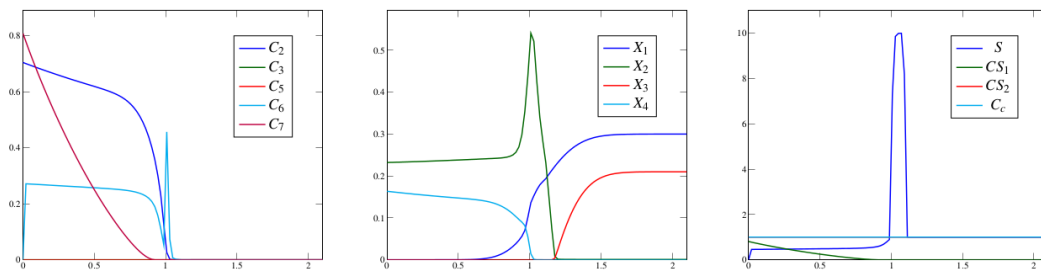


FIGURE A.17 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Medium" advectif.

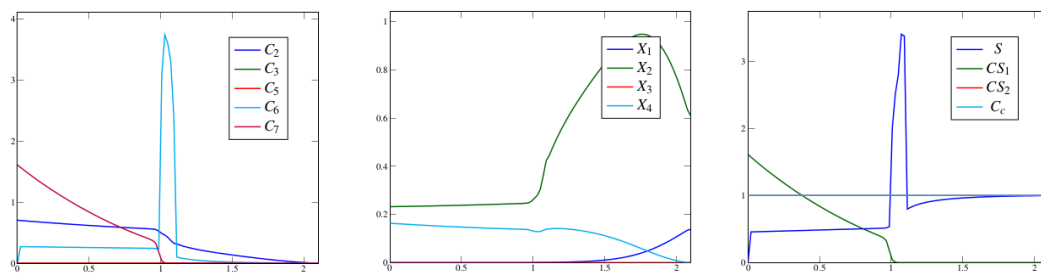


FIGURE A.18 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Medium" advectif.

A.4 Cas "Medium" 1D diffusif

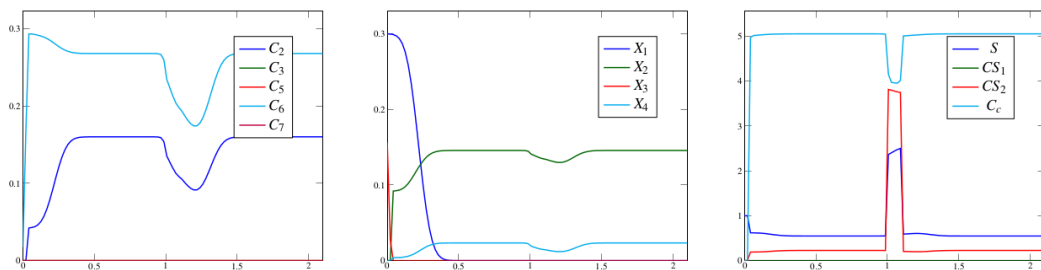


FIGURE A.19 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Medium" diffusif.

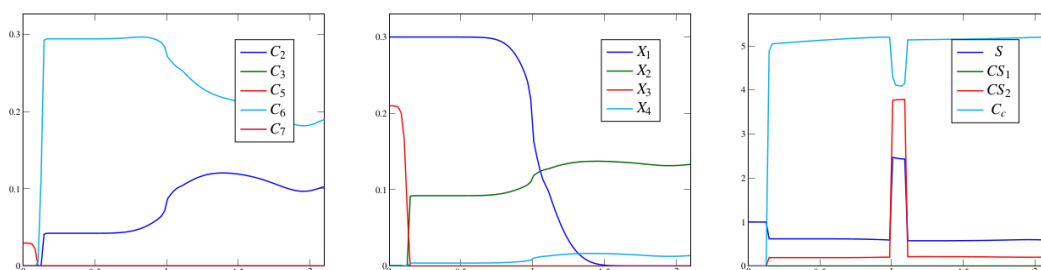


FIGURE A.20 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 50$ s pour le cas "Medium" diffusif.

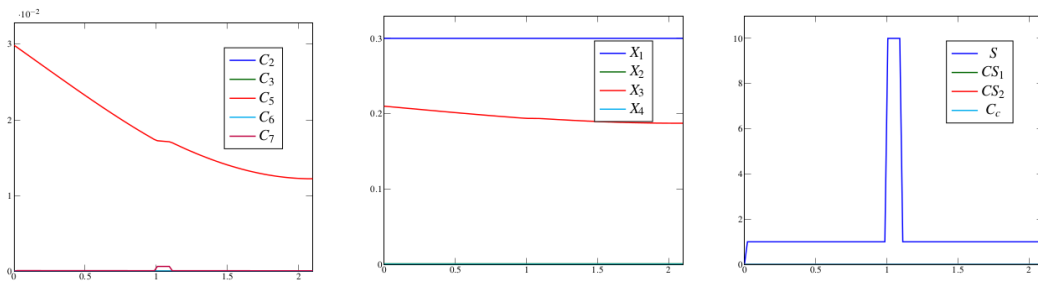


FIGURE A.21 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Medium" diffusif.

A.5 Cas "Hard" 1D advectif

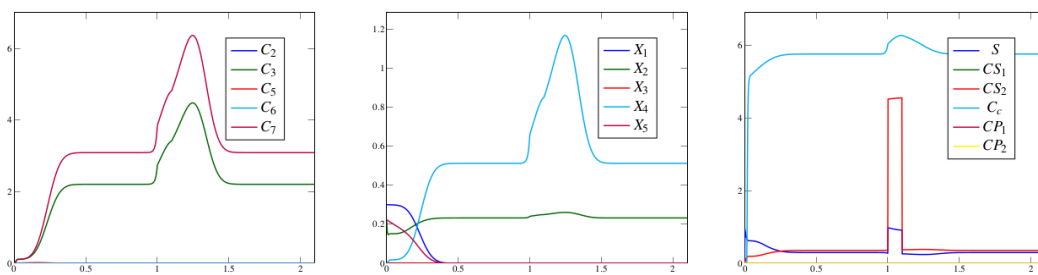


FIGURE A.22 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Hard" advectif.

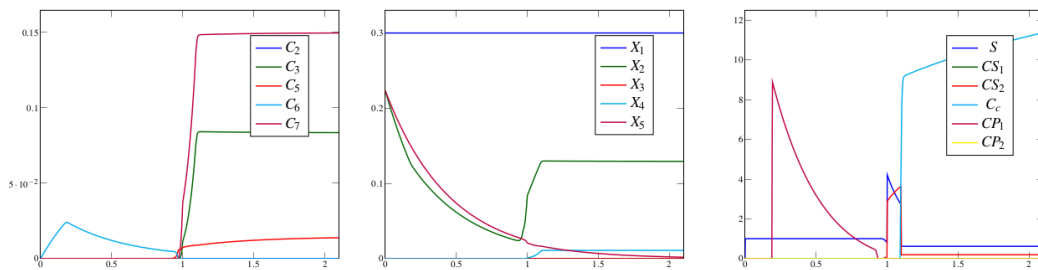


FIGURE A.23 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 1000$ s pour le cas "Hard" advectif.

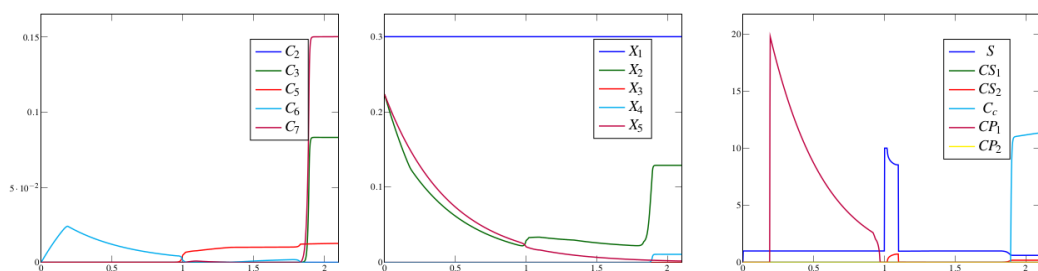


FIGURE A.24 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 2000$ s pour le cas "Hard" advectif.

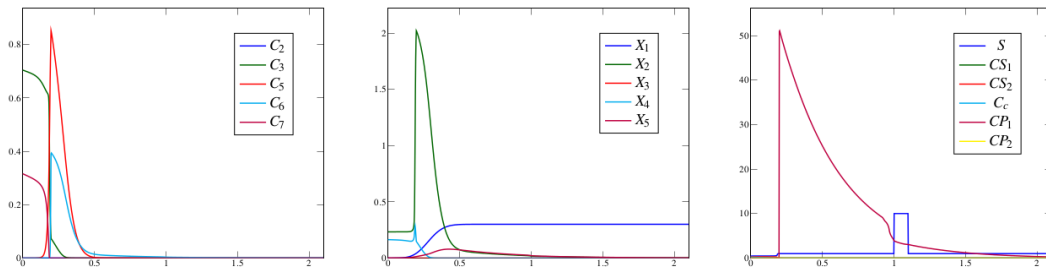


FIGURE A.25 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Hard" advectif.

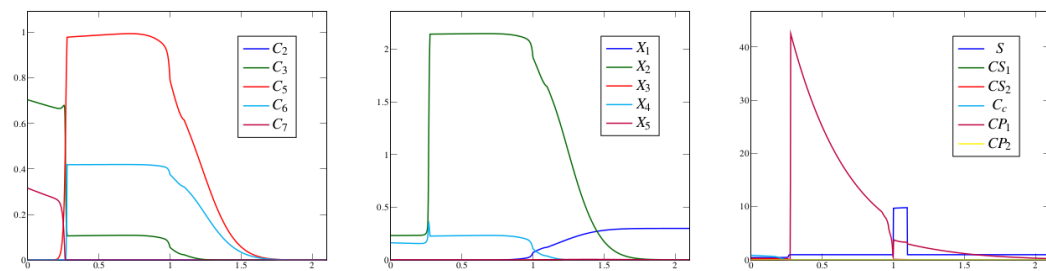


FIGURE A.26 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Easy" advectif.

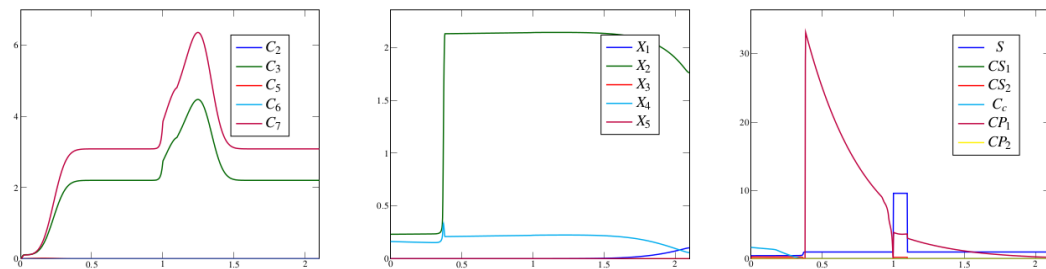


FIGURE A.27 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Hard" advectif.

A.6 Cas "Hard" 1D diffusif

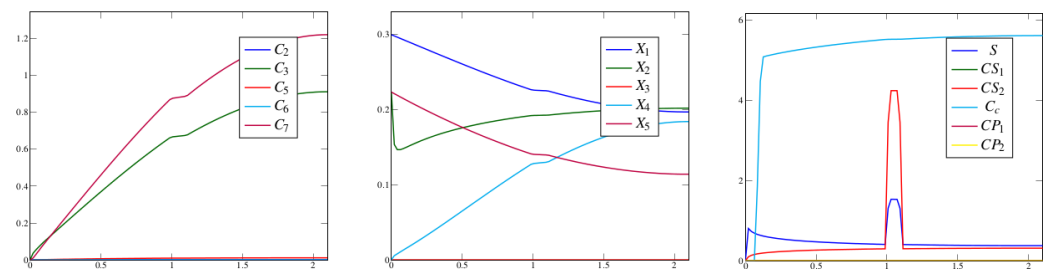


FIGURE A.28 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Hard" diffusif.

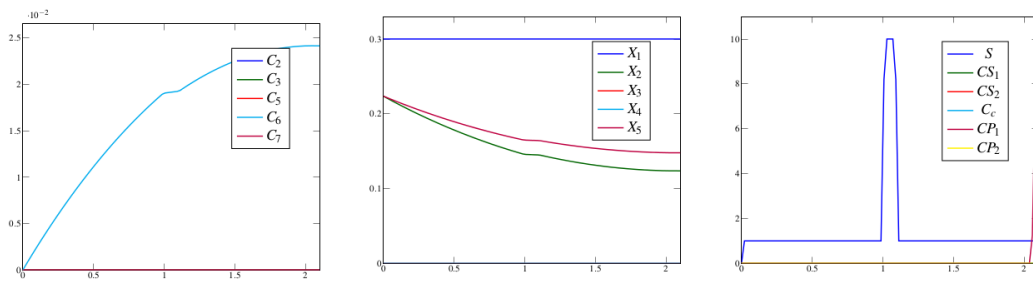


FIGURE A.29 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 50$ s pour le cas "Hard" diffusif.

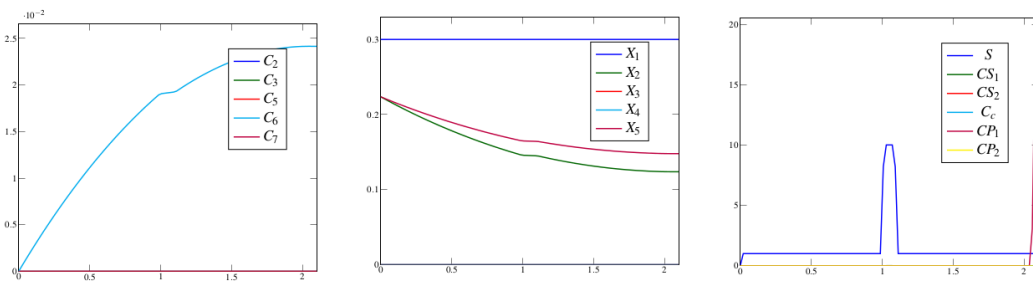


FIGURE A.30 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Hard" diffusif.

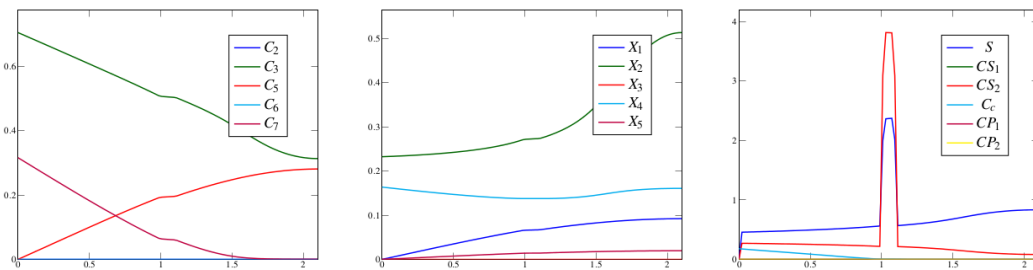


FIGURE A.31 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Hard" diffusif.

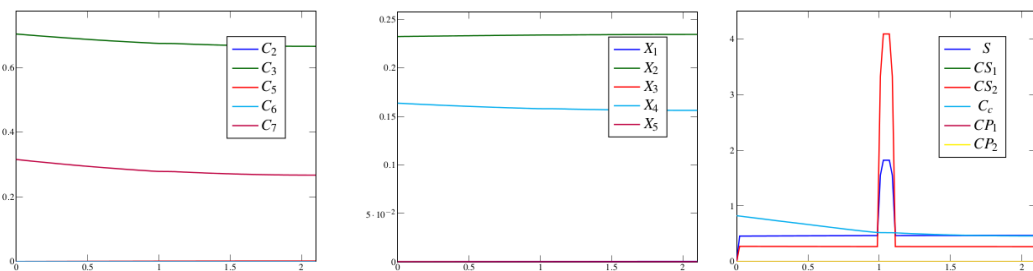


FIGURE A.32 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Hard" diffusif.

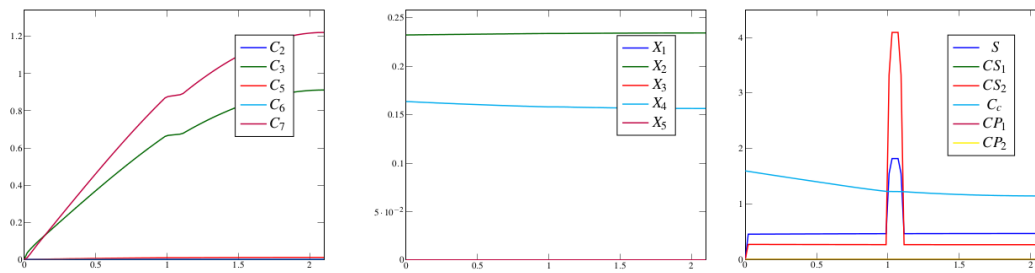
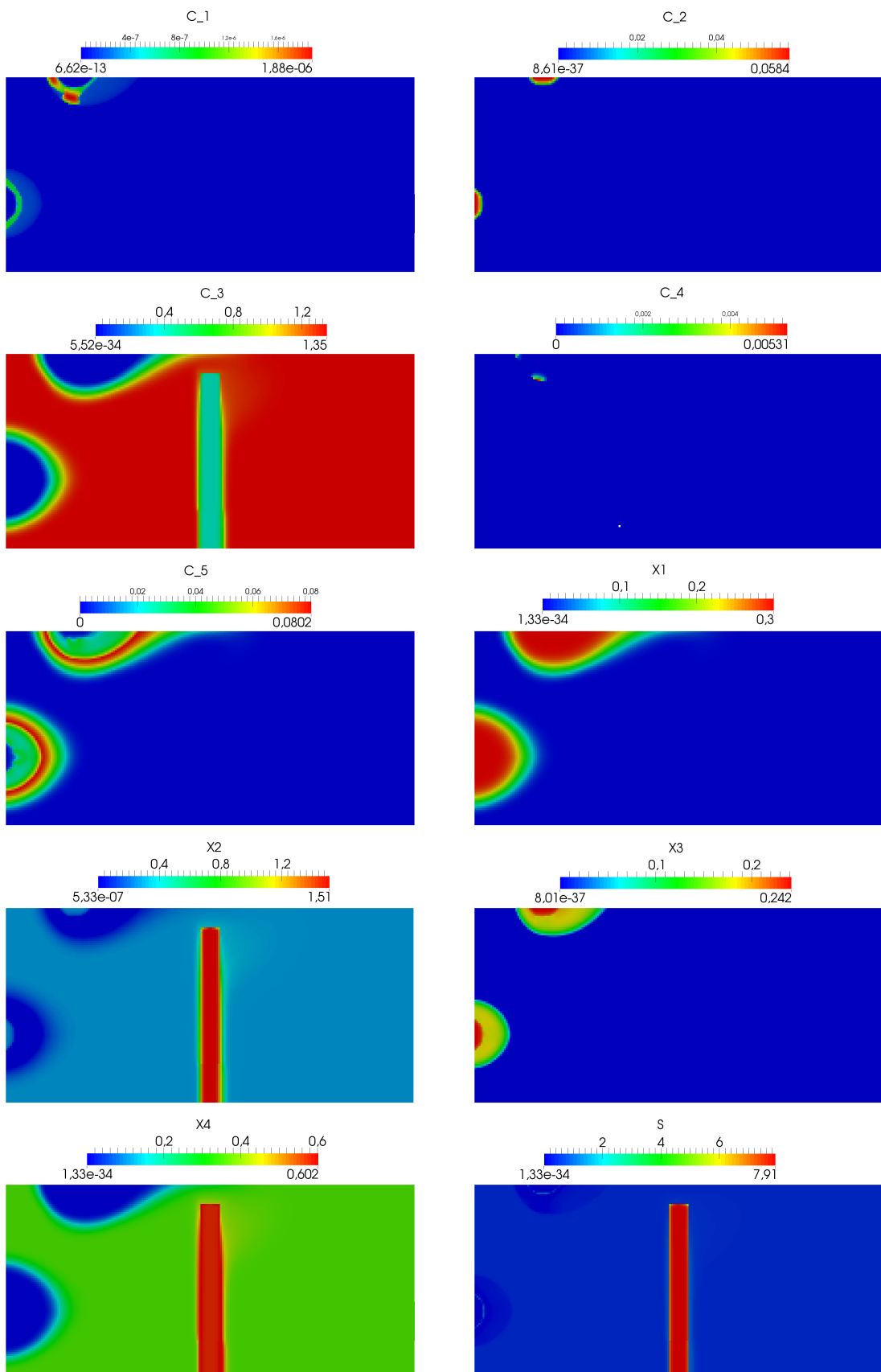


FIGURE A.33 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Hard" diffusif.

A.7 Cas "Easy" 2D advectif



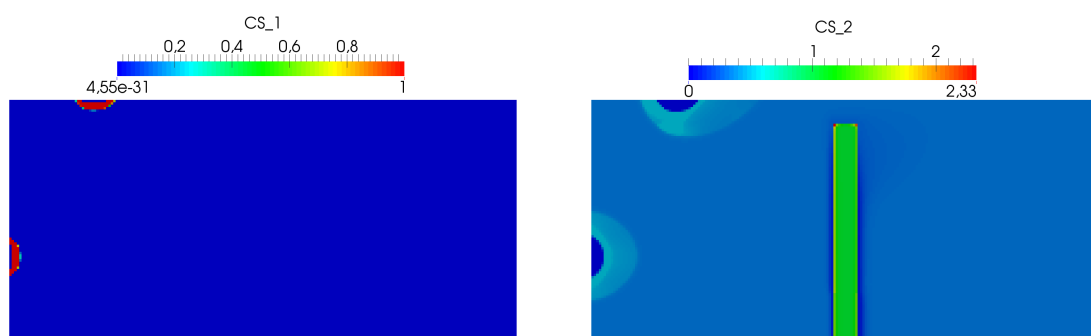
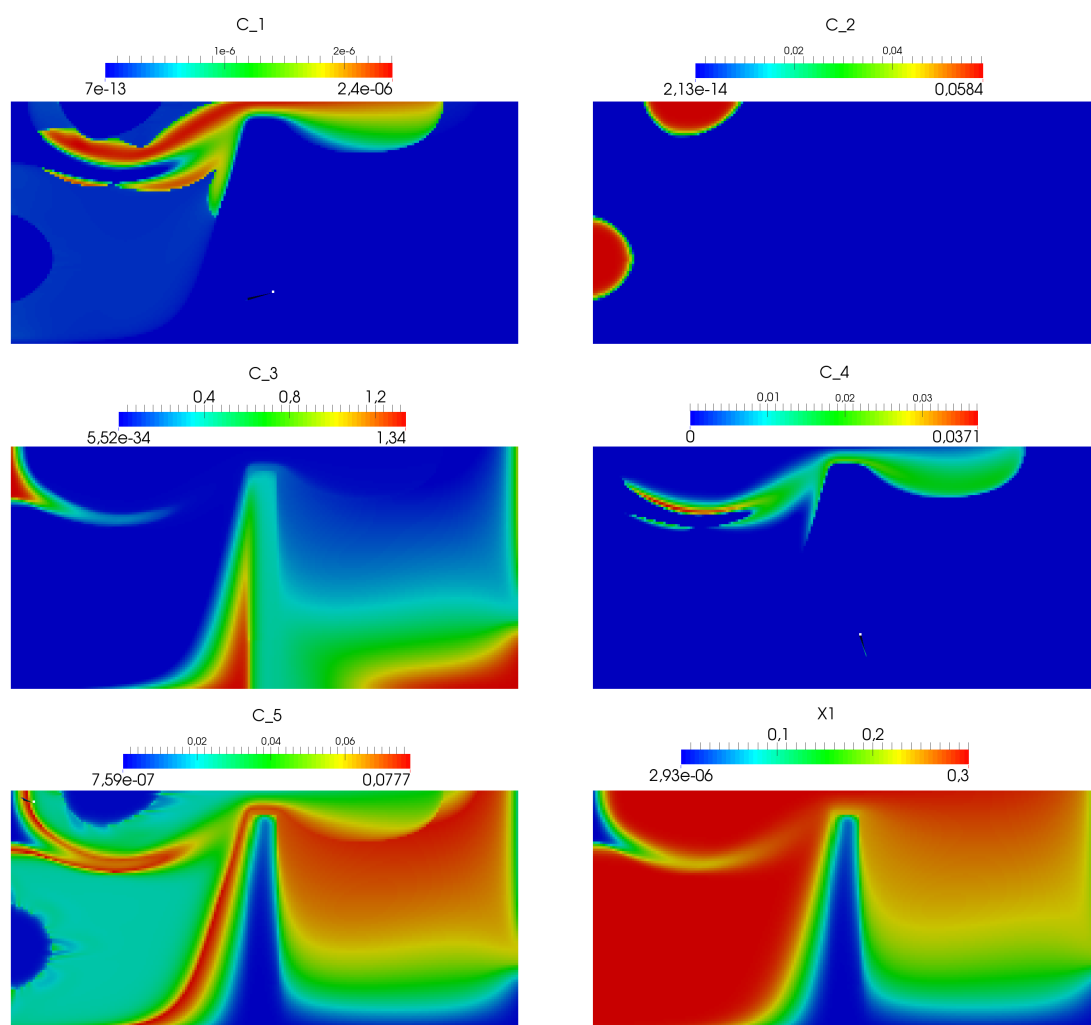


FIGURE A.34 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.



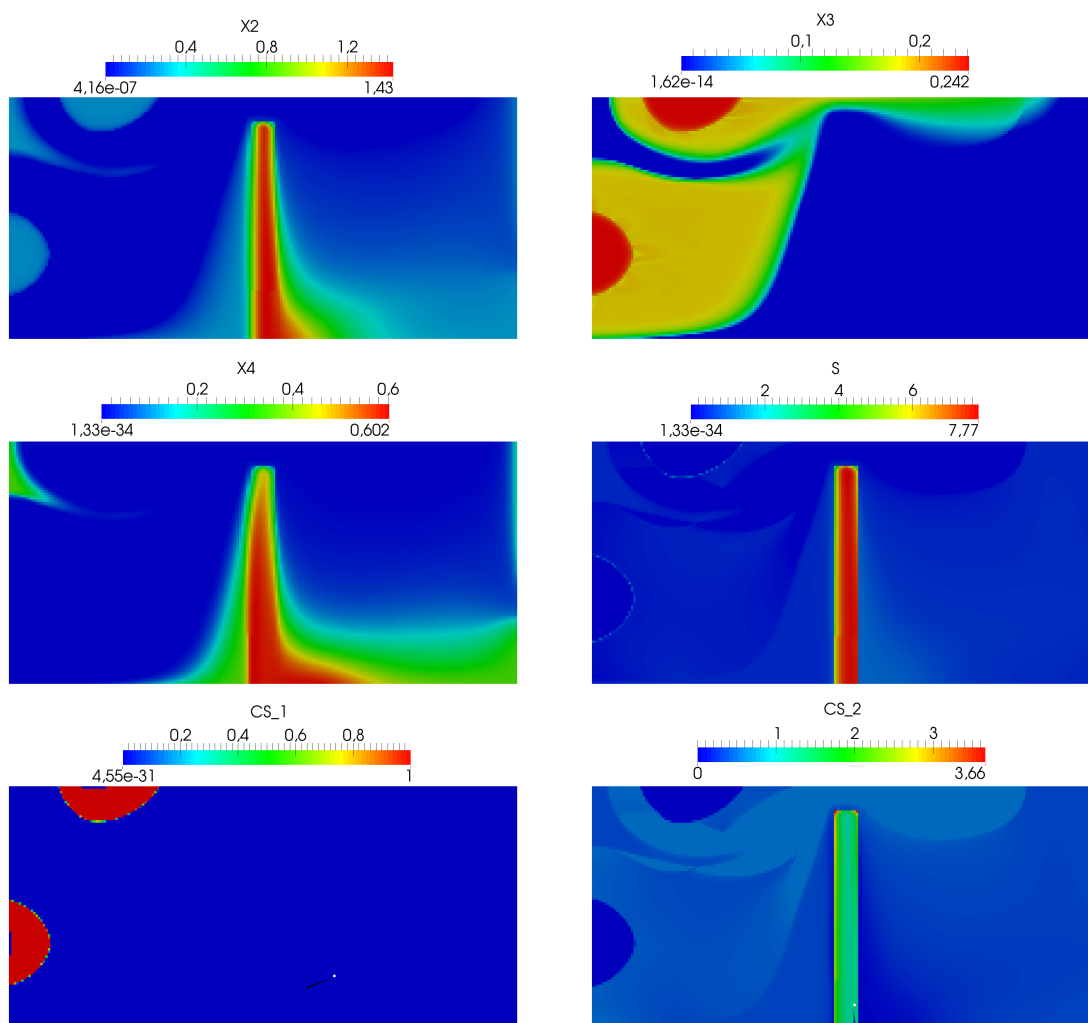
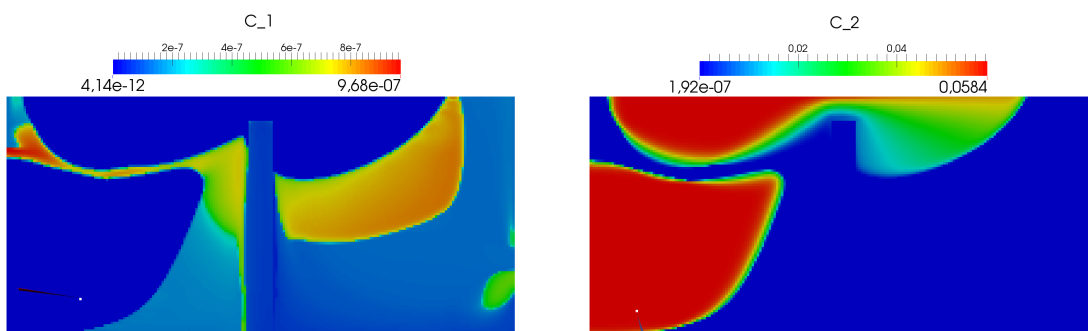


FIGURE A.35 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.



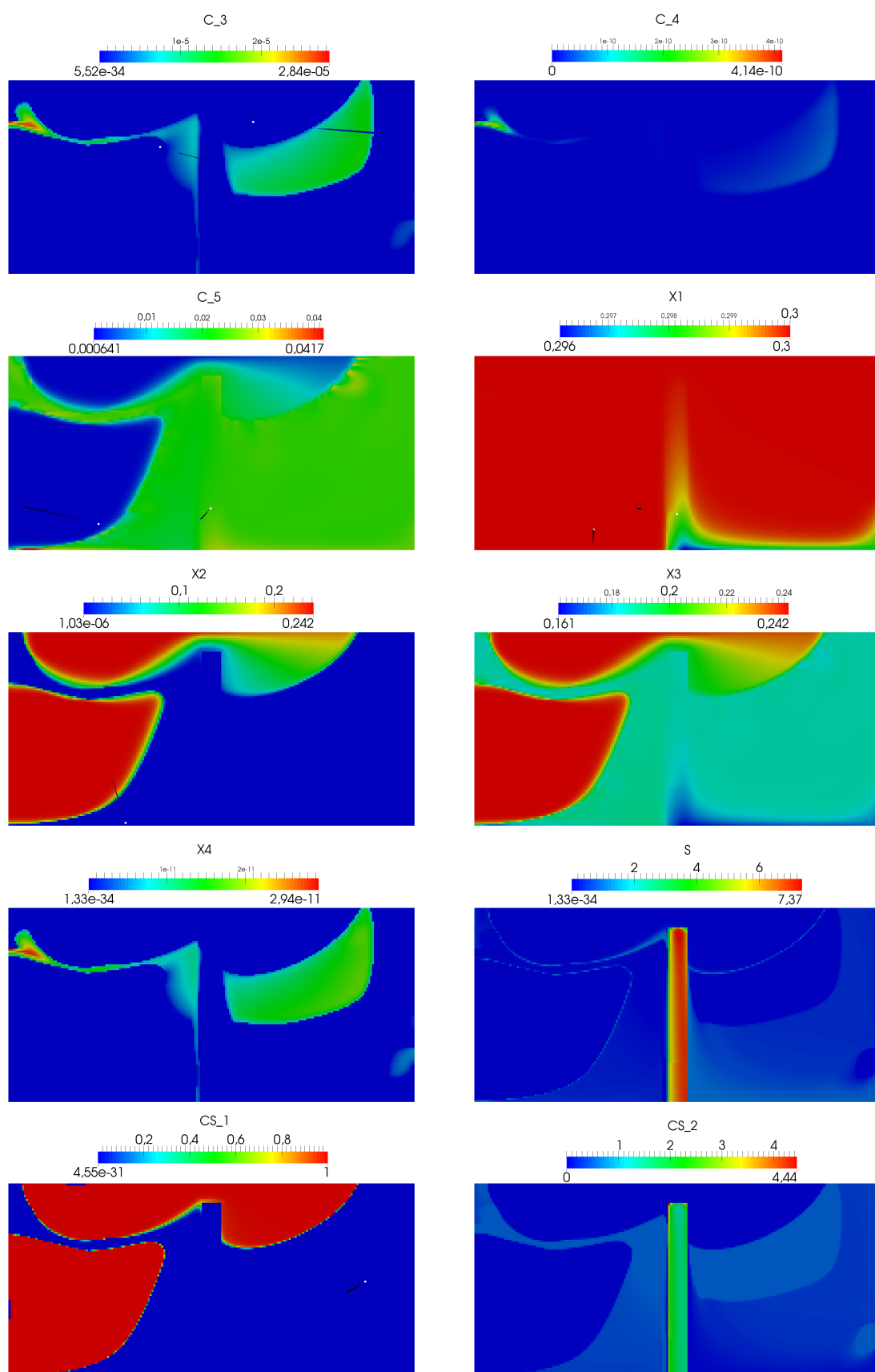
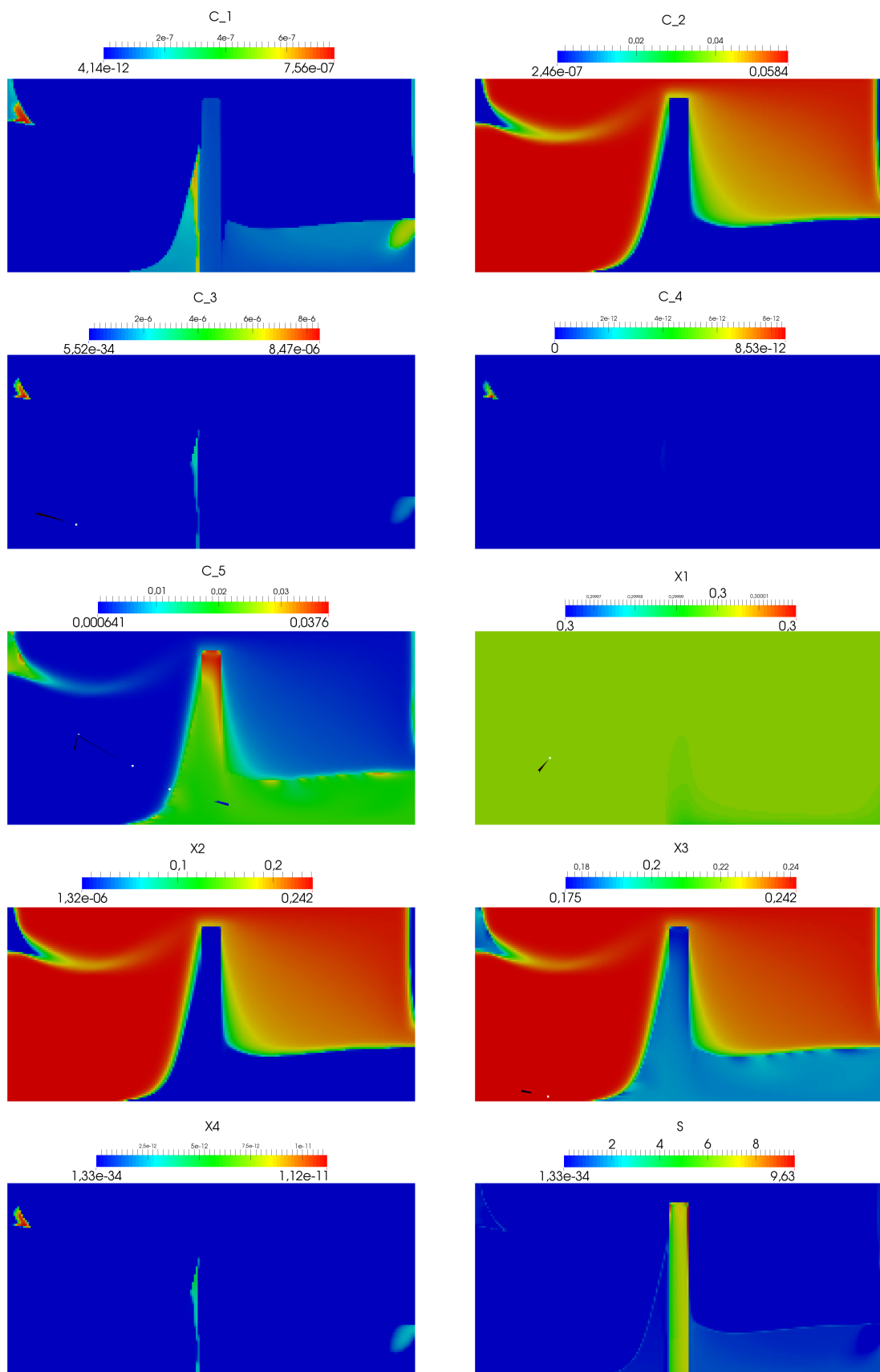


FIGURE A.36 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 1000$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.



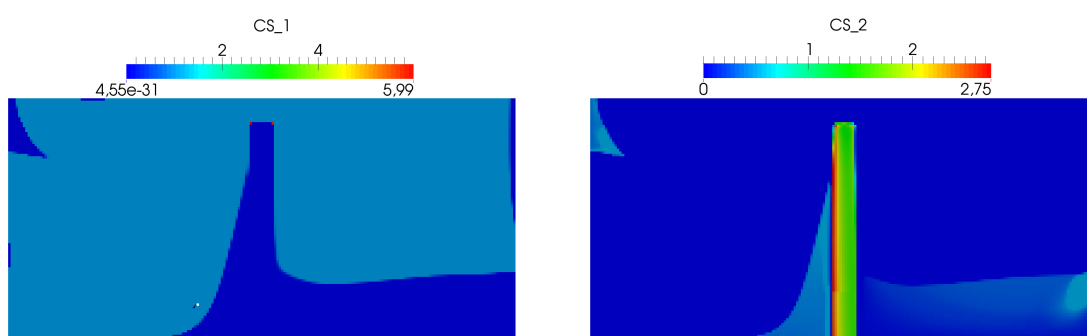
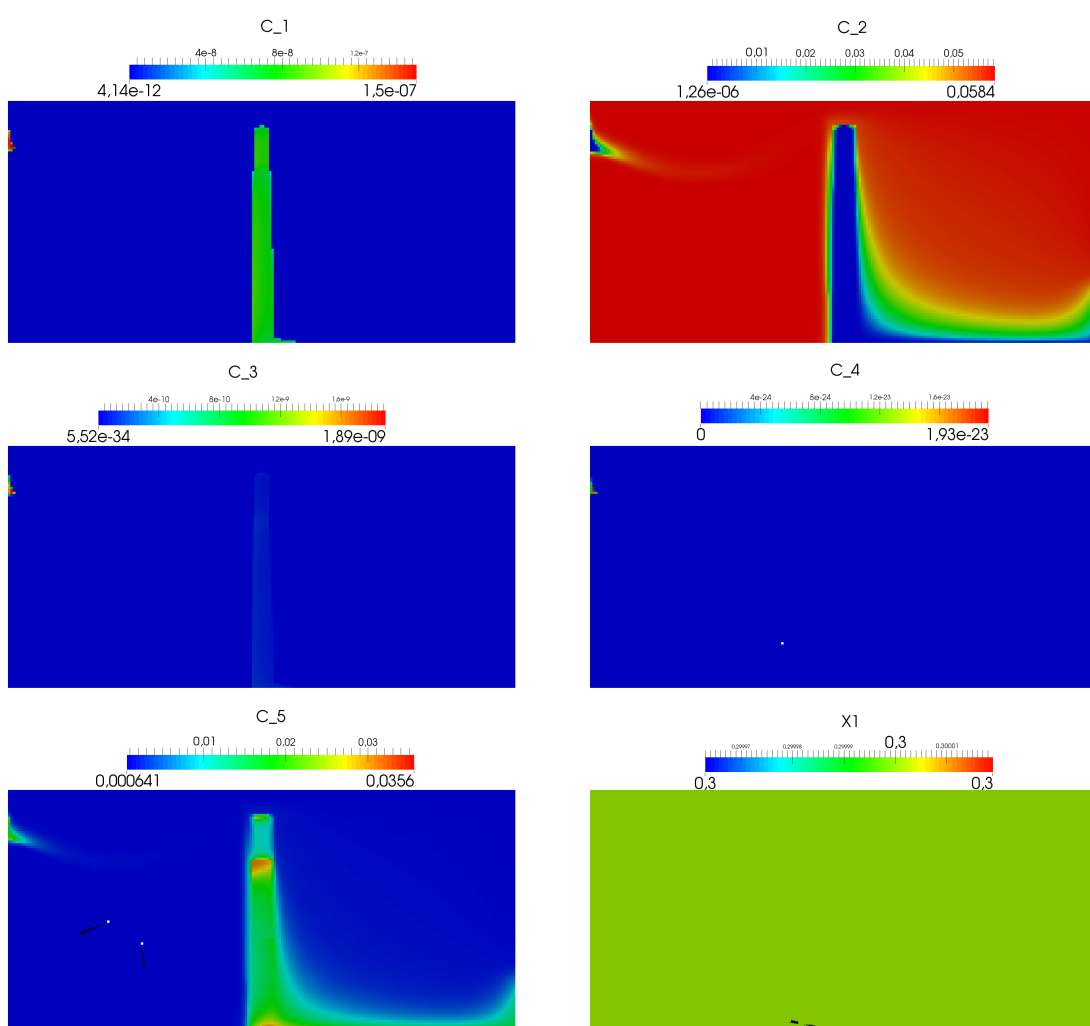


FIGURE A.37 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 2000$ pour le cas "Easy" advectif 2D.



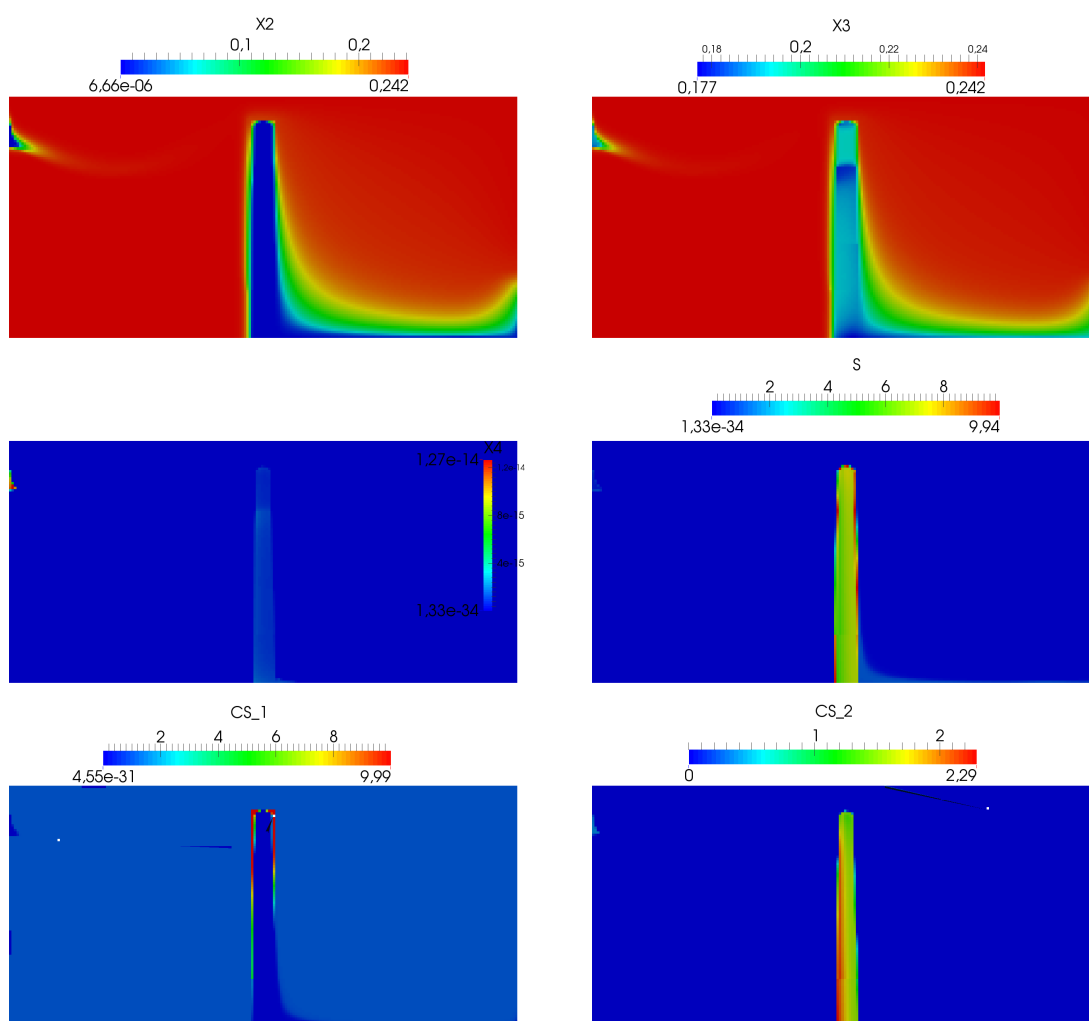
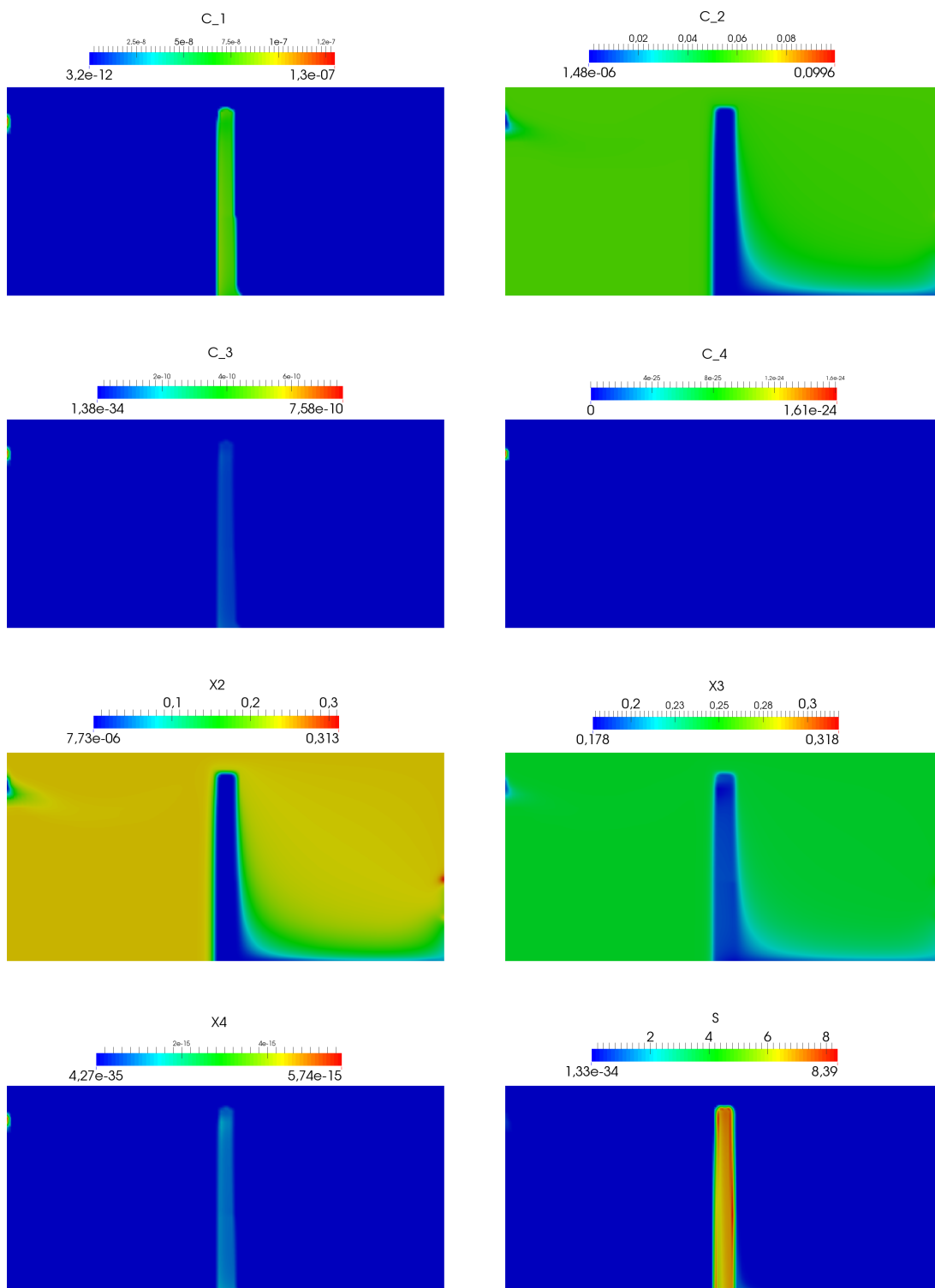


FIGURE A.38 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5000$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.



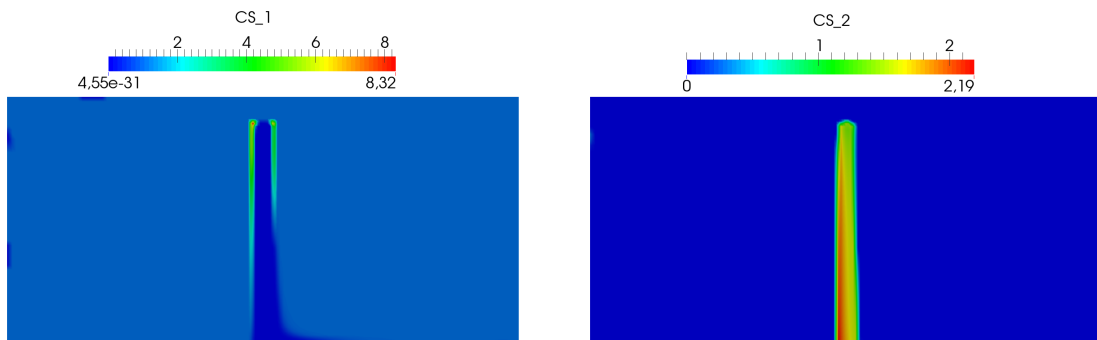
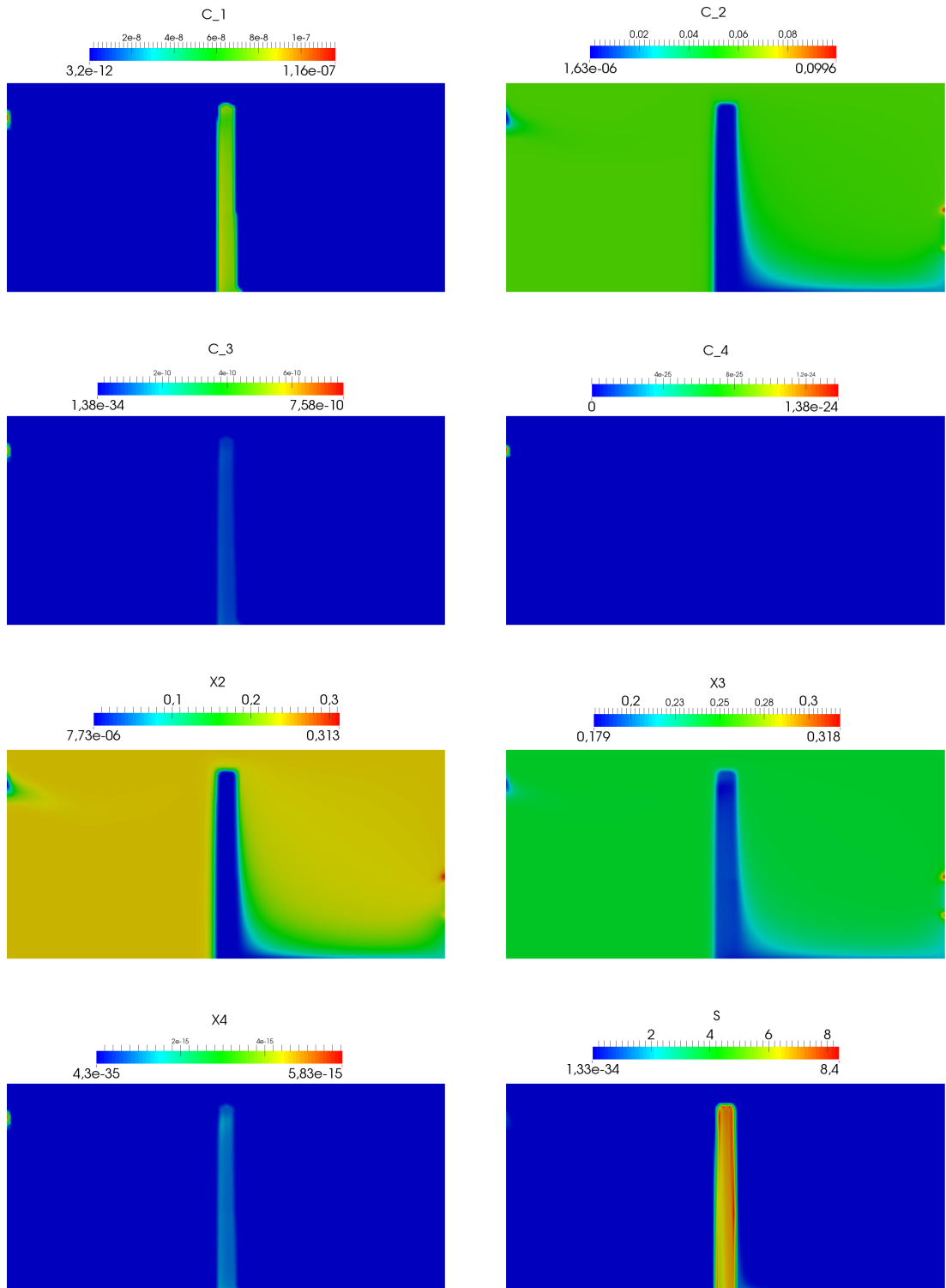


FIGURE A.39 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.



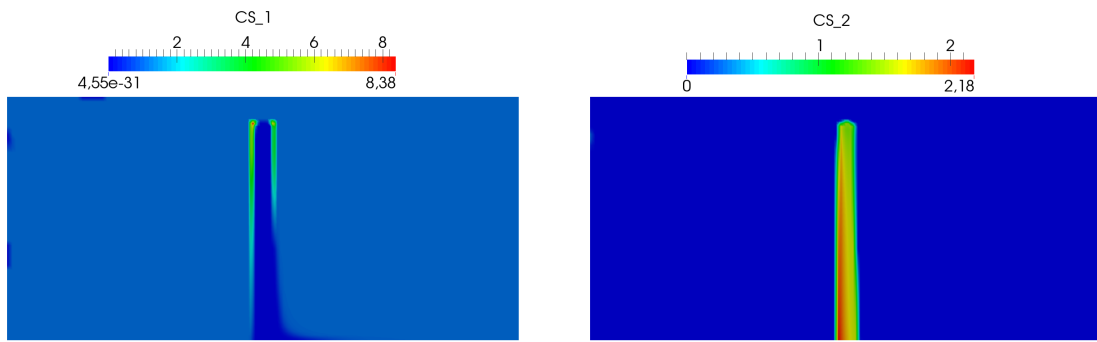
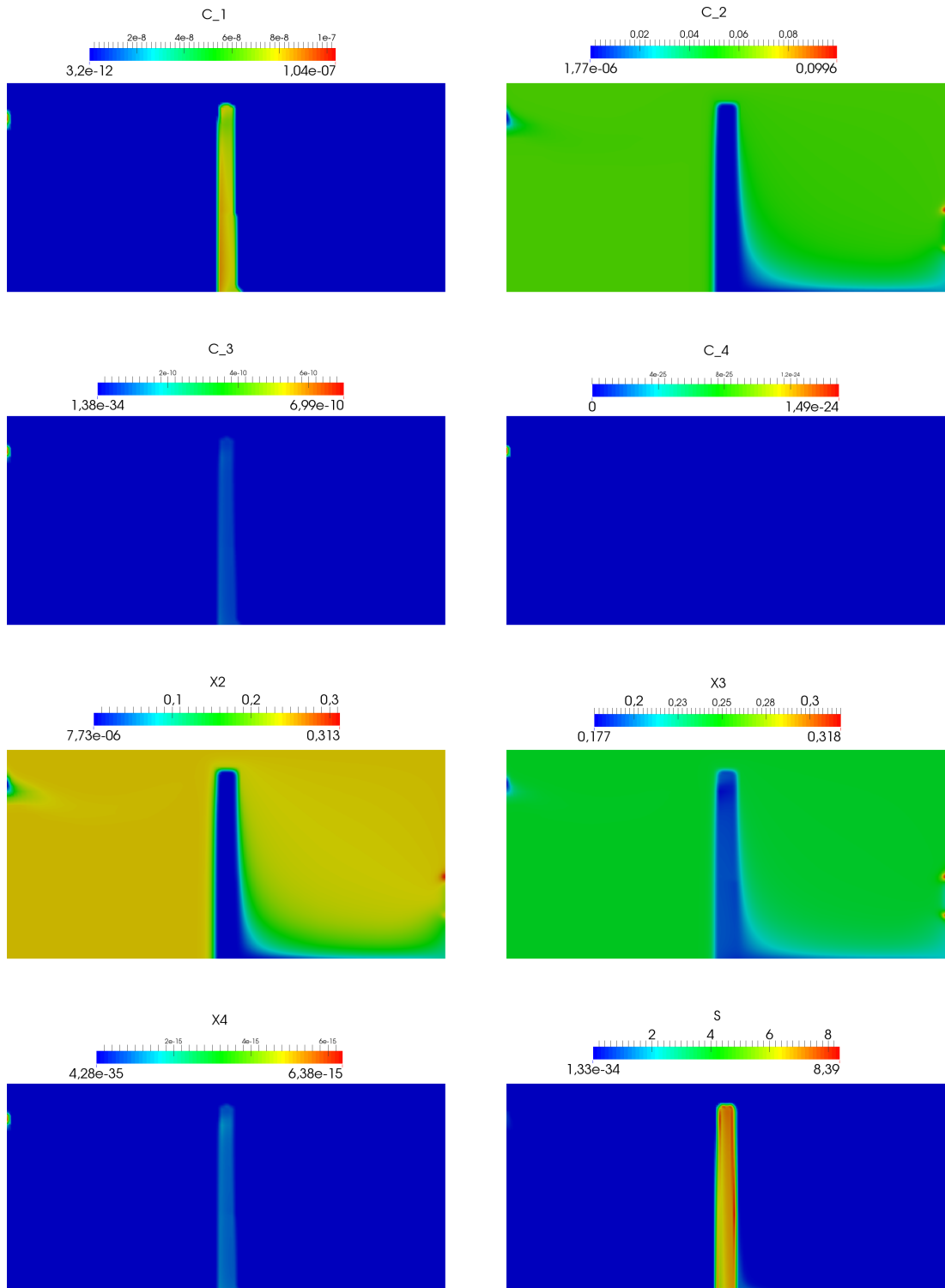


FIGURE A.40 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.



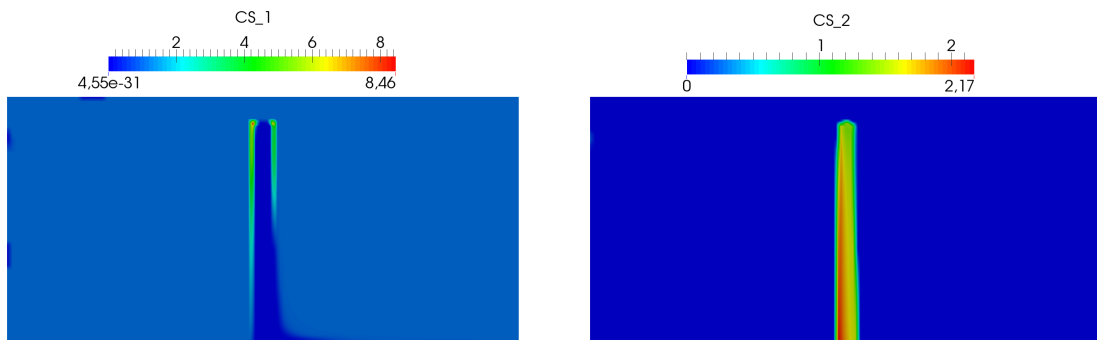
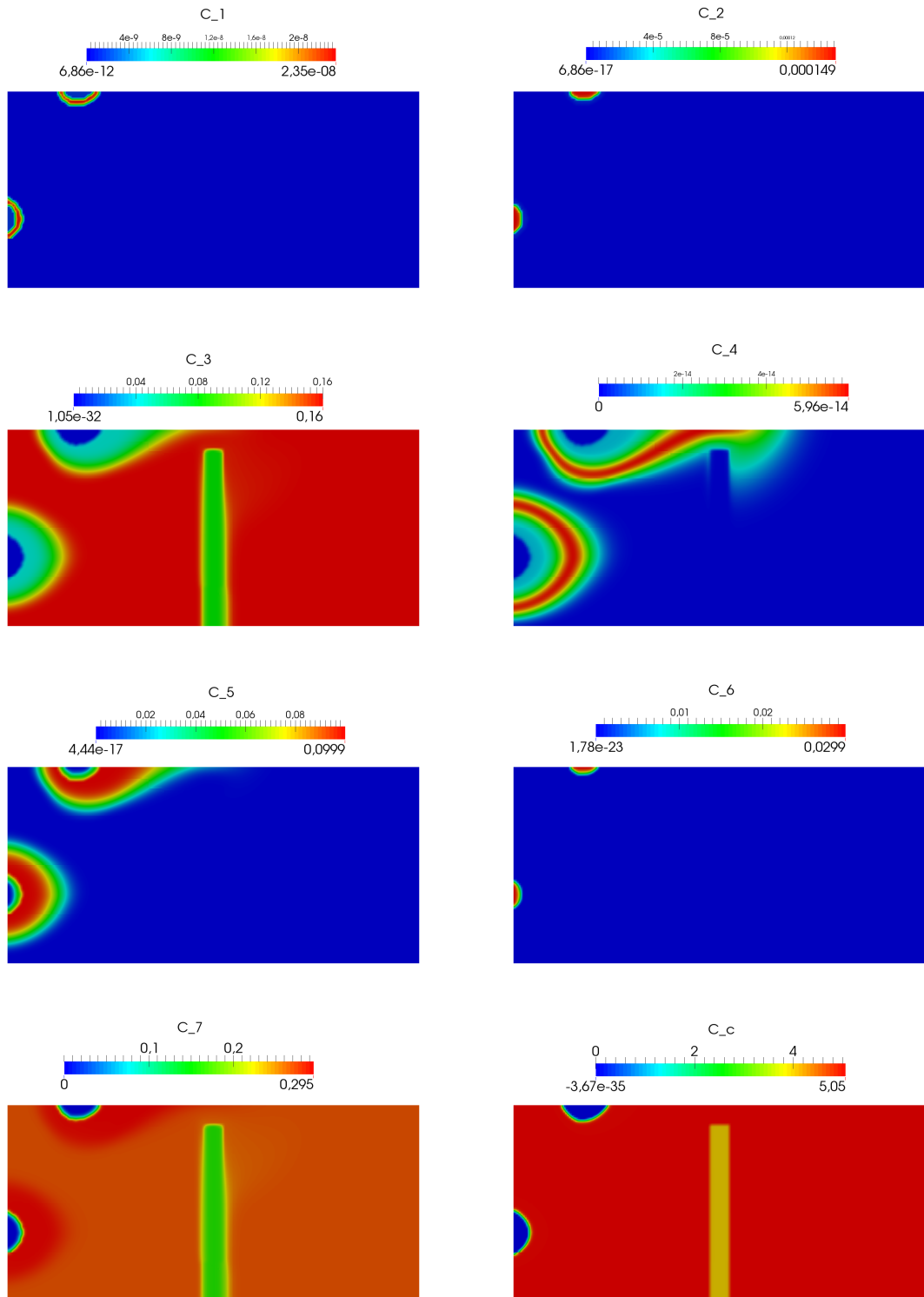


FIGURE A.41 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Easy" advectif 2D.

A.8 Cas "Medium" 2D advectif



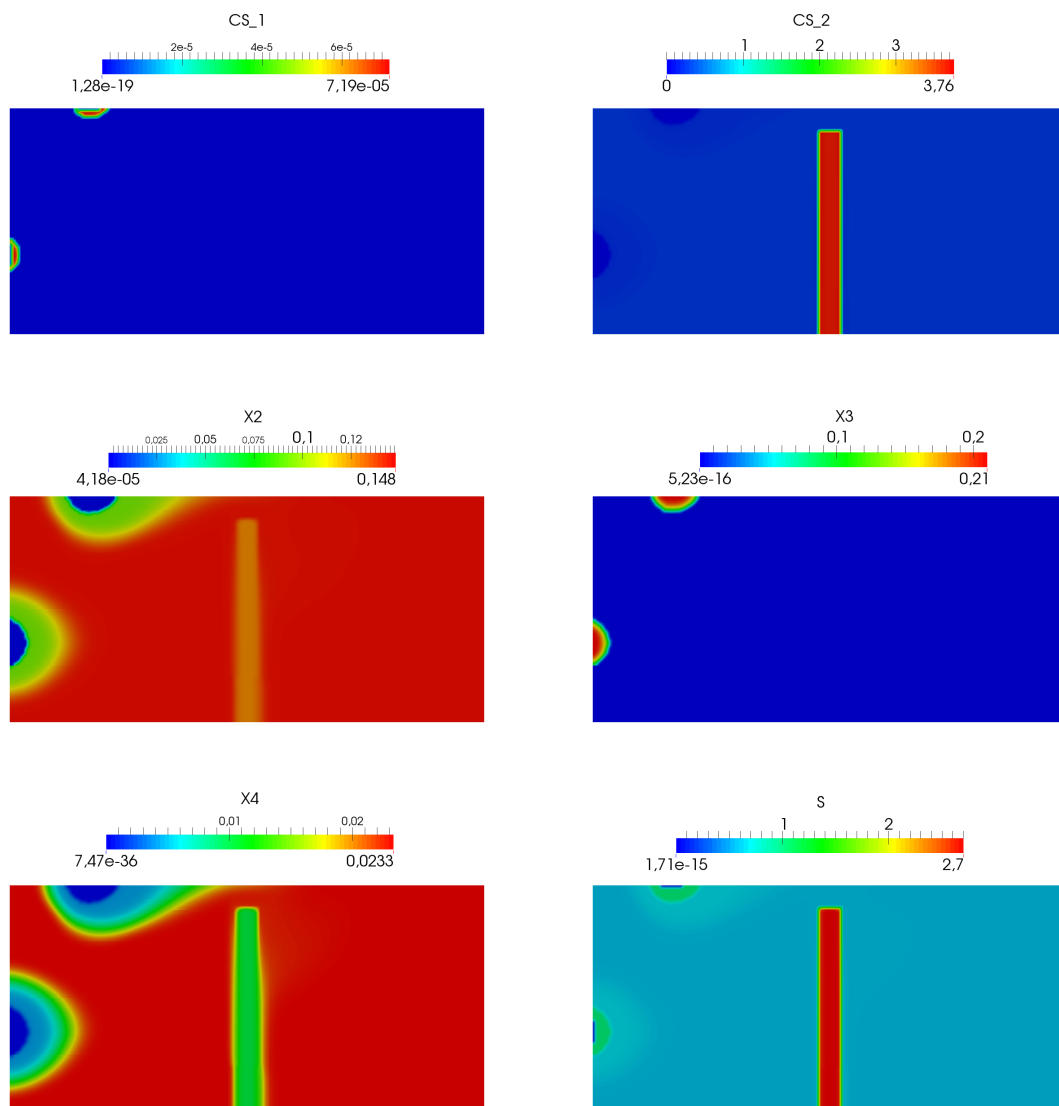
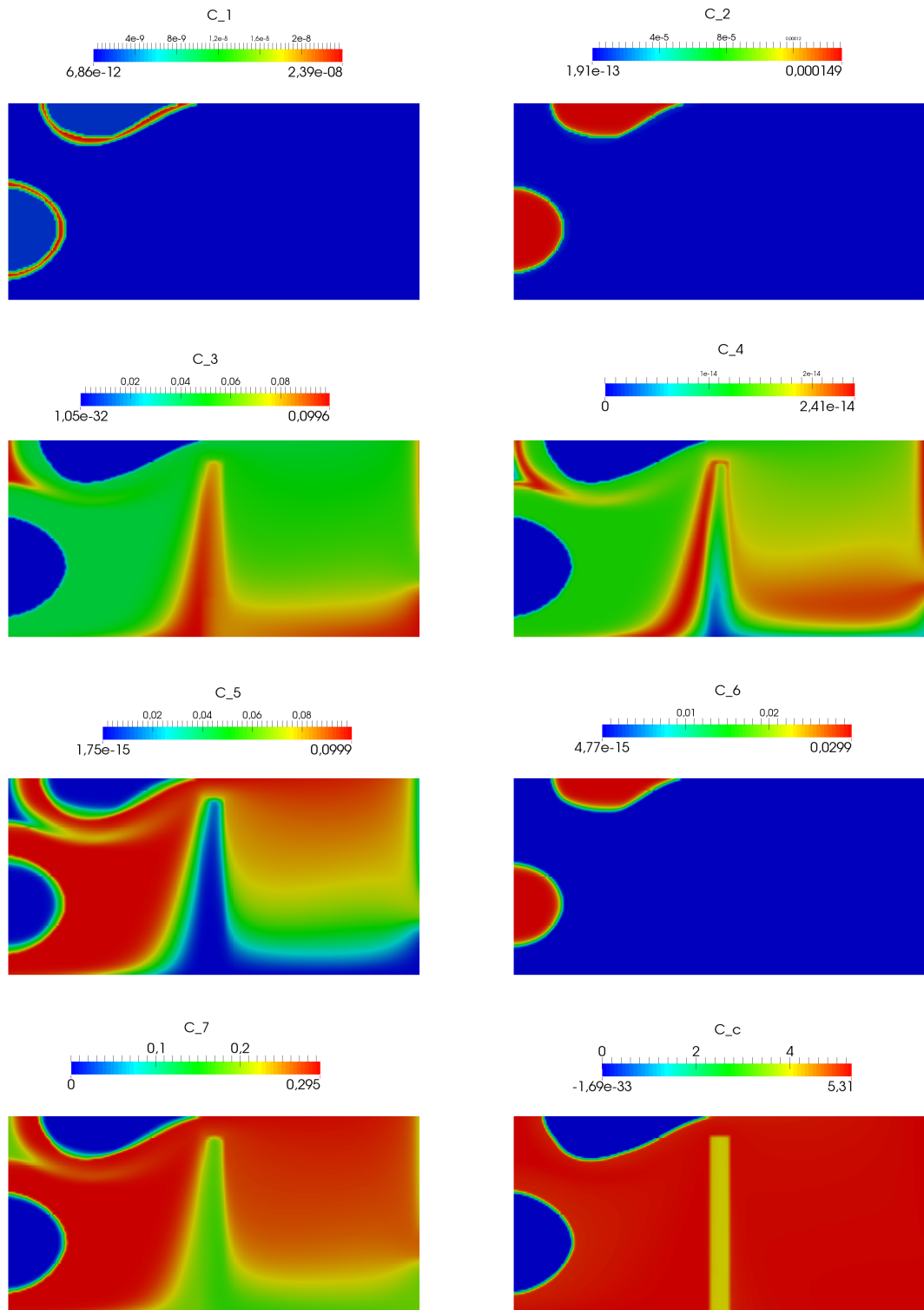


FIGURE A.42 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.



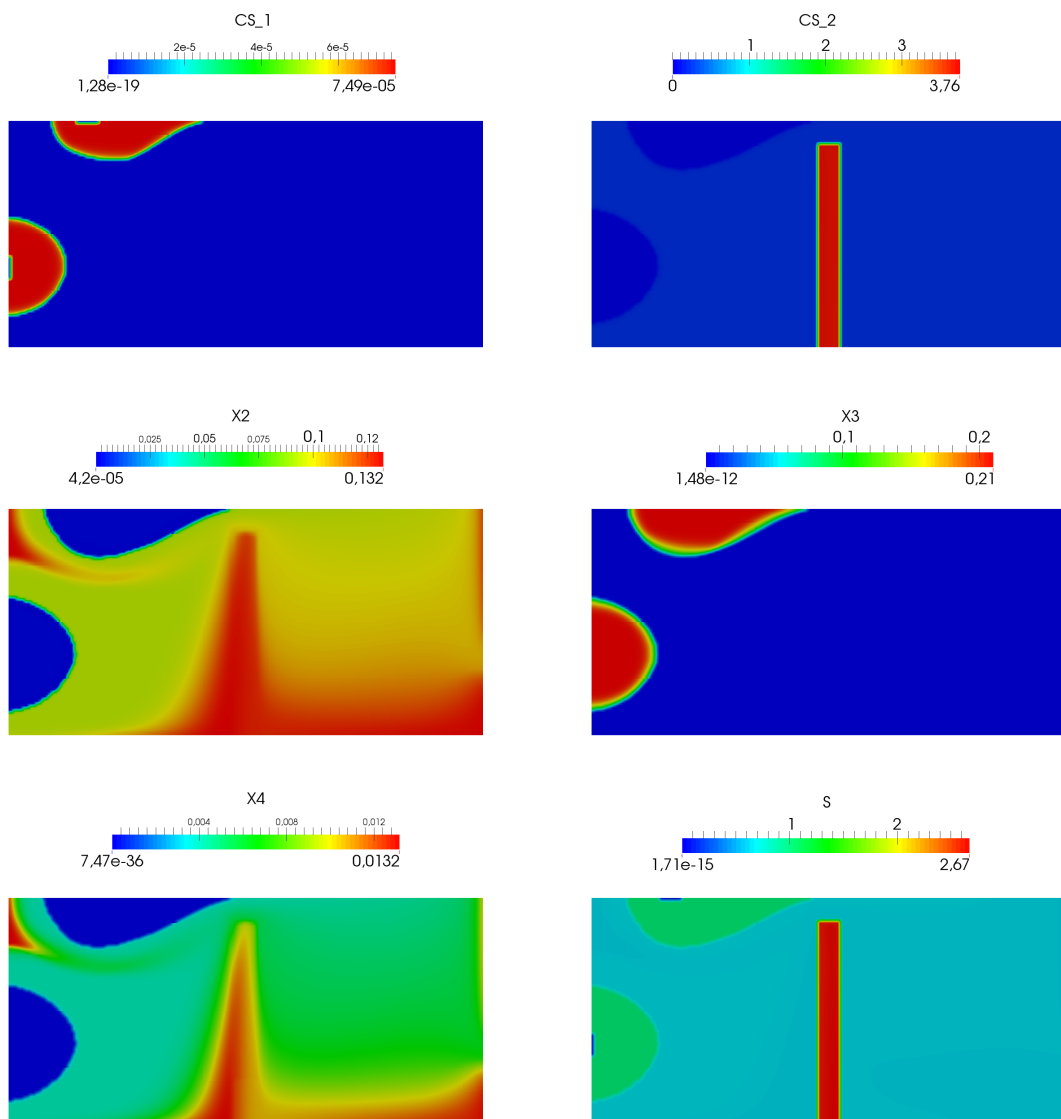
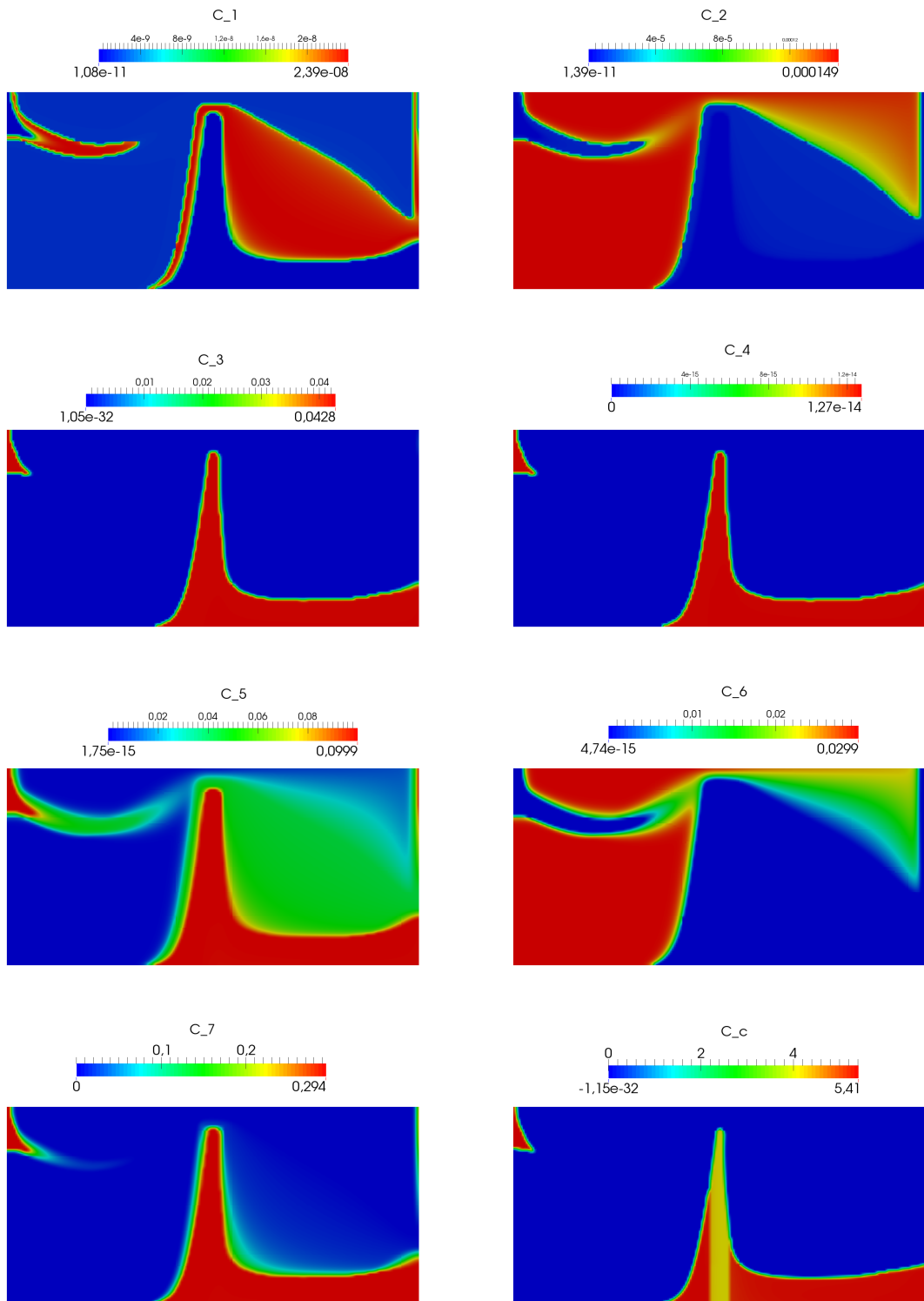


FIGURE A.43 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.



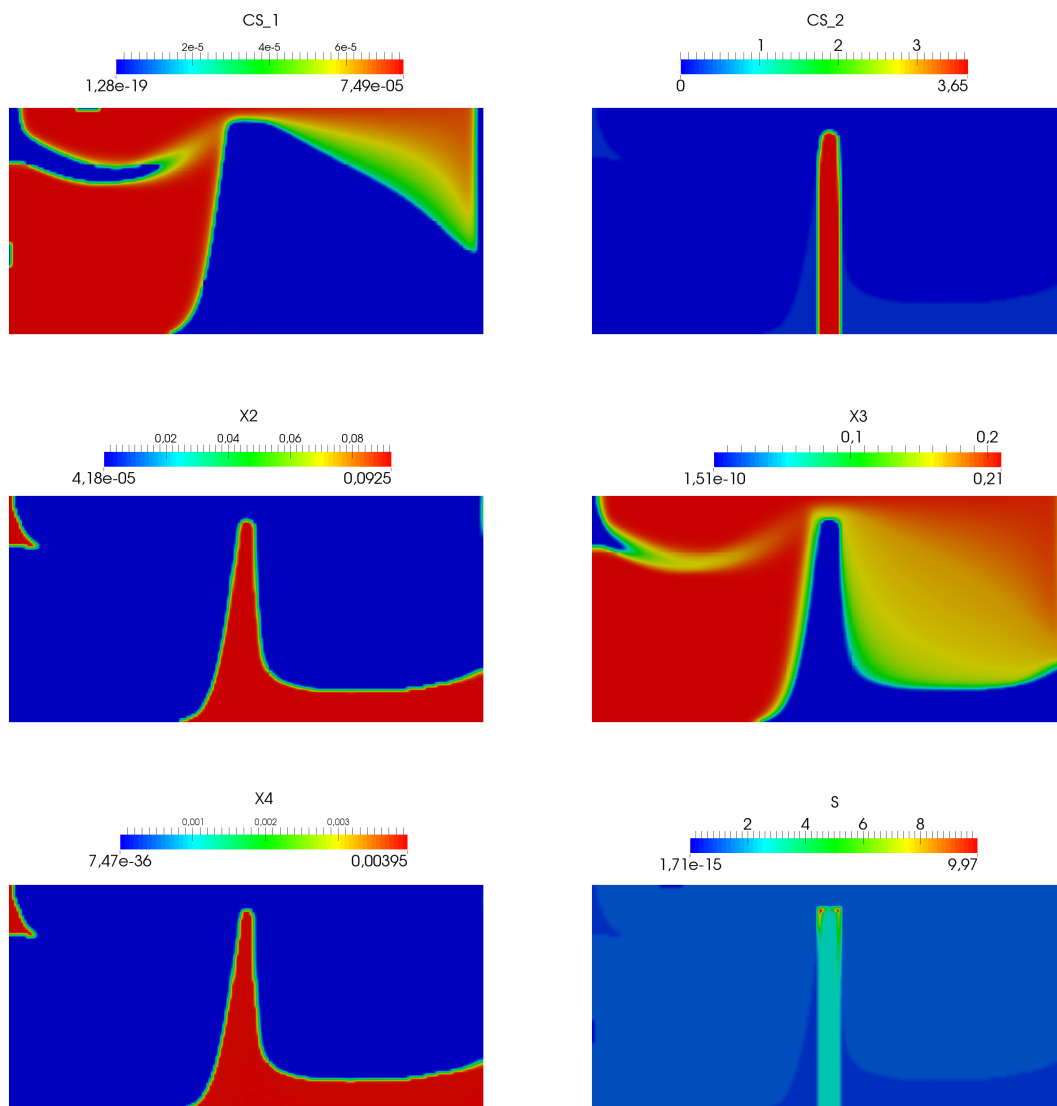
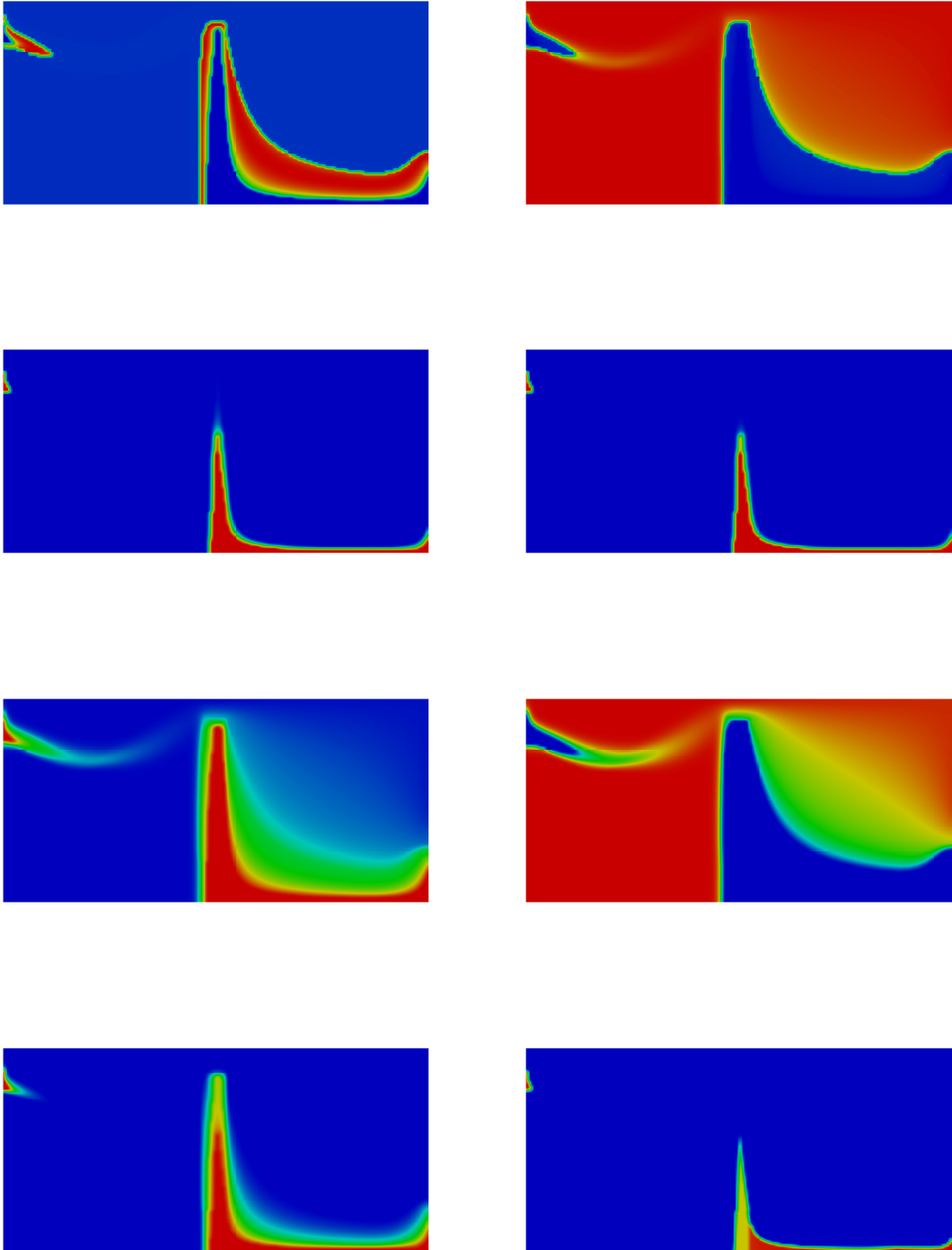


FIGURE A.44 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 1000$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.



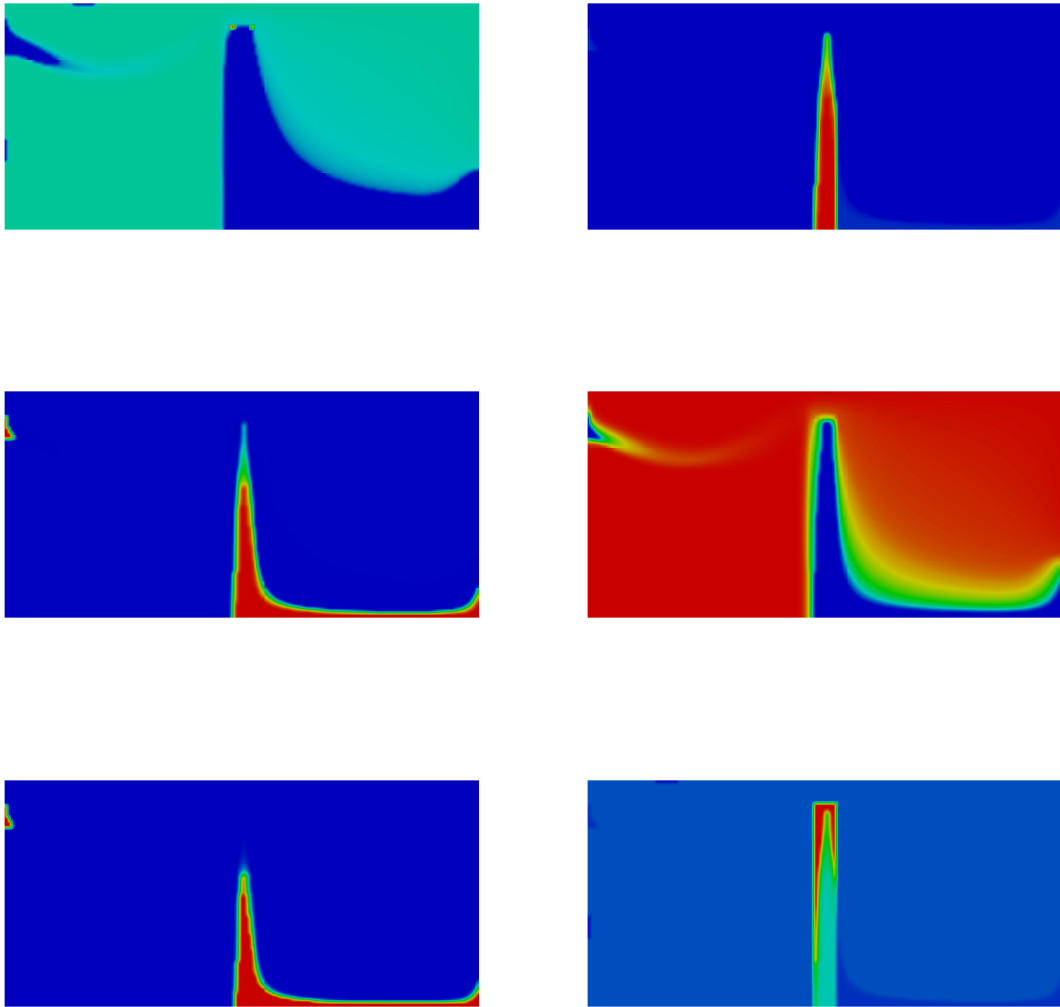
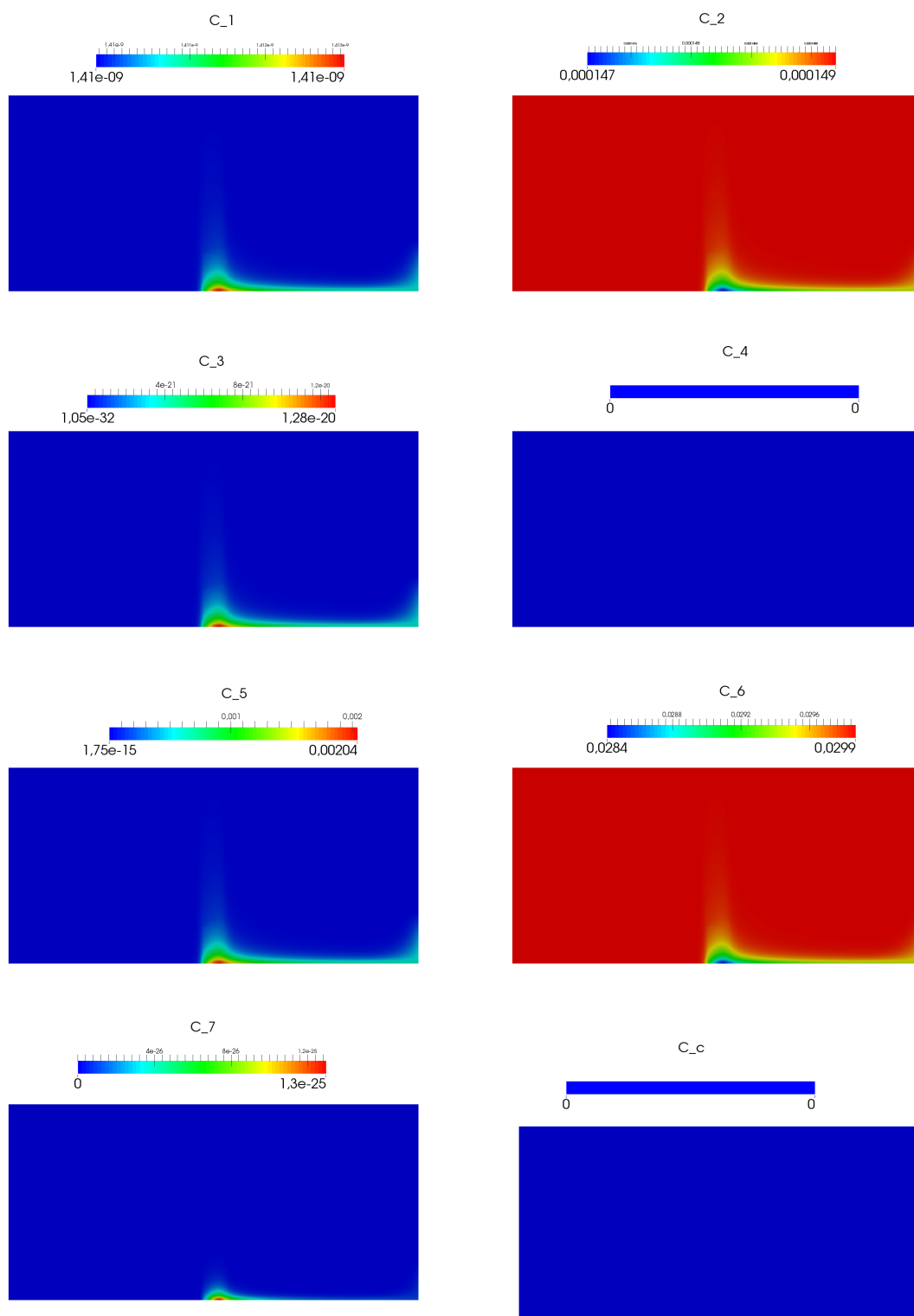


FIGURE A.45 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 2000$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.



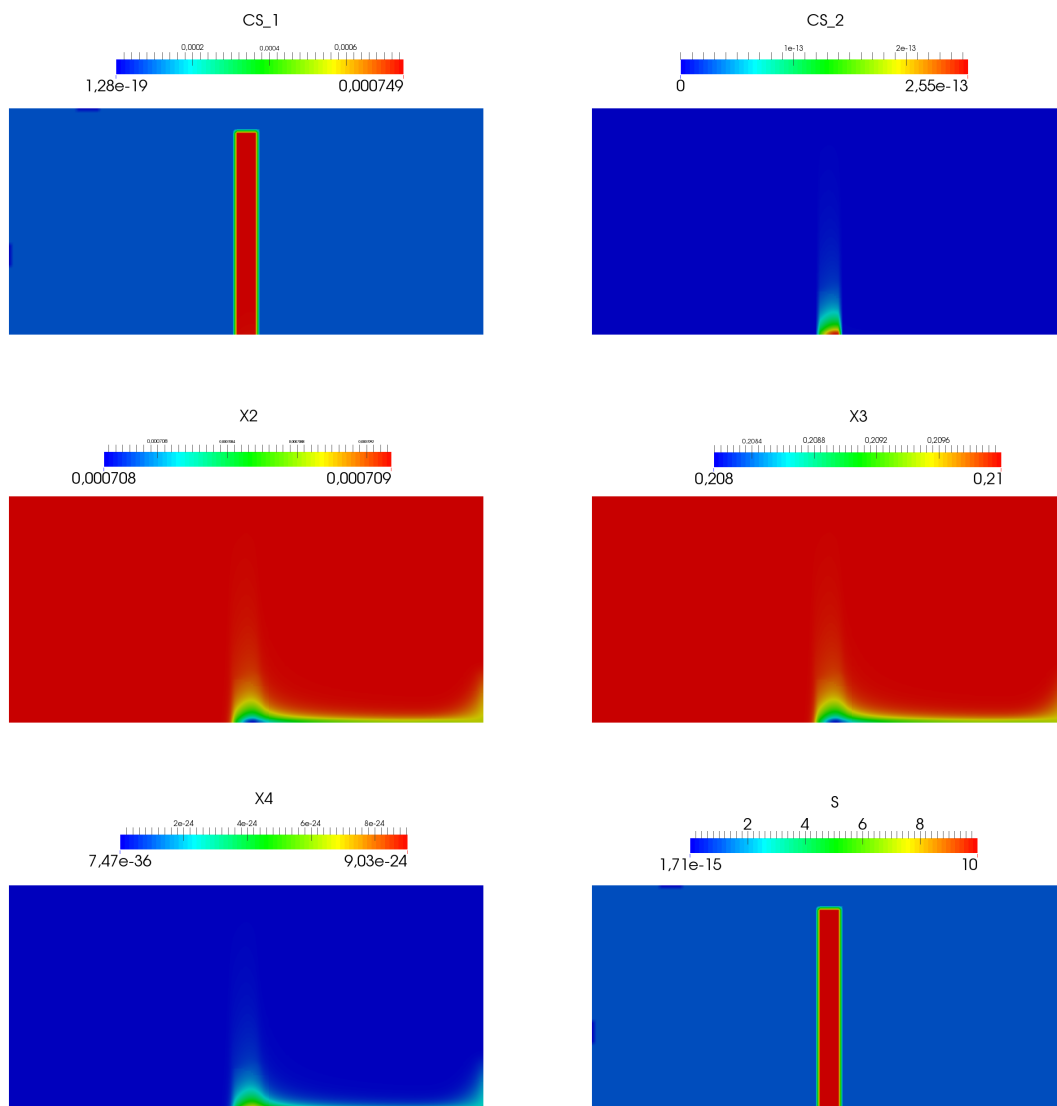
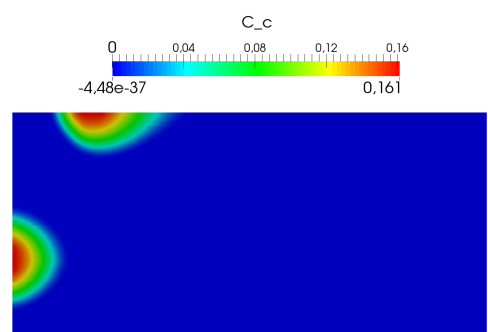
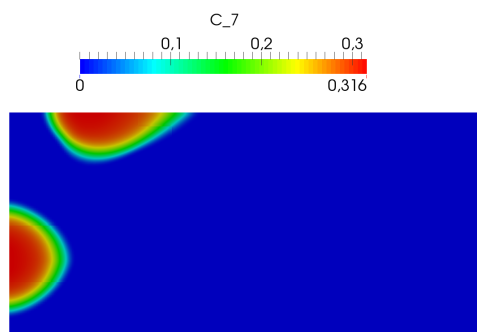
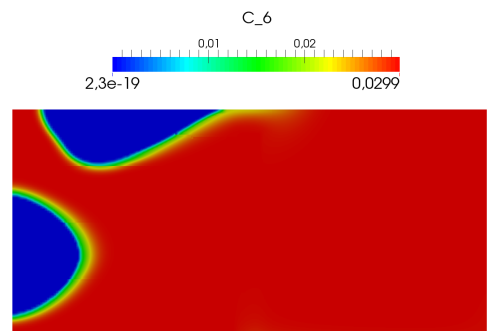
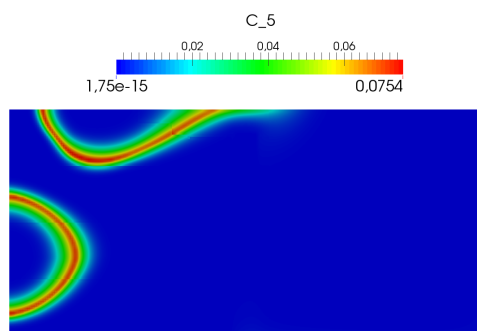
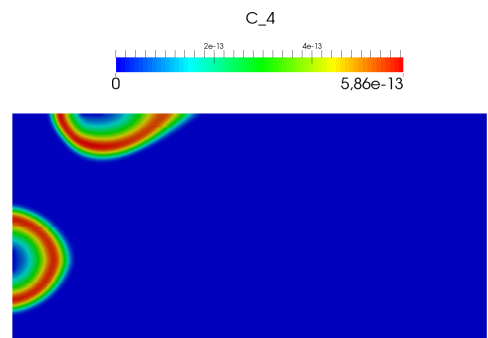
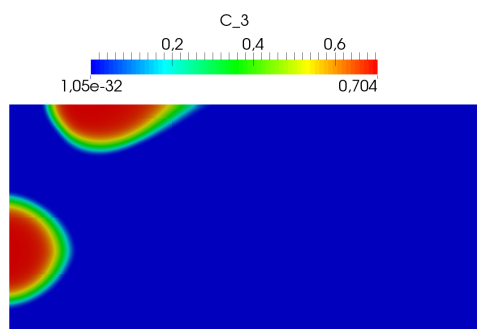
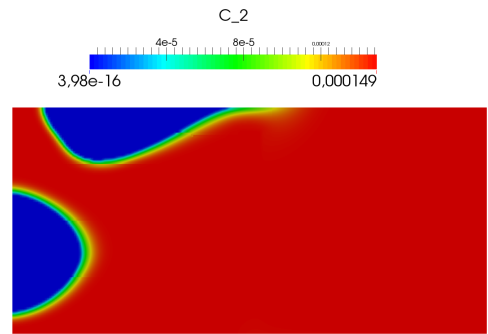
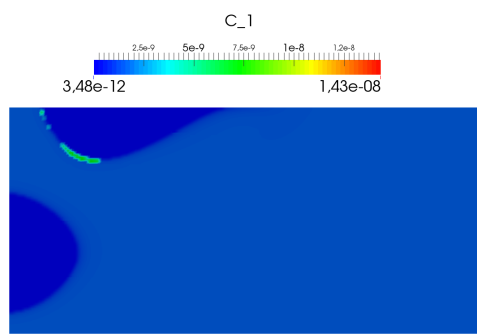


FIGURE A.46 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5000$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.



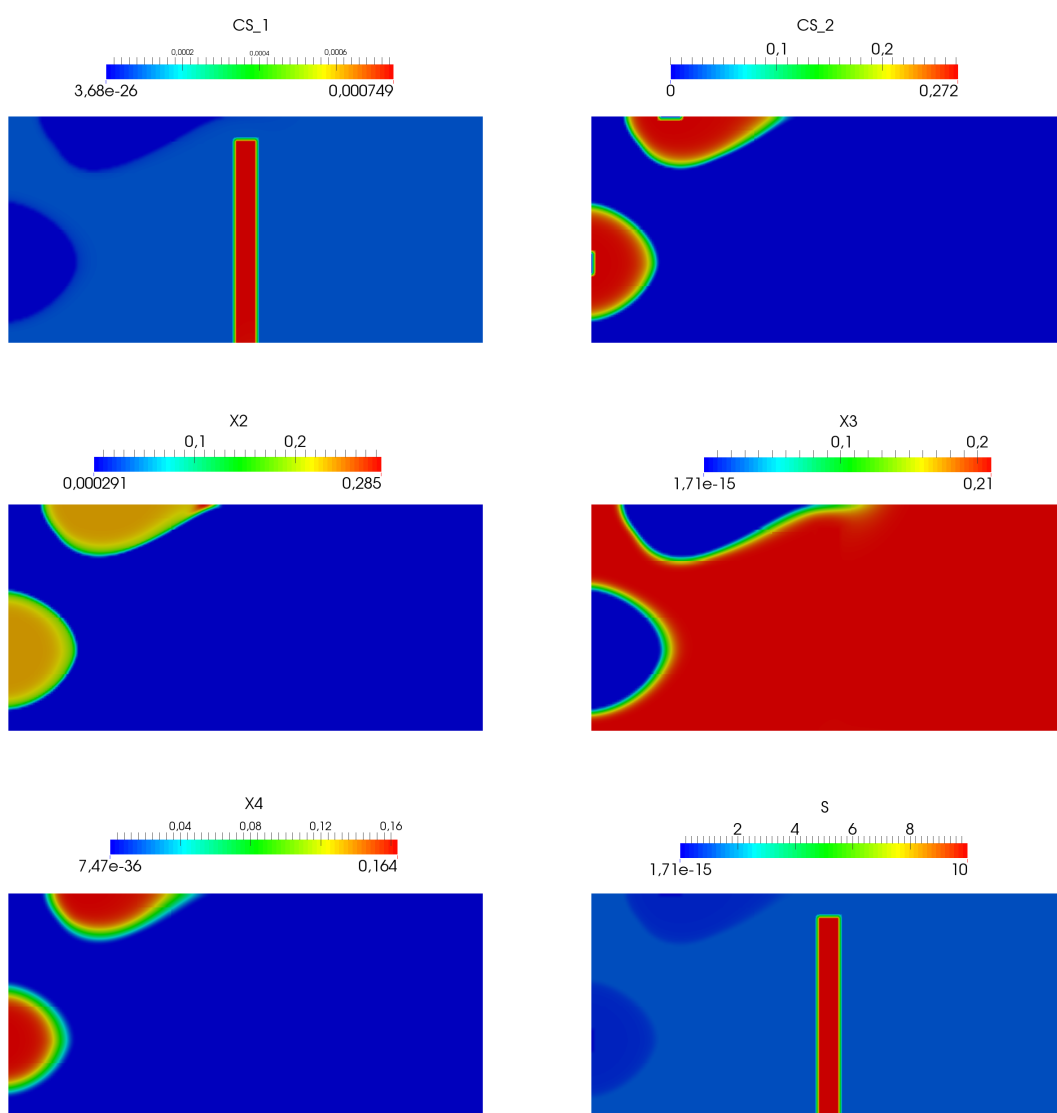
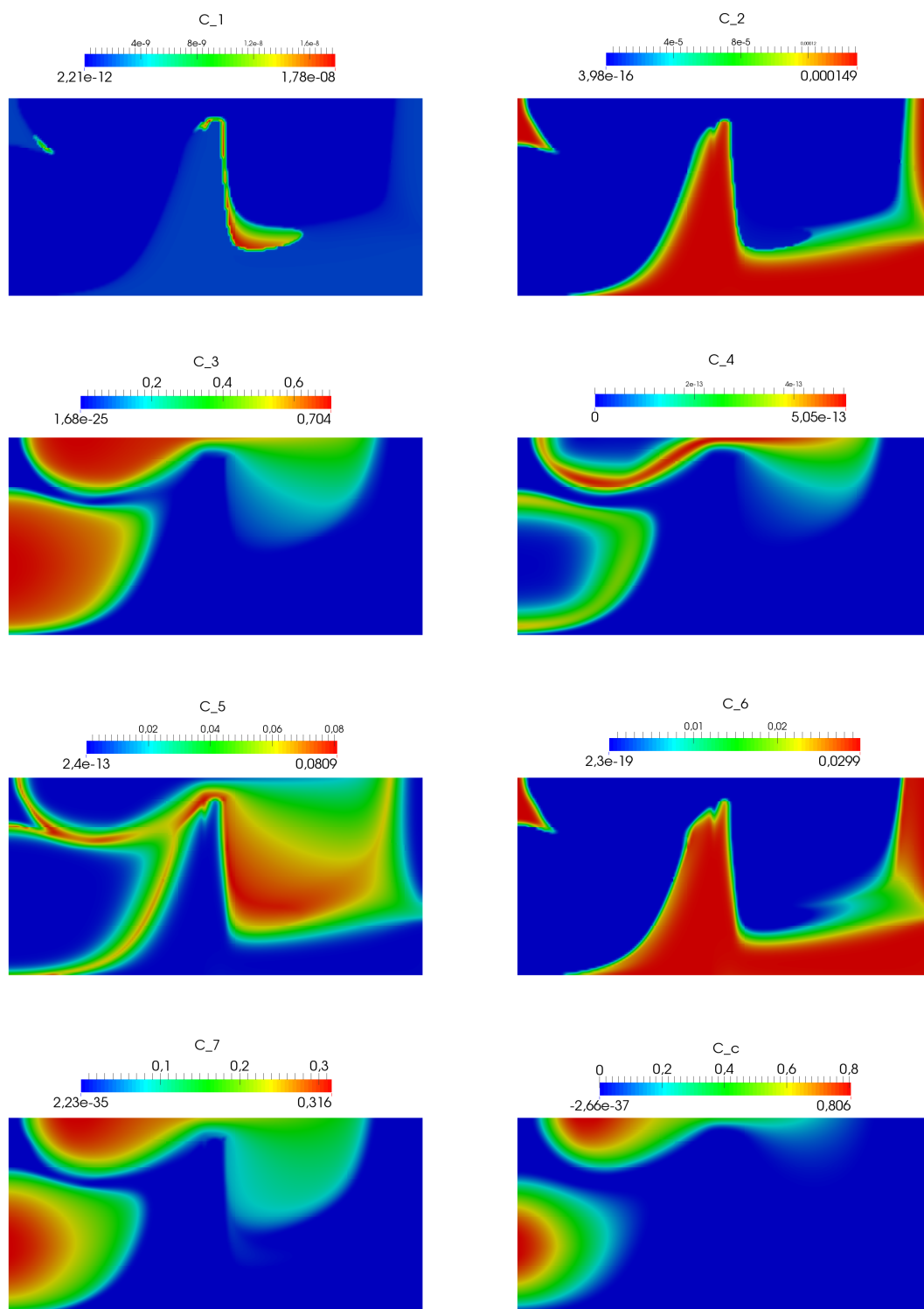


FIGURE A.47 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5010$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.



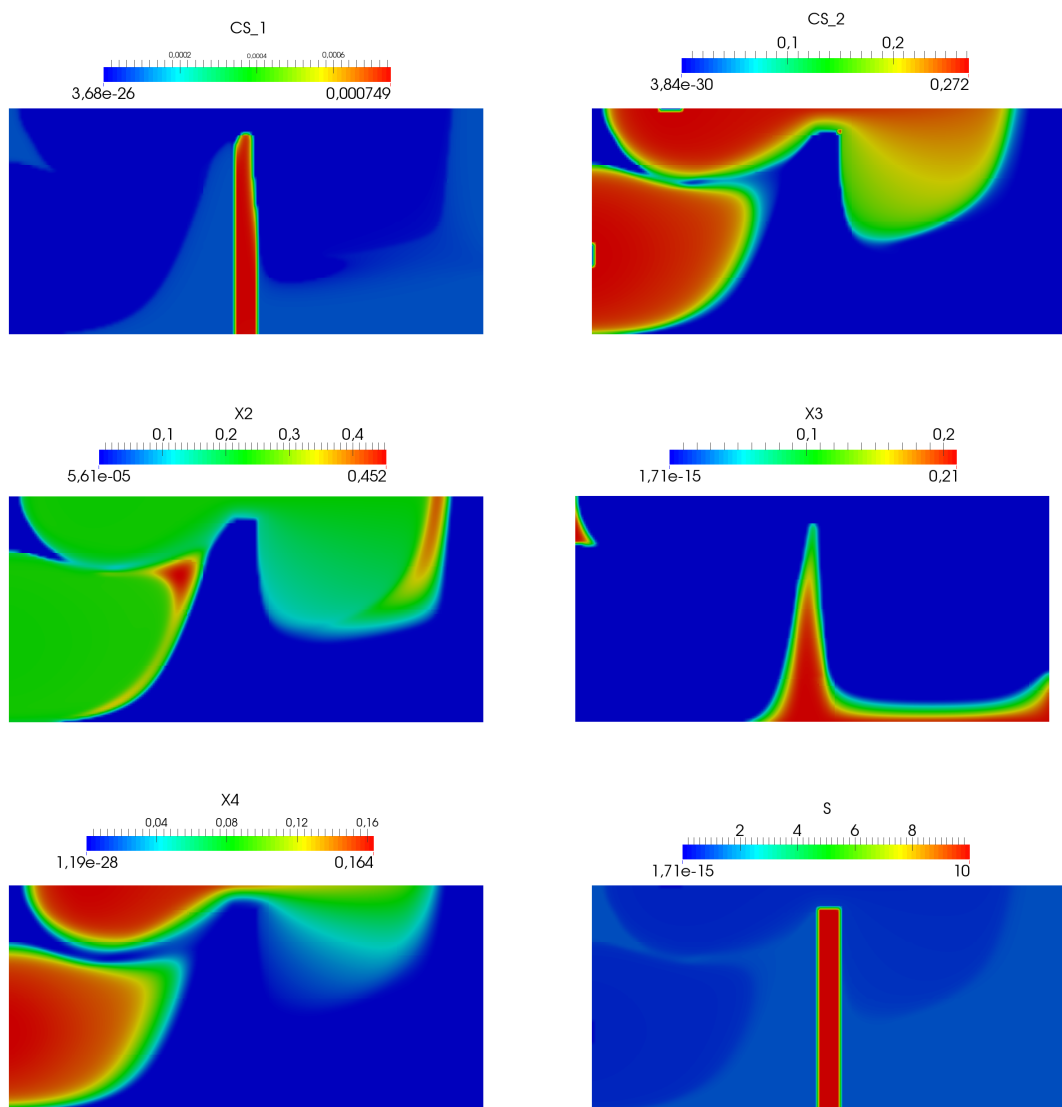
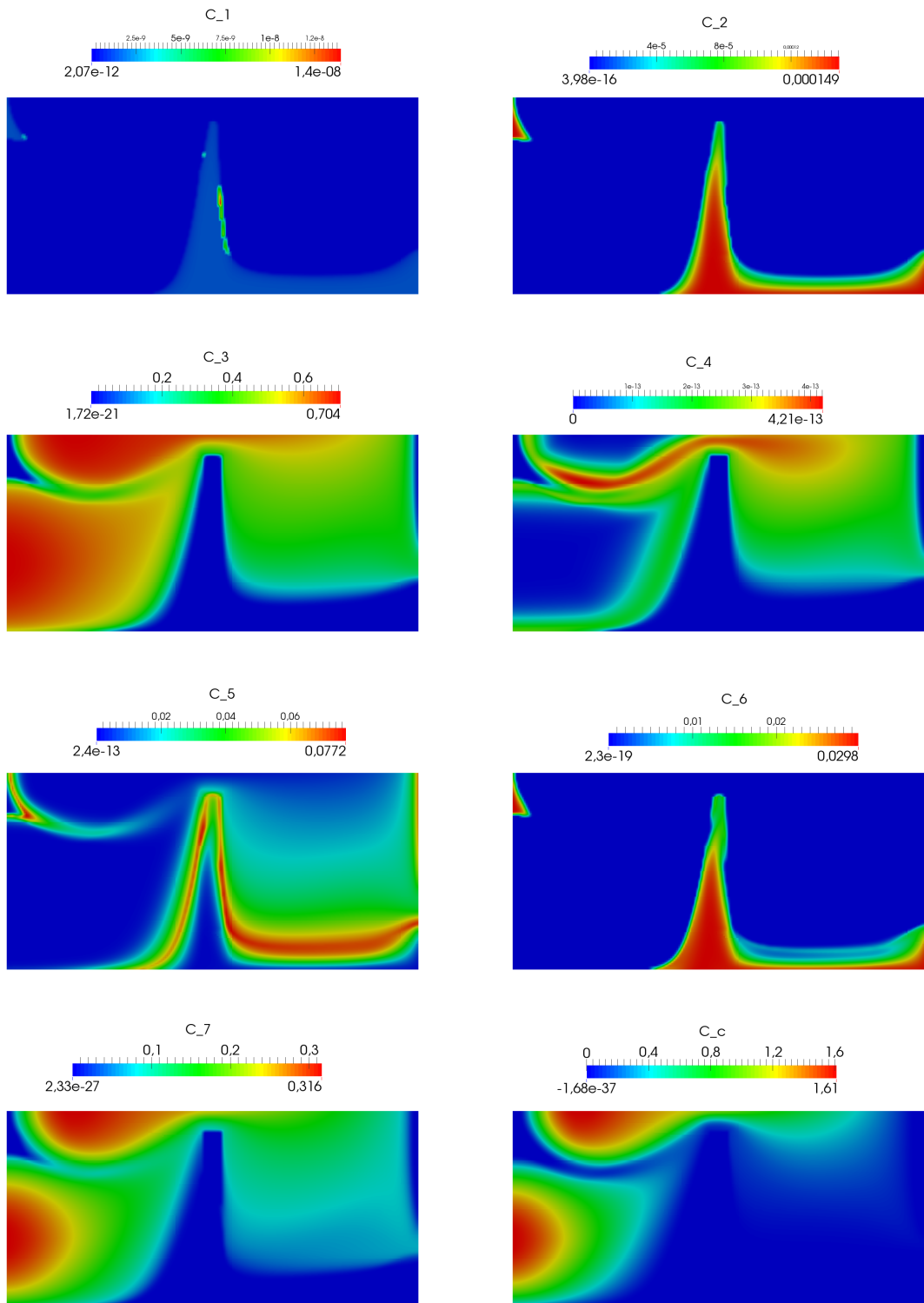


FIGURE A.48 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5050$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.



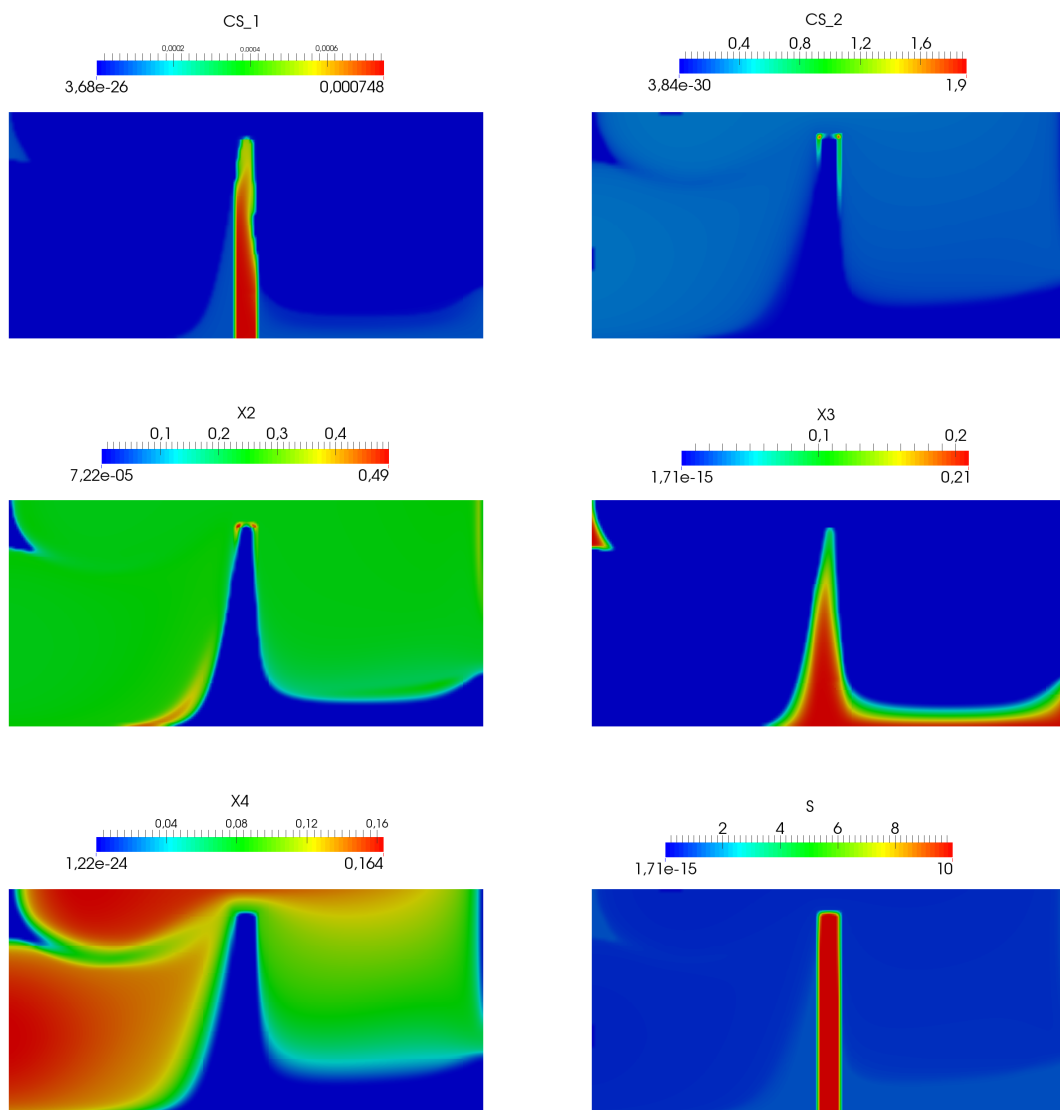
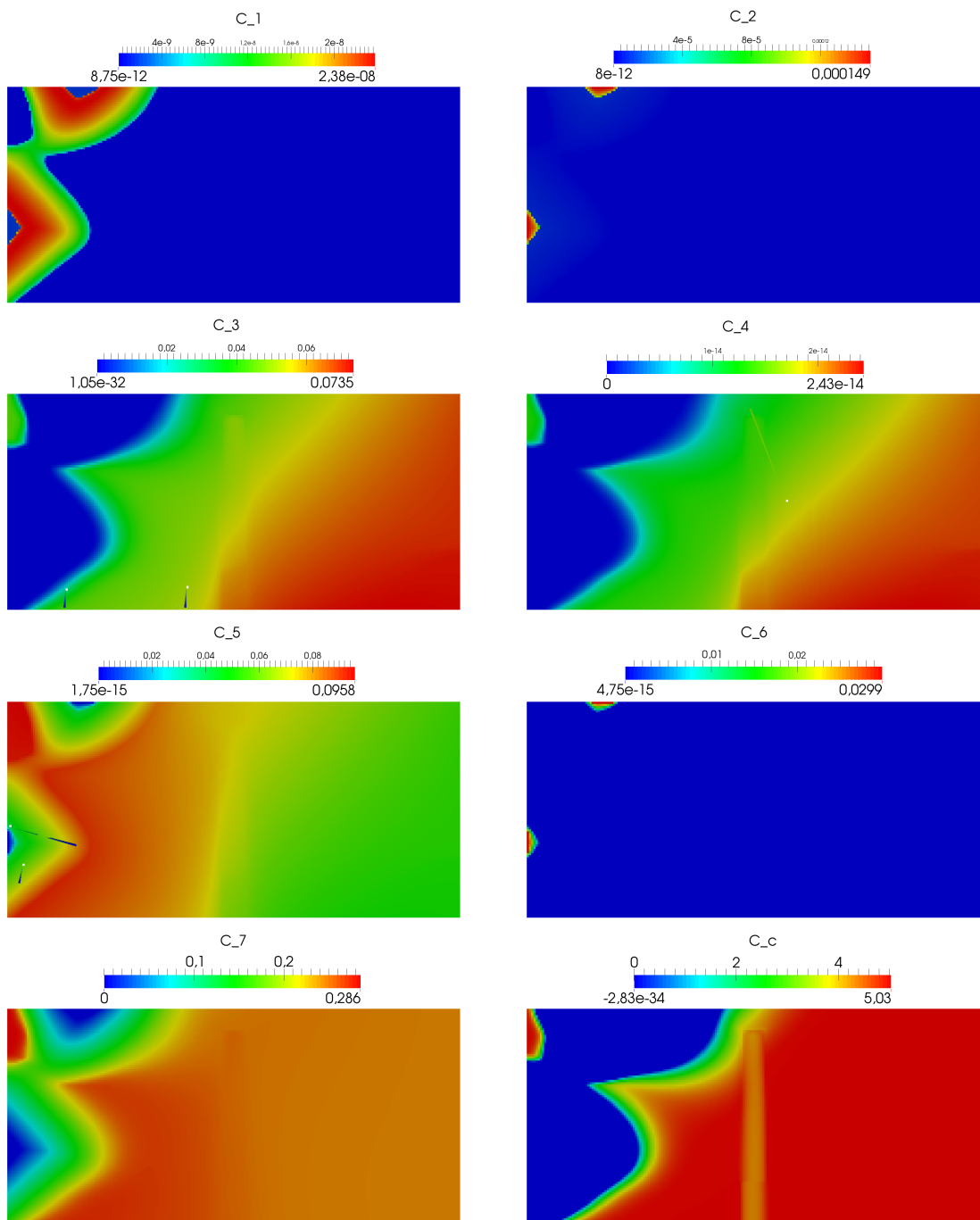


FIGURE A.49 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 5100$ s pour le cas "Medium" advectif 2D.

A.9 Cas "Medium" 2D diffusif



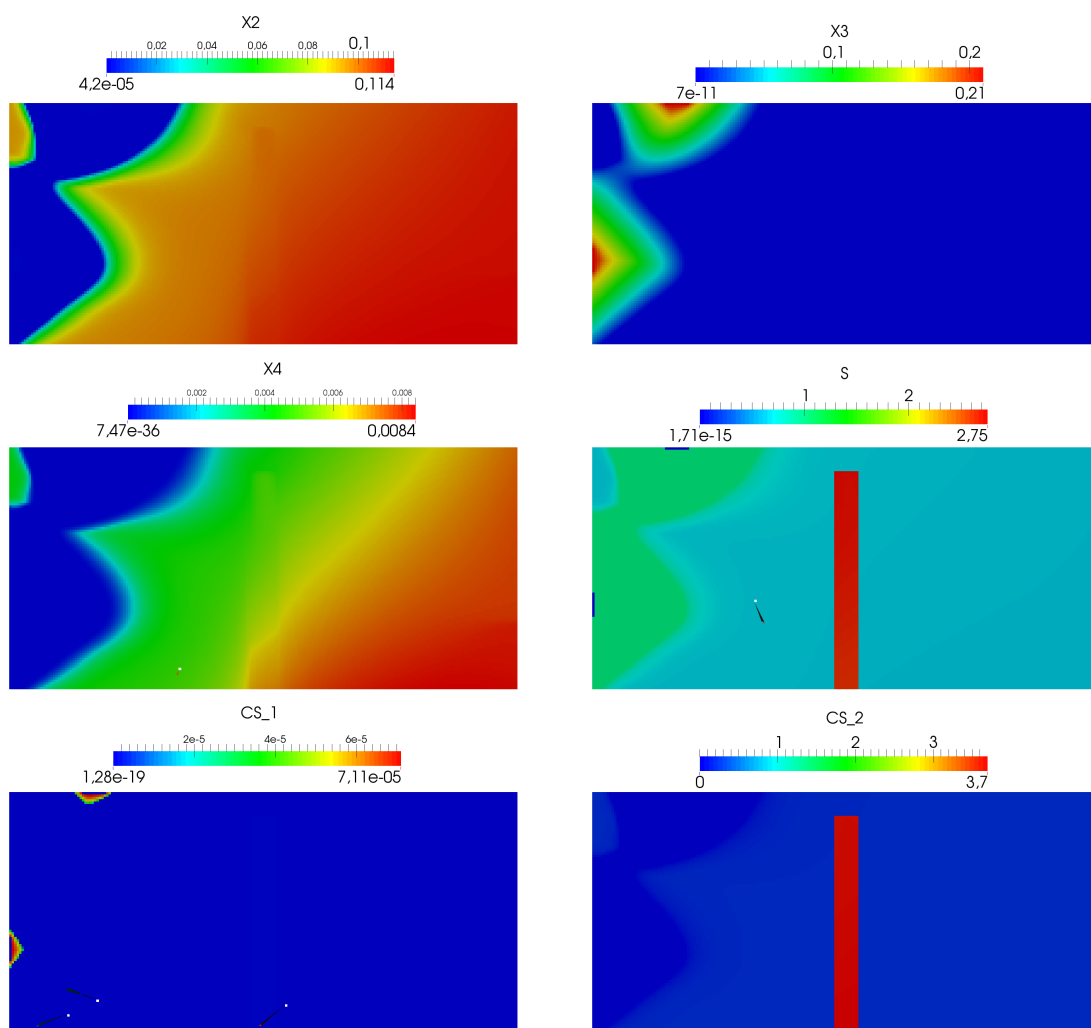
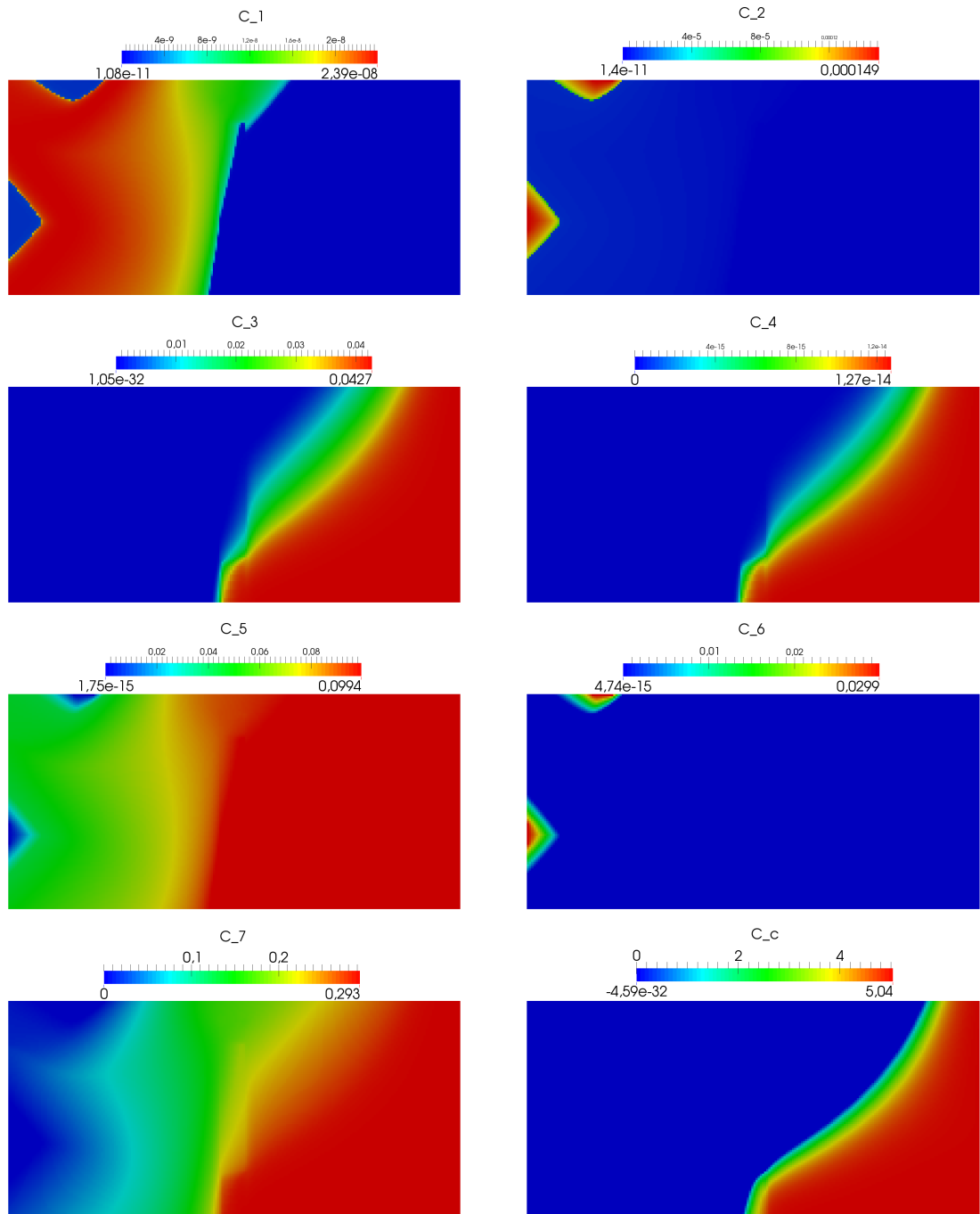


FIGURE A.50 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Medium" diffusif 2D.



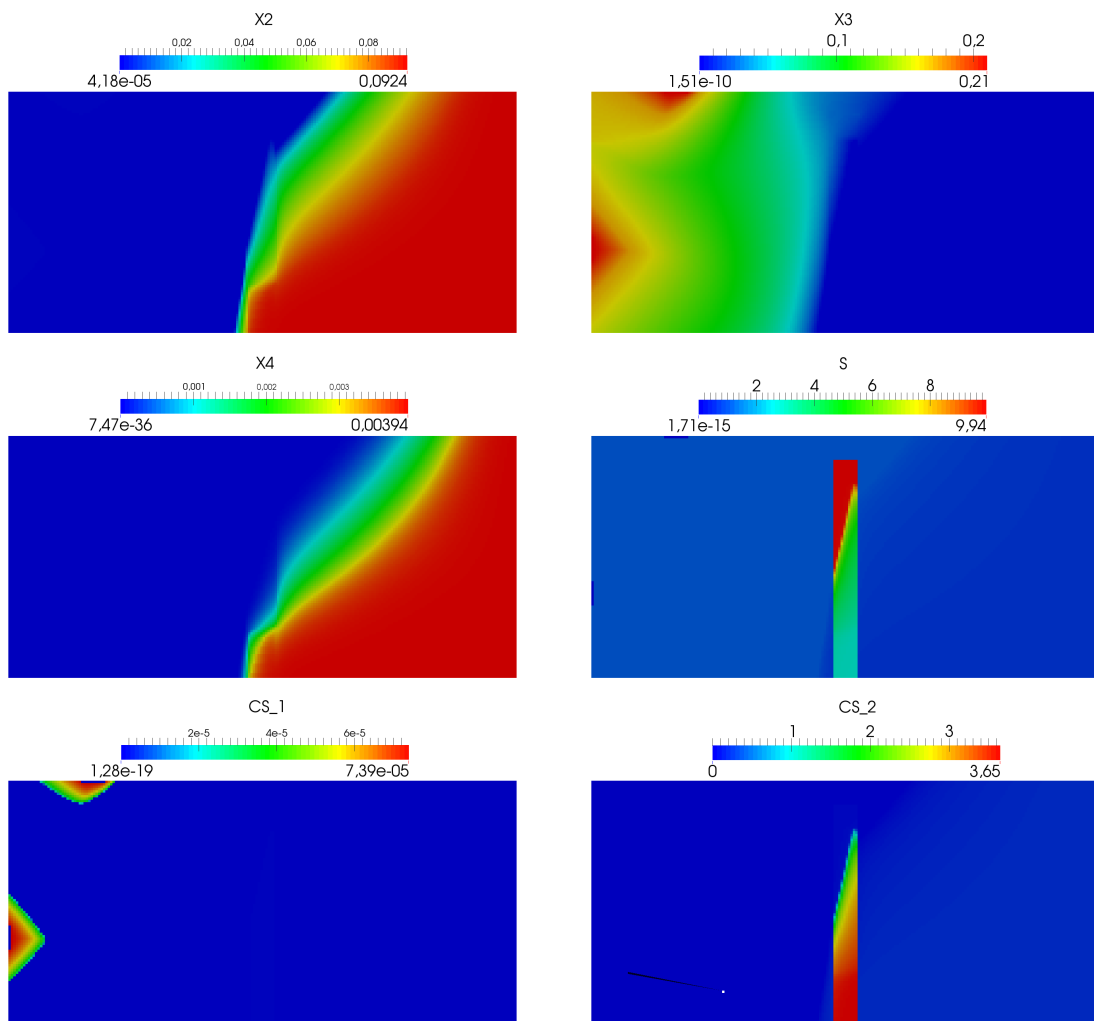
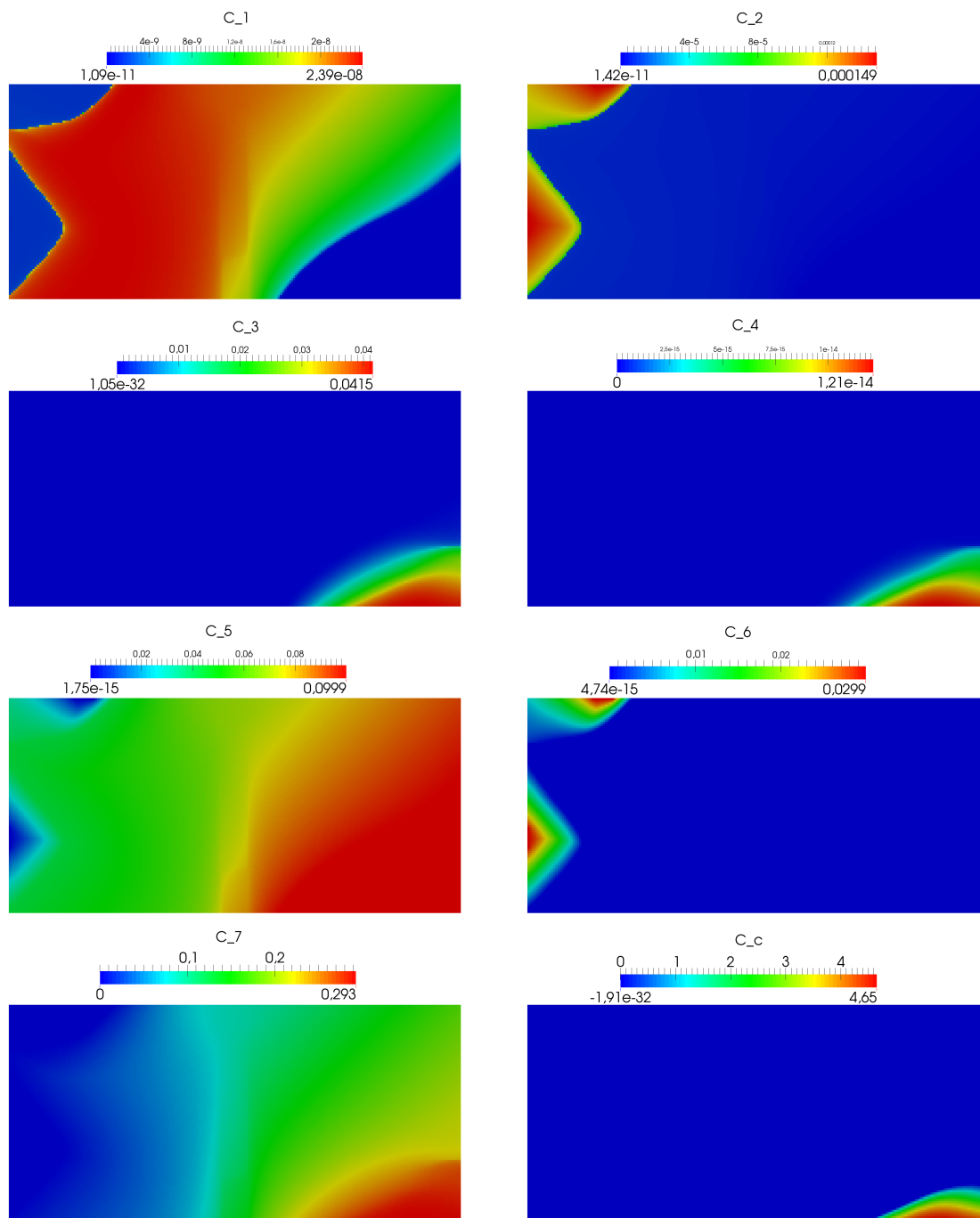


FIGURE A.51 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 50$ s pour le cas "Medium" diffusif 2D.



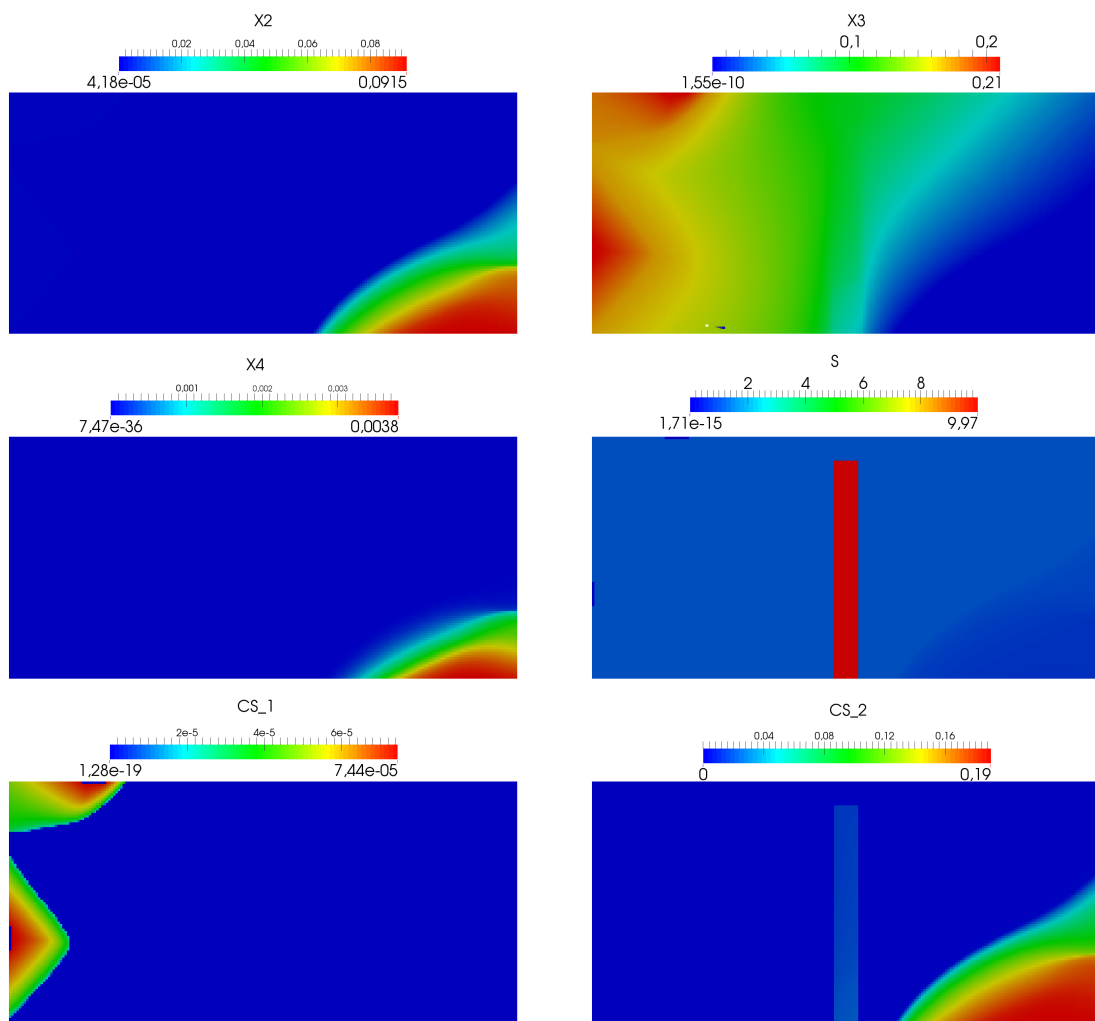
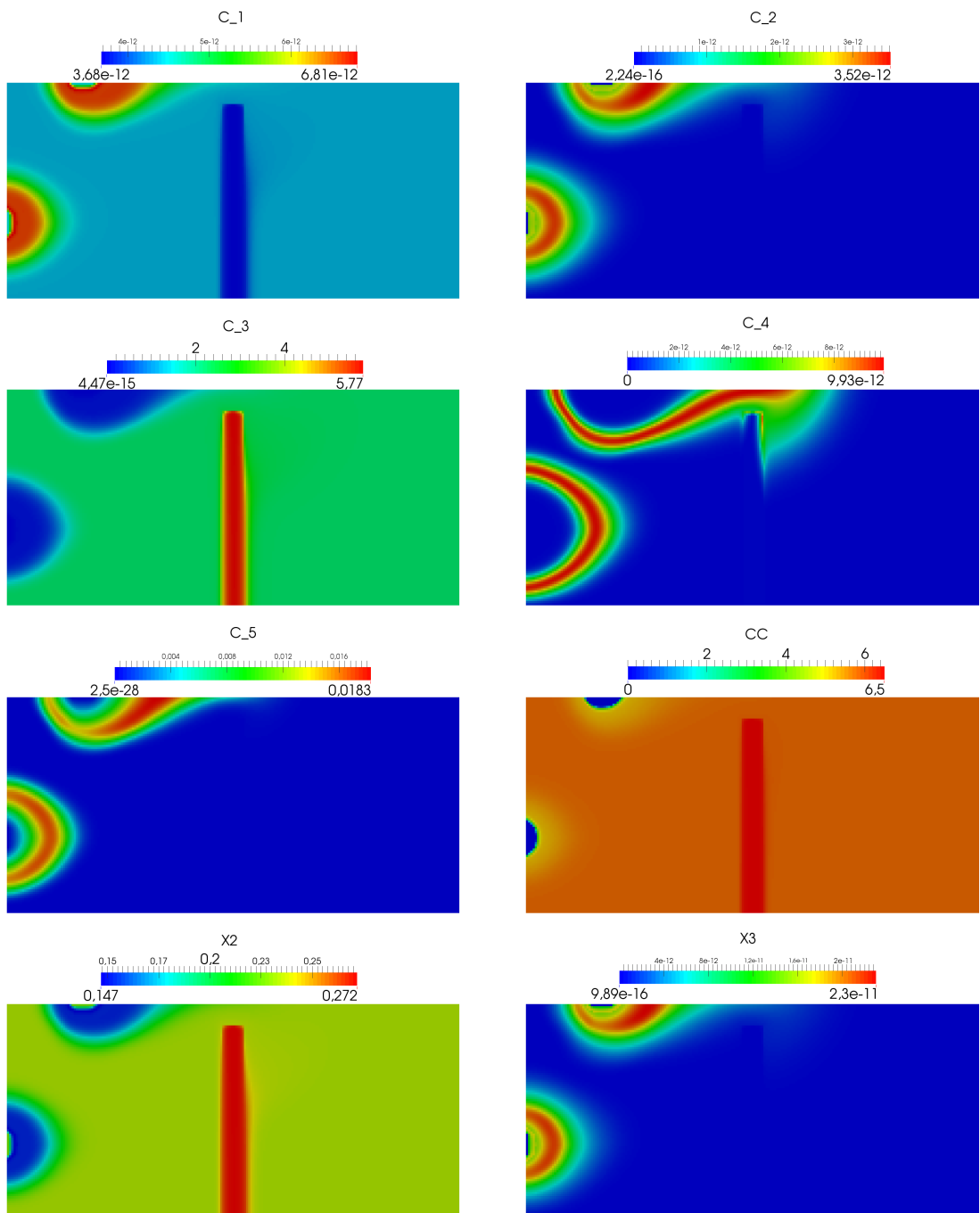


FIGURE A.52 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 100$ s pour le cas "Medium" diffusif 2D.

A.10 Cas "Hard" Advectif 2D



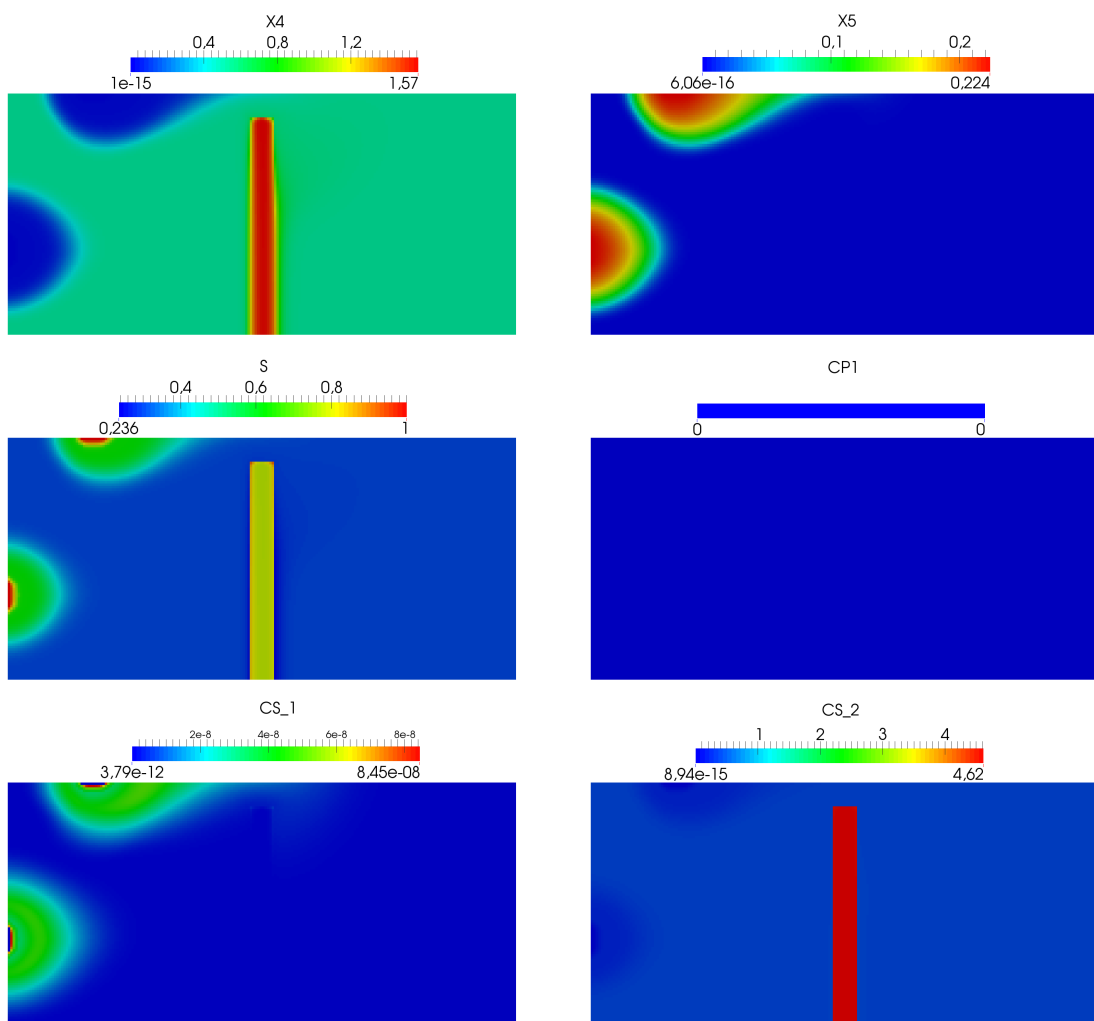
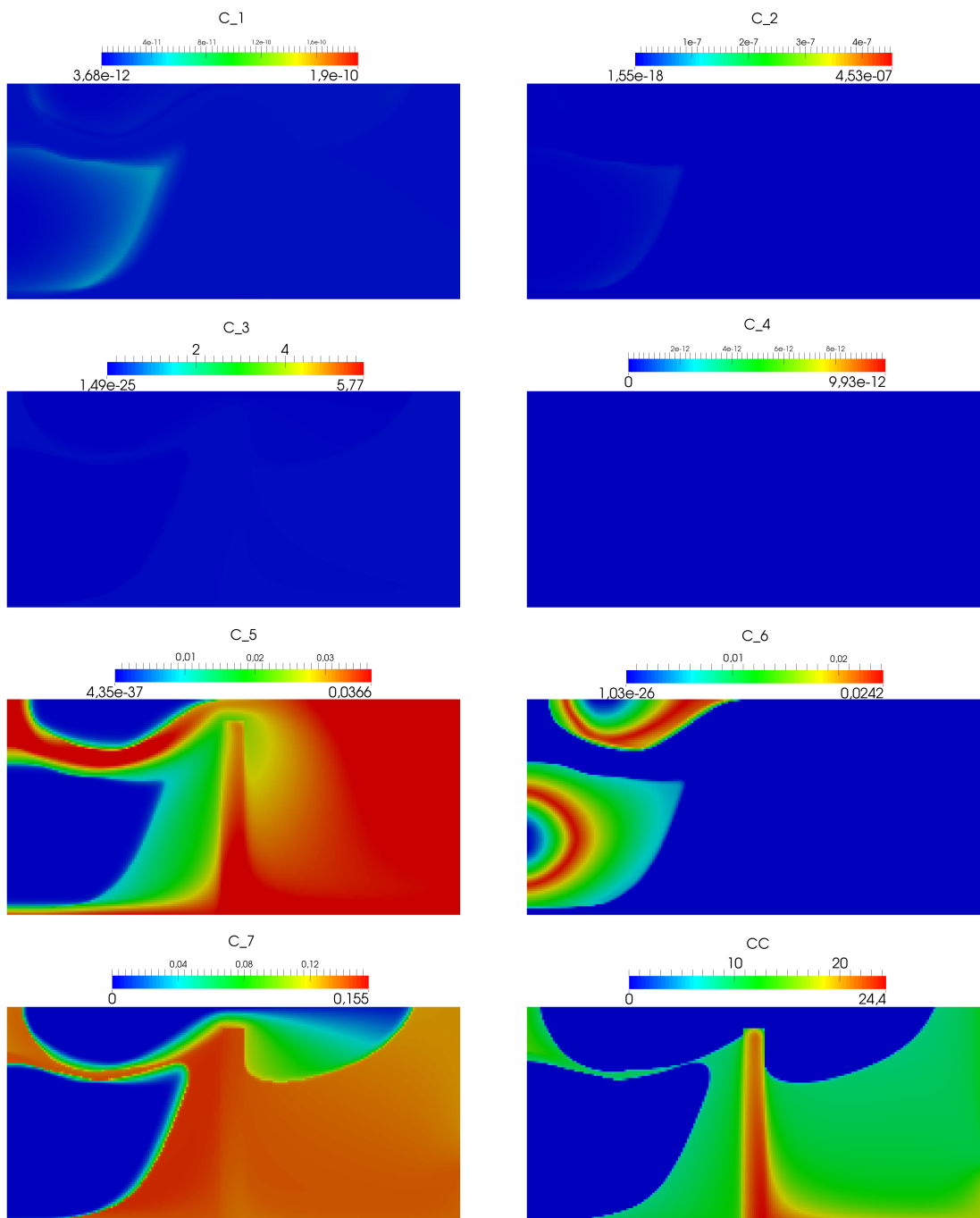


FIGURE A.53 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 10$ s pour le cas "Hard" advectif 2D.



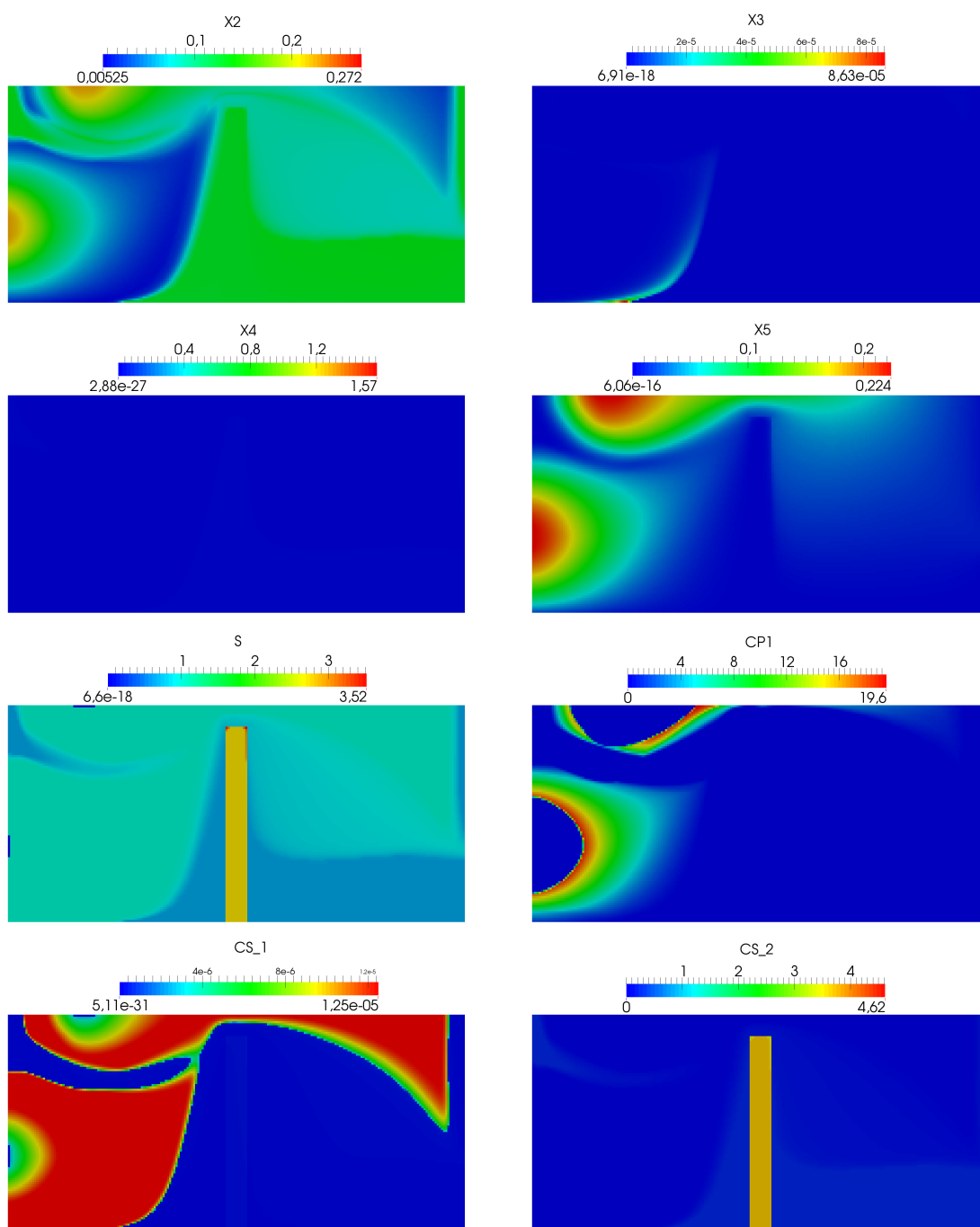
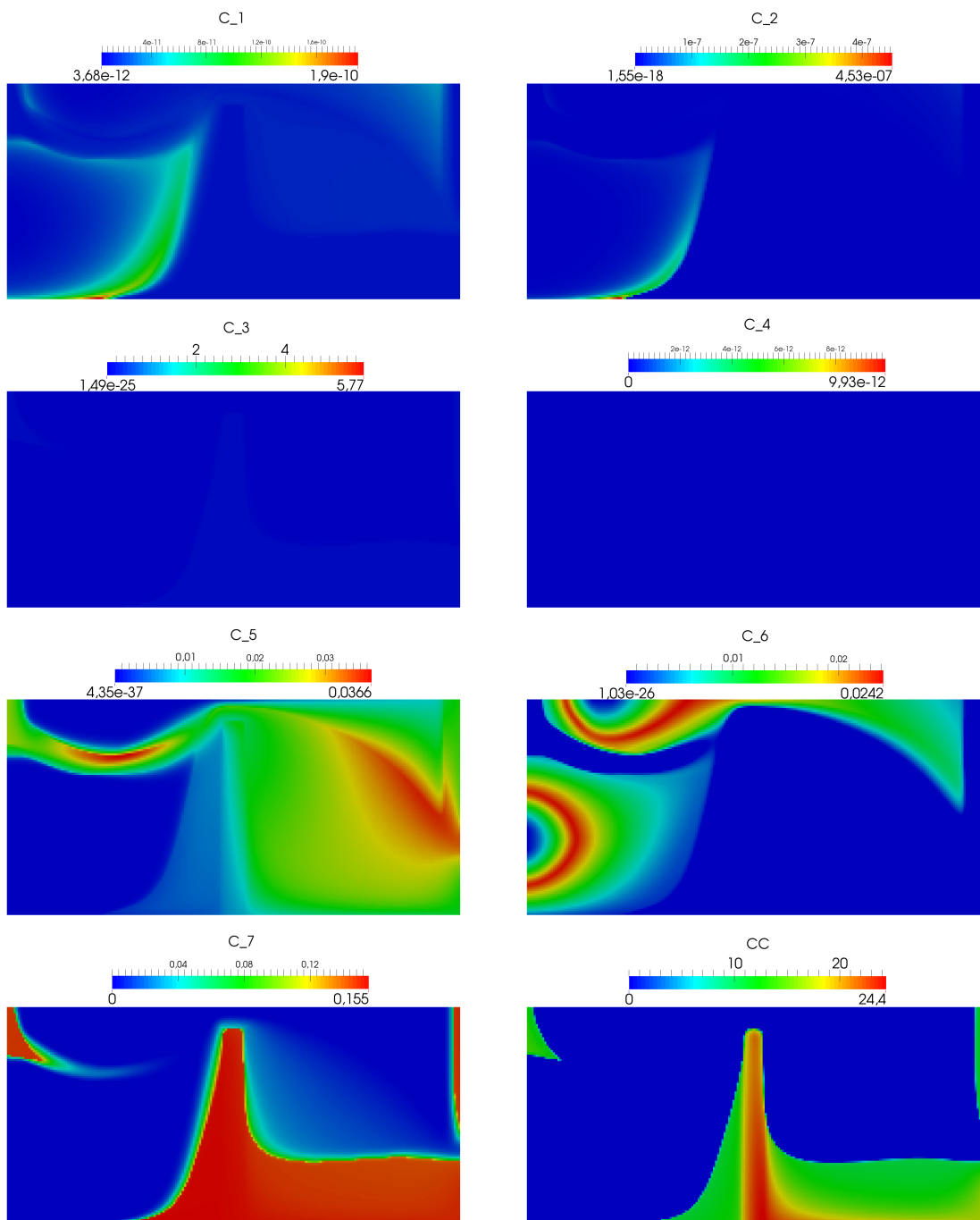


FIGURE A.54 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 1000$ s pour le cas "Hard" advectif 2D.



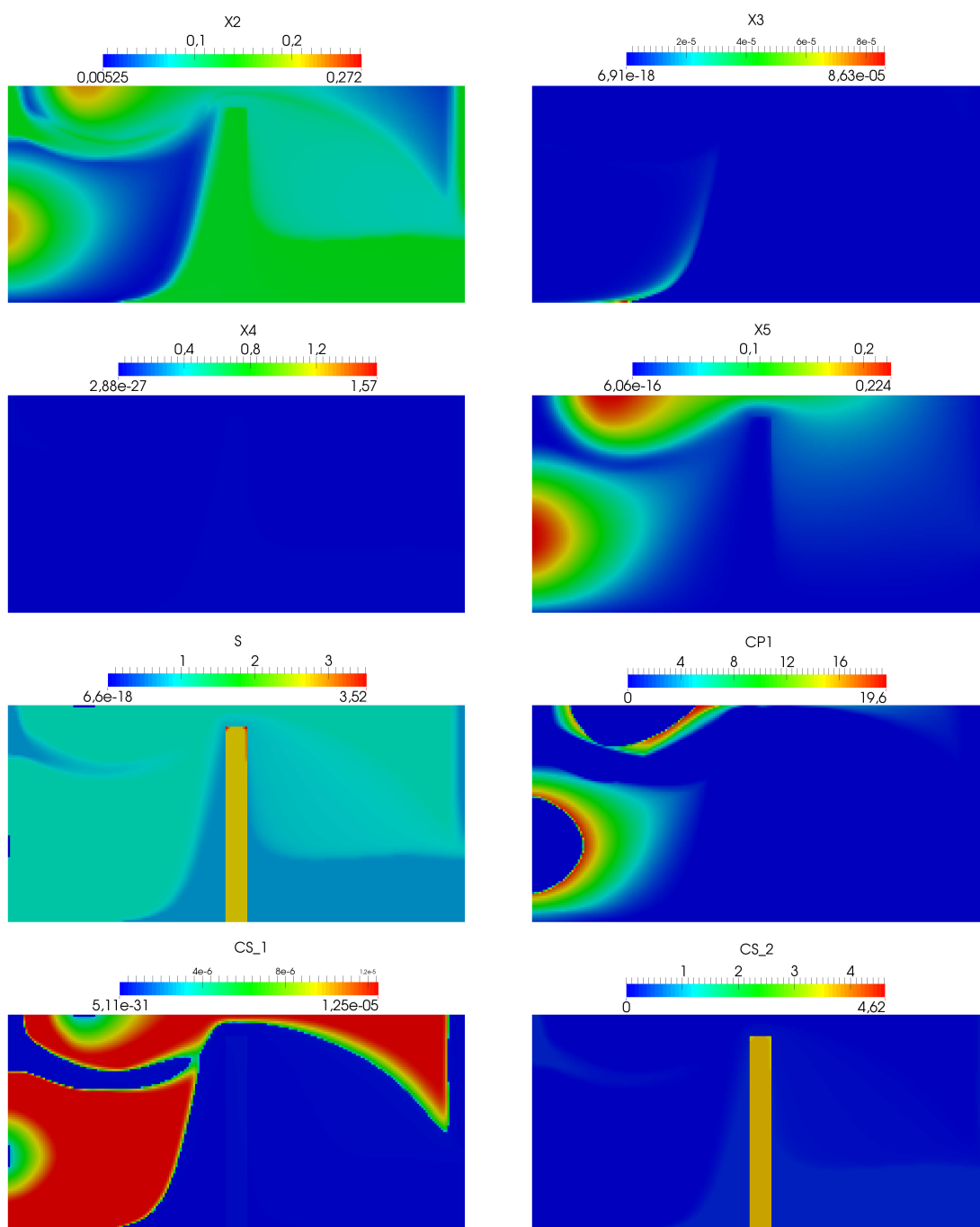


FIGURE A.55 – Concentrations des espèces à l'instant $T = 2000$ s pour le cas "Hard" advectif 2D.

Bibliographie

- [1] A. Abushaikha, D. Voskov, and H. Tchelepi. Fully implicit mixed-hybrid finite-element discretization for general purpose subsurface reservoir simulation. *Journal of Computational Physics*, 346 :514–538, 2017.
- [2] J. J. Adams and S. Bachu. Equations of state for basin geofluids : algorithm review and intercomparison for brines. *Geofluids*, 2 :257–271, 2002.
- [3] N. Ahmad, A. Wörman, A. Bottacin-Busolin, and X. Sanchez-Vila. Reactive transport modeling of leaking CO₂-saturated brine along a fractured pathway. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 42 :672–682, 2015.
- [4] N. Ahmad, A. Wörman, X. Sanchez-Vila, J. Jarsjö, A. Bottacin-Busolin, and H. Hellevang. Injection of CO₂-saturated brine in geological reservoir : A way to enhanced storage safety. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 54 :129–144, 2016.
- [5] N. Ahmed. *Reactive transport modelling of dissolved CO₂ in porous media : Injection into and leakage from geological reservoirs*. PhD thesis, KTH Royal Institute of Technology Stockholm Sweden, 2016.
- [6] E. Ahusborde, B. Amaziane, and M. El Ossmani. Improvement of numerical approximation of coupled multiphase multicomponent flow with reactive geochemical transport in porous media. *Oil & Gas Science and Technology*, 73 :73, 2018.
- [7] E. Ahusborde, B. Amaziane, M. El Ossmani, and M. Id Moulay. Numerical modeling and simulation of fully coupled processes of reactive multiphase flow in porous media. *Journal of Mathematical Study*, 52 :359–377, 2019.
- [8] E. Ahusborde and M. El Ossmani. A sequential approach for numerical simulation of two-phase multicomponent flow with reactive transport in porous media. *Mathematics and Computers in Simulation*, 137 :71–89, 2016.
- [9] E. Ahusborde, M. El Ossmani, and M. Id Moulay. A fully implicit finite volume scheme for single phase flow with reactive transport in porous media. *Mathematics and Computers in Simulation*, 164 :3–23, 2019.
- [10] E. Ahusborde, M. Kern, and V. Vostrikov. Numerical simulation of two-phase multicomponent flow with reactive transport in porous media : application to geological sequestration of CO₂. *ESAIM : PROCEEDINGS AND SURVEYS*, 49 :21–39, 2015.
- [11] S. Altmann. ‘Geo’chemical research : A key building block for nuclear waste disposal safety cases. *Journal of Contaminant Hydrology*, 102 :174–179, 2008.
- [12] B. Amaziane, M. Jurak, and A. Keko. Modeling compositional compressible two-phase flow in porous media by the concept of the global pressure. *Computational Geosciences*, 18 :297–309, 2013.

- [13] L. Amir. *Modèles couplés en milieux poreux : transport réactif et fractures*. PhD thesis, Université Paris Dauphine, 2008.
- [14] L. Amir and M. Kern. A global method for coupling transport with chemistry in heterogeneous porous media. *Computational Geosciences*, 14 :465–481, 2010.
- [15] O. Angelini, C. Chavant, E. Chénier, R. Eymard, and S. Granet. Finite volume approximation of a diffusion-dissolution model and application to nuclear waste storage. *Mathematics and Computers in Simulation*, 81 :2001–2017, 2011.
- [16] C. J. Appelo and D. Postma. *Geochemistry, groundwater and pollution*. London : CRC Press, 2005.
- [17] P. Audigane, I. Gaus, I. Czernichowski-Lauriol, K. Pruess, and T. Xu. Two-dimensional reactive transport modeling of CO₂ injection in a saline aquifer at the Sleipner site, North Sea. *American Journal of Science*, 307 :974–1008, 2007.
- [18] K. A. J. Aziz and A. Settari. *Petroleum Reservoir Simulation*. Applied Science Publishers, London, England, 1979.
- [19] D. A. Barry, C. T. Miller, and P. J. Culligan-Hensley. Temporal discretisation errors in non-iterative split-operator approaches to solving chemical reaction/groundwater transport models. *Journal of Contaminant Hydrology*, 22 :1–17, 1996.
- [20] P. Bastian, M. Blatt, A. Dedner, C. Engwer, R. Klöforn, R. Kornhuber, M. Ohlberger, and O. Sander. A generic grid interface for parallel and adaptive scientific computing. Part II : implementation and tests in DUNE. *Computing*, 82 :121–138, 2008.
- [21] J. Bear and A. Cheng. *Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport*. Springer, Dordrecht, 2010.
- [22] J. J. Beisman, R. M. Maxwell, A. K. Navarre-Sitchler, C. I. Steefel, and S. Molins. ParCrunchFlow : an efficient, parallel reactive transport simulation tool for physically and chemically heterogeneous saturated subsurface environments. *Computational Geosciences*, 19 :403–422, 2015.
- [23] I. Ben Gharbia, J. Dabaghi, V. Martin, and M. Vohralík. A posteriori error estimates and adaptive stopping criteria for a compositional two-phase flow with nonlinear complementarity constraints. *hal-01919067v2f*, 2019.
- [24] C. M. Bethke. *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. Cambridge University Press, 2nd edition edition, 2008.
- [25] N. Bouillard, R. Eymard, R. Herbin, and P. Montarnal. Diffusion with dissolution and precipitation in a porous medium : Mathematical analysis and numerical approximation of a simplified model. *ESAIM : Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, 41 :975–1000, 2007.
- [26] A. Bourgeat, M. Jurak, and F. Smaï. Two-phase, partially miscible flow and transport modeling in porous media ; application to gas migration in a nuclear waste repository. *Computational Geosciences*, 13 :29–42, 2008.
- [27] L. Boxiao and H. Tchelepi. Unconditionally Convergent Nonlinear Solver for Multiphase Flow in Porous Media under Viscous Force, Buoyancy, and Capillarity. *Energy Procedia*, 59 :404–411, 12 2014.

- [28] F. Brunner. *Multiphase multicomponent flow in porous media with general reactions : efficient problem formulations, conservative discretizations, and convergence analysis*. PhD thesis, Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg, 2015.
- [29] T. A. Buscheck, Y. Sun, Y. Hao, T. J. Wolery, W. Bourcier, A. F. B. Tompson, E. D. Jones, S. J. Friedmann, and R. D. Aines. Combining brine extraction, desalination, and residual-brine reinjection with CO₂ storage in saline formations : Implications for pressure management, capacity, and risk mitigation. *Energy Procedia*, 4 :4283–4290, 2011.
- [30] J. Carrayrou. Looking for some reference solutions for the reactive transport benchmark of MoMaS with SPECY. *Computational Geosciences*, 14 :393–403, 2010.
- [31] J. Carrayrou, J. Hoffmann, P. Knabner, S. Kräutle, C. de Dieuleveult, J. Erhel, J. Van der Lee, V. Lagneau, K. U. Mayer, and K. T. B. MacQuarrie. Comparison of numerical methods for simulating strongly nonlinear and heterogeneous reactive transport problems—the MoMaS benchmark case. *Computational Geosciences*, 14 :483–502, 2010.
- [32] J. Carrayrou, M. Kern, and P. Knabner. Reactive transport benchmark of MoMaS. *Computational Geosciences*, 14 :385–392, 2010.
- [33] G. Chavent and J. Jaffré. *Mathematical Models and Finite Elements for Reservoir Simulation*. North-Holland, Amsterdam, 1986.
- [34] H. Chen, G. Huan, and Y. Ma. *Computational Methods for Multiphase Flows in Porous Media*. SIAM, 2006.
- [35] J. R. Christensen, E. H. Stenby, and A. Skauge. Review of WAG Field Experience. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 4 :97–106, 2001.
- [36] F. Claret, N. Marty, and C. Tournassat. Modeling the long-term stability of multi-barrier systems for nuclear waste disposal in geological clay formations. *Reactive Transport Modeling : Applications in Subsurface Energy and Environmental Problems*, pages 395–451, 2018.
- [37] H. Class, R. Helmig, and P. Bastian. Numerical simulation of non-isothermal multiphase multicomponent processes in porous media. 1. An efficient solution technique. *Advances in Water Resources*, 25 :533–550, 05 2002.
- [38] K. H. Coats, L. K. Thomas, and R. G. Pierson. Compositional and Black Oil Reservoir Simulation. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 1, 2013.
- [39] Z. Dai, H. Viswanathan, T. Xiao, R. Middleton, F. Pan, W. Ampomah, C. Yang, Y. Zhou, W. Jia, S. Lee, M. Cather, R. Balch, and B. McPherson. CO₂ Sequestration and Enhanced Oil Recovery at Depleted Oil/Gas Reservoirs. *Energy Procedia*, 114 :6957–6967, 2017.
- [40] R. de Cuveland. *Two-Phase Compositional Flow Simulation with Persistent Variables*. PhD thesis, University of Heidelberg, 2015.
- [41] C. de Dieuleveult and J. Erhel. A global approach to reactive transport : Application to the MoMaS benchmark. *Computational Geosciences*, 14 :451–464, 2010.
- [42] K. De Pourcq, C. Ayora, M. García-Gutiérrez, T. Missana, and J. Carrera. A clay permeable reactive barrier to remove Cs-137 from groundwater : Column experiments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 149 :36–42, 2015.

- [43] L. De Windt, D. Pellegrini, and J. Van der Lee. Coupled modeling of cement/claystone interactions and radionuclide migration. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68 :165–182, 2004.
- [44] L. de Windt, H. Schneider, C. Ferry, H. Catalette, V. Lagneau, C. Poinssot, A. Poulesquen, and C. Jégou. Spent nuclear fuel alteration and radionuclide migration in disposal conditions. *Radiochimica Acta*, 94 :787–794, 2006.
- [45] C. De Dieuleveut. *Un modèle numérique global et performant pour le couplage géochimie-transport*. PhD thesis, Université de Rennes I, 2008.
- [46] L. do N. Guimarães, A. Gens, M. Sánchez, and S. Olivella. THM and reactive transport analysis of expansive clay barrier in radioactive waste isolation. *Communications in Numerical Methods in Engineering*, 22 :849–859, 2006.
- [47] K. W. Dormuth. Mathematical modeling of a radioactive waste disposal system. *Journal of Systems Integration*, 2 :227–247, 1992.
- [48] J. Erhel and S. Sabit. Analysis of a global reactive transport model and results for the momas benchmark. *Mathematics and Computers in Simulation*, 137 :286–298, 2017.
- [49] C. R. Evanko and D. A. Dzombak. Surface Complexation Modeling of Organic Acid Sorption to Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 214 :189–206, 1999.
- [50] R. Eymard, T. Gallouët, and R. Herbin. *Finite Volume Methods*. in P. Ciarlet, J. L. Lions, éd. , Handbook of Numerical Analysis, North Holland, 2000.
- [51] F. Haeberlein. *Méthodes de décomposition de domaine espace temps pour le transport réactif*. PhD thesis, Université Paris XIII, 2011.
- [52] F. Smai . *Développement d'outils mathématiques et numériques pour l'évaluation du concept de stockage géologique*. . PhD thesis, Université de Lyon, 2009.
- [53] Y. Fan, J. L. Durlofsky, and H. Tchelepi. A fully-coupled flow-reactive-transport formulation based on element conservation, with application to CO₂ storage simulations. *Advances in Water Resources*, 42 :47–61, 06 2012.
- [54] F. S. Farshidi, Y. Fan, L. J. Durlofsky, and H. Tchelepi. Chemical Reaction Modeling in a Compositional Reservoir-Simulation Framework. *Society of Petroleum Engineers - SPE Reservoir Simulation Symposium 2013*, 2, 2013.
- [55] A. Fenghour, W. A. Wakeham, and V. Vesovic. The viscosity of carbon dioxide. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27 :31–44, 1998.
- [56] A. Fischer. A special Newton-type optimization method. *Optimization*, 24 :269–284, 1992.
- [57] B. Flemisch, M. Darcis, K. Erbertseder, B. Faigle, A. Lauser, K. Mosthaf, S. Müthing, P. Nuske, A. Tatomir, M. Wolff, and R. Helmig. DuMu^X : DUNE for multi-{phase,component,scale,physics,...} flow and transport in porous media. *Advances in Water Resources*, 34 :1102–1112, 2011.
- [58] A. Ghai, C. Lu, and X. Jiao. A comparison of preconditioned krylov subspace methods for nonsymmetric linear systems. *Numerical Linear Algebra with Applications*, 2016.

- [59] J. P. Girard, P. Chiquet, S. Thibeau, M. Lescanne, and C. Prinet. Geochemical Assessment of the Injection of CO₂ into Rousse Depleted Gas Reservoir. Part I : Initial Mineralogical and Geochemical Conditions in the Mano Reservoir. *Energy Procedia*, 37 :6395–6401, 2013.
- [60] S. R. Gislason and E. H. Oelkers. Carbon Storage in Basalt. *Science*, 344 :373–374, 2014.
- [61] L. Guo, H. Huang, D. R. Gaston, C. J. Permann, D. Anders, G. D. Redden, C. Lu, D. T. Fox, and Y. Fujita. A parallel, fully coupled, fully implicit solution to reactive transport in porous media using the preconditioned Jacobian-Free Newton-Krylov Method. *Advances in Water Resources*, 53 :101–108, 2013.
- [62] G. Hammond, P. C. Lichtner, and R. Mills. Evaluating the performance of parallel subsurface simulators : An illustrative example with pflotran. *Water Resources Research*, 50, 01 2014.
- [63] G. E. Hammond, A. J. Valocchi, and P. C. Lichtner. Application of Jacobian-free Newton-Krylov with physics-based preconditioning to biogeochemical transport. *Advances in Water Resources*, 2005.
- [64] Y. Hao, Y. Sun, and J. J. Nitao. Overview of NUFT : A versatile numerical model for simulating flow and reactive transport in porous media. *Groundwater Reactive Transport Models*, pages 212–239, 2012.
- [65] W. He, C. Beyer, J. Fleckenstein, E. Jang, O. Kolditz, D. Naumov, and T. Kalbacher. A parallelization scheme to simulate reactive transport in the subsurface environment with OGS IPhreeqc 5. 5. 7-3. 1. 2. *Geoscientific Model Development*, 8 :3333–3348, 2015.
- [66] R. Helmig. *Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface, A Contribution to the Modeling of Hydrosystems*. Springer, 1997.
- [67] J. Hoffmann. *Reactive Transport and Mineral Dissolution/Precipitation in Porous Media : Efficient Solution Algorithms, Benchmark Computations and Existence of Global Solutions*. PhD thesis, Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg, 2010.
- [68] J. Hoffmann, S. Kräutle, and P. Knabner. A parallel global-implicit 2-D solver for reactive transport problems in porous media based on a reduction scheme and its application to the MoMaS benchmark problem. *Computational Geosciences*, 14 :421–433, 2010.
- [69] J. Hoffmann, S. Kräutle, and P. Knabner. Existence and uniqueness of a global solution for reactive transport with mineral precipitation-dissolution and aquatic reactions in porous media. *SIAM Journal on Mathematical Analysis*, 49 :4812–4837, 2017.
- [70] P. Hron, D. Jost, P. Bastian, C. Gallert, J. Winter, and O. Ippisch. Application of Reactive Transport Modeling to Growth and Transport of Microorganisms in the Capillary Fringe. *Vadose Zone Journal*, 14, 2014.
- [71] O. Izgec, B. Demiral, H. Bertin, and S. Akin. CO₂ Injection into Saline Carbonate Aquifer Formations II : Comparison of Numerical Simulations to Experiments. *Transport in Porous Media*, 73 :57–74, 2008.
- [72] P. Jenny, H. Tchelepi, and S. Lee. Unconditionally convergent nonlinear solver for hyperbolic conservation laws with S-shaped flux functions. *Journal of Computational Physics*, 228 :7497–7512, 2009.

- [73] D. J. Kirkner and H. Reeves. Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions : Effect of the chemistry on the choice of numerical algorithm : 1. Theory. *Water Resources Research*, 24 :1719–1729, 1988.
- [74] D. A. Knoll and D. E. Keyes. Jacobian-free Newton–Krylov methods : a survey of approaches and applications. *Journal of Computational Physics*, 193 :357–397, 2004.
- [75] M. Kojima and S. Shindo. Extensions of Newton and quasi-Newton methods to systems of PC¹ equations. *Journal of Optimization Research Society of Japan*, 29 :352–374, 1986.
- [76] S. Kräutle. *General multi-species reactive transport problems in porous media : Efficient numerical approaches and existence of global solutions*. PhD thesis, Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg, 2008.
- [77] S. Kräutle. Existence of global solutions of multicomponent reactive transport problems with mass action kinetics in porous media. *Journal of Applied Analysis and Computation*, 1 :497–515, 2011.
- [78] V. Lagneau, A. Pipart, and H. Catalette. Reactive transport modelling of CO₂ sequestration in deep saline aquifers. *Oil and Gas Science and Technology*, 60 :231–247, 2005.
- [79] V. Lagneau and J. van der Lee. HYTEC results of the MoMaS reactive transport benchmark. *Computational Geosciences*, 14 :435–449, 2010.
- [80] A. Lauser, C. Hager, R. Helmig, and B. Wohlmuth. A new approach for phase transitions in miscible multi-phase flow in porous media . *Advances in Water Resources*, 34 :957–966, 2011.
- [81] J. Lee, L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet. Module-oriented Modeling of Reactive Transport with HYTEC. *Computers & Geosciences*, 29 :265–275, 2003.
- [82] P. C. Lichtner. Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport. *Reviews in Mineralogy*, 1996.
- [83] C. Liu, J. M. Zachara, and S. C. Smith. A cation exchange model to describe Cs⁺ sorption at high ionic strength in subsurface sediments at Hanford site, USA. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68 :217–238, 2004.
- [84] C. Lu, P. C. Lichtner, G. E. Hammond, and R. T. Mills. Evaluating variable switching and flash methods in modeling carbon sequestration in deep geologic formations using PFLOTRAN. Proc. SciDAC. In *Proceedings of SciDAC 2010, Chattanooga, Tennessee*, 2010.
- [85] P. Lu and B. L. Beckner. An Adaptive Newton’s Method for Reservoir Simulation. *Society of Petroleum Engineers*, 2011.
- [86] K. T. B. MacQuarrie and Mayer K. U. Reactive transport modeling in fractured rock : A state-of-the-science review. *Earth-Science Reviews*, 72 :189–227, 2005.
- [87] E. Marchand, T. Müller, and P. Knabner. Fully coupled generalized hybrid-mixed finite element approximation of two-phase two-component flow in porous media. Part I : formulation and properties of the mathematical model. *Computational Geosciences*, 17 :431–442, Apr 2013.
- [88] K. U. Mayer. *A numerical model for multicomponent reactive transport in variably saturated porous media*. PhD thesis, Waterloo, Ontario, Canada, 1999.

- [89] K. U. Mayer, R. T. Amos, S. Molins, and F. Gérard. Reactive transport modeling in variably saturated media with MIN3P : Basic model formulation and model enhancements. *Groundwater Reactive Transport Models*, pages 186–211, 2012.
- [90] K. U. Mayer and K. T. B. MacQuarrie. Solution of the MoMaS reactive transport benchmark with MIN3P-model formulation and simulation results. *Computational Geosciences*, 14 :405–419, 2010.
- [91] M. Mincheva and D. Siegel. Stability of mass action reaction–diffusion systems. *Nonlinear Analysis : Theory, Methods and Applications*, 56 :1105–1131, 2004.
- [92] T. Missana, M. García-Gutiérrez, A. Benedicto, C. Ayora, and K. De-Pourcq. Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Applied Geochemistry*, 49 :95–102, 2014.
- [93] J. Moortgat. Adaptive implicit finite element methods for multicomponent compressible flow in heterogeneous and fractured porous media. *Water Resources Research*, 53 :73–92, 2017.
- [94] F. M. Morel and J. G. Hering. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. Wiley, New York, 1993.
- [95] O. Moyner. Nonlinear solver for three-phase transport problems based on approximate trust regions. *Computational Geosciences*, 21 :999–1021, 2017.
- [96] A. Nardi, A. Idiart, P. Trinchero, L. M. de Vries, and J. Molinero. Interface COMSOL-PHREEQC (iCP), an efficient numerical framework for the solution of coupled multiphysics and geochemistry. *Computers & Geosciences*, 69 :10 – 21, 2014.
- [97] R. Neumann, P. Bastian, and O. Ippisch. Modeling and simulation of two-phase two-component flow with disappearing nonwetting phase. *Computational Geosciences*, 17 :139–149, Feb 2013.
- [98] L. Nghiem, P. Sammon, J. Grabenstetter, and H. Ohkuma. Modeling CO₂ storage in aquifers with a fully-coupled geochemical eos compositional simulator. *Society of Petroleum Engineers*, 2004.
- [99] A. Niemi, J. Bear, and J. Bensabat. *Geological Storage of CO₂ in Deep Saline Formations*. Springer, 2017.
- [100] F. M. Orr. CO₂ capture and storage : are we ready? *Energy Environ. Sci.*, 2 :449–458, 2009.
- [101] M. Panfilov and M. Rasoulzadeh. Interfaces of Phase Transition and Disappearance and Method of Negative Saturation for Compositional Flow with Diffusion and Capillarity in Porous Media. *Transport in Porous Media*, 83 :73–98, May 2010.
- [102] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. *Chapter 43 of Section A, Groundwater Book 6, Modeling Techniques*, 2013.
- [103] X. Payre, C. Maisons, A. Marblé, and S. Thibeau. Analysis of the Passive Seismic Monitoring Performance at the Rousse CO₂ Storage Demonstration Pilot. *Energy Procedia*, 63 :4339–4357, 12 2014.
- [104] D. Y. Peng and B. R. Donald. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15 :59–64, 1976.

- [105] M. Pool, J. Carrera, V. Vilarrasa, O. Silva, and C. Ayora. Dynamics and design of systems for geological storage of dissolved CO₂. *Computational Methods in Geologic CO₂ Sequestration*, 62 :533–542, 2013.
- [106] J. Rubin. Transport of reacting solutes in porous media : Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Resources Research*, 19 :1231–1252, 1983.
- [107] Y. Saad. *Iterative Methods for Sparse Linear Systems (2 ed)*. SIAM, 2003.
- [108] Y. Saad and M. Schultz. GMRES : A Generalized Minimal Residual Algorithm for Solving Nonsymmetric Linear Systems. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 7 :856–869, 1986.
- [109] M. W. Saaltink, C. Ayora, and J. Ramírez. A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water Resources Research*, 34 :1649–1656, 1998.
- [110] M. W. Saaltink, V. Vilarrasa, F. De Gaspari, O. Silva, J. Carrera, and T. S. Rötting. A method for incorporating equilibrium chemical reactions into multiphase flow models for CO₂ storage. *Advances in Water Resources*, 62 :431–441, 2013.
- [111] S. Sabit. *Les méthodes numériques de transport réactif*. PhD thesis, Université de Rennes I, 2014.
- [112] J. Samper, C. Yang, L. Zheng, L. Montenegro, T. Xu, Z. Dai, G. Zhang, C. Lu, and S. Moreira. CORE2D V4 : A code for water flow, heat and solute transport, geochemical reactions, and microbial processes. *Groundwater Reactive Transport Models*, pages 160–185, 2012.
- [113] N. Seigneur, V. Lagneau, J. Corvisier, and A. Dauzères. Recoupling flow and chemistry in variably saturated reactive transport modelling - An algorithm to accurately couple the feedback of chemistry on water consumption, variable porosity and flow. *Advances in Water Resources*, 122 :355–366, 2018.
- [114] I. Sin, V. Lagneau, and J. Corvisier. Integrating a compressible multicomponent two-phase flow into an existing reactive transport simulator. *Advances in Water Resources*, 100 :62–77, 2017.
- [115] I. Sin, V. Lagneau, L. De Windt, and J. Corvisier. 2D simulation of natural gas reservoir by two-phase multicomponent reactive flow and transport—Description of a benchmarking exercise. *Mathematics and Computers in Simulation*, 137 :431–447, 2017.
- [116] J. Soler, J. Samper, A. Yllera de Llano, A. Hernández, A. Quejido, M. Fernandez, C. Yang, A. Naves, P. Hernán, and P. Wersin. The DI-B in situ diffusion experiment at Mont Terri : Results and modeling. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33 :196–207, 2008.
- [117] R. Span and W. Wagner. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25 :1509–1596, November 1996.
- [118] N. Spycher and K. Pruess. CO₂ - H₂O Mixtures in the Geological Sequestration of CO₂. II. Partitioning in Chloride Brines at 12-100°C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 :3309–3320, 2005.

- [119] C. I. Steefel, C. A. J. Appelo, B. Arora, D. Jacques, T. Kalbacher, O. Kolditz, V. Lagneau, P. C. Lichtner, K. U. Mayer, J. C. L. Meeussen, S. Molins, D. Moulton, H. Shao, J. Šimůnek, N. Spycher, S. B. Yabusaki, and G. T. Yeh. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences*, 19 :445–478, 2015.
- [120] C. I. Steefel, D. J. DePaolo, and P. C. Lichtner. Reactive transport modeling : An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 240 :539–558, 2005.
- [121] D. Su, K. Mayer, and K. Macquarrie. Parallelization of MIN3P-THCm : A high performance computational framework for subsurface flow and reactive transport simulation. *Environmental Modelling & Software*, 95 :271–289, 2017.
- [122] G. Tang, E. D’Azevedo, F. Zhang, J. Parker, D. Watson, and P. Jardine. Application of a hybrid MPI/OpenMP approach for parallel groundwater model calibration using multi-core computers. *Computers & Geosciences*, 36 :1451–1460, 11 2010.
- [123] T. E. Tezduyar and J. Liou. Adaptive implicit-explicit finite element algorithms for fluid mechanics problems. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 78 :165–179, 1990.
- [124] G. W. Thomas and D. H. Thurnau. Reservoir Simulation Using an Adaptive Implicit Method. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 23 :759–768, 2013.
- [125] L. Trotignon, V. Devallois, H. Peycelon, C. Tiffreau, and X. Bourbon. Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geological repository for radioactive waste. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32 :259–274, 2007.
- [126] Universität Stuttgart, Germany. *DuMu^X Handbook-Version :2. 12.*
- [127] V. Vostrikov. *Simulation numérique d’écoulements diphasiques immiscibles compressibles avec transport réactif en milieux poreux.* PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l’Adour, 2014.
- [128] A. J. Valocchi and M. Malmstead. Accuracy of operator splitting for advection-dispersion-reaction problems. *Water Resources Research*, 28 :1471–1476, 1992.
- [129] X. Wang and H. Tchelepi. Trust-region Based Nonlinear Solver for Counter-current Two-phase Flow in Heterogeneous Porous Media. *Journal of Computational Physics*, 253 :114–137, 2013.
- [130] X. Wei, W. Li, H. Tian, H. Li, H. Xu, and T. Xu. THC-MP :High performance numerical simulation of reactive transport and multiphase flow in porous media. *Computers & Geosciences*, 80 :26–37, 03 2015.
- [131] M. F. Wheeler, S. Sun, and S. G. Thomas. Modeling of flow and reactive transport in IPARS. *Groundwater Reactive Transport Models*, pages 42–73, 2012.
- [132] M. D. White and Y. Fang. STOMP-ECKEChem : An engineering perspective on reactive transport in geologic media. *Groundwater Reactive Transport Models*, pages 112–140, 2012.
- [133] Y. Xiao, F. Whitaker, T. Xu, and C. I. Steefel. *Reactive Transport Modeling : Applications in Subsurface Energy and Environmental Problems.* John Wiley & Sons Ltd, 2018.

- [134] B. Xu, K. Nagashima, J. M. DeSimone, and C. Johnson. Diffusion of Water in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide : An NMR Study. *Journal of Physical Chemistry A - J PHYS CHEM A*, 107, 2002.
- [135] T. Xu, R. Senger, and S. Finsterle. Corrosion-induced gas generation in a nuclear waste repository : Reactive geochemistry and multiphase flow effects. *Applied Geochemistry*, 23 :3423–3433, 2008.
- [136] T. Xu, R. Senger, and S. Finsterle. Bentonite Alteration Due to Thermal-Hydro-Chemical Processes During the Early Thermal Period in a Nuclear Waste Repository. *Nuclear Technology*, 174 :438–451, 2011.
- [137] T. Xu, E. Sonnenthal, N. Spycher, G. Zhang, L. Zheng, and K. Pruess. Toughreact TOUGHREACT : A simulation program for subsurface reactive chemical transport under non-isothermal multiphase flow conditions. *Groundwater Reactive Transport Models*, pages 74–95, 2012.
- [138] G. T. Yeh and V. S. Tripathi. A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components. *Water Resources Research*, 25 :93–108, 1989.
- [139] G. T. Yeh, V. S. Tripathi, J. P. Gwo, H. P. Cheng, J. R. C. Cheng, K. M. Salvage, M. H. Li, Y. Fang, Y. Li, J. T. Sun, F. Zhang, and M. D. Siegel. Hydrogeochem : A coupled model of variably saturated flow, thermal transport, and reactive biogeochemical transport. *Groundwater Reactive Transport Models*, pages 3–41, 2012.
- [140] J. M. Zachara, S. C. Smith, C. Liu, J. P. McKinley, R. J. Serne, and P. L. Gassman. Sorption of Cs⁺ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 :193–211, 2002.
- [141] F. Zhang, G. T. Yeh, and J. C. Parker. *Groundwater reactive transport models*. Bentham Science. Bentham e-books, 2012.