

Proposition d'un sujet de thèse (2019-2022)

Modèle de transport électro-diffusif réactif en milieu poreux : Approche par équations de Maxwell.

Etablissement /Université /Ecole/ Organisme: Université de Strasbourg

Ecole doctorale: Sciences de la Terre et Environnement (ED n° 413)

Nom du directeur de la thèse: Jérôme Carrayrou

Courriel: jerome.carrayrou@unistra.fr **Téléphone:** 03 68 85 04 29

co directeur de la thèse: Marwan Fahs

Courriel: fahs@unistra.fr **Téléphone:** 03 68 85 04 48

Encadrement

Unité de recherche : Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg UMR (7517)

Discipline(s) : Sciences de la Terre et Environnement

Directeur : Philippe Ackerer

Adresse : 1 rue Blessig, 67000 Strasbourg

Intitulé de l'équipe d'accueil : Transferts dans les Hydrosystèmes Continentaux (TrHyCo)

Responsable de l'équipe d'accueil : François Lehmann

Courriel: lehmann@unistra.fr **Téléphone :** 03 68 85 05 04

Co-financement

Non

Environnement

Ce travail sera en interaction forte avec le volet modélisation du projet **DOWNSIZE** (Coupled dissolution-precipitation reactions at water-silicate interface, porteur Damien Lemarchand)

Sujet de thèse

Les modèles de transport réactifs en milieu poreux sont actuellement matures [1-3], tant dans la diversité des phénomènes décrits que dans l'efficacité des algorithmes mis en jeux. Ils constituent des outils majeurs pour étudier, quantifier, prévoir, l'évolution de nombreux systèmes naturels face aux différents forçages anthropiques [4]. L'article de Steefel et als [5] met en évidence l'ensemble des phénomènes physico-chimiques pris en compte, et permet d'identifier quelques lacunes : l'influence des charges et des champs électriques est encore peu étudiée.

L'influence des charges de surfaces est prise en compte dans certains codes, avec des modèles de complexation de surface [6-8] de type DLM ou CCCM. Dans ces modèles, la fixation d'une espèce chargée à la surface d'un minéral engendre une charge de surface, donc un potentiel électrostatique, qui va à son tour favoriser la fixation d'espèces de charges de signe opposé et défavoriser celle d'espèces de charges de même signe. L'influence des différences de diffusion entre ions est prise en compte dans quelques codes par le biais d'une équation de Nernst-Planck. Les ions les plus petits diffusant plus rapidement que les plus gros, il peut apparaître une différence locale de charge électrique. Cette différence de charge va alors générer un potentiel qui va à son tour induire une mobilité des ions visant à contrebalancer cette différence de charge. L'approche actuellement utilisée [9, 10] consiste à imposer l'électro-neutralité de la solution comme condition nécessaire au modèle.

Les phénomènes d'oxydo-réductions ont un rôle prédominant dans de nombreux problèmes de (géo)chimie des eaux : effluents miniers, sites industriels contaminés par des métaux, procédés de réhabilitation... Or ces phénomènes génèrent un potentiel électrique au sein du milieu poreux. Ces

différences de potentiels vont à leur tour générer des flux d'éléments dissous qui sont décrit par une équation de Nernst-Planck. Dans ce cas, l'approche classique consistant à imposer l'électro-neutralité est-elle pertinente ?

Au lieu d'imposer l'électro-neutralité, nous allons coupler un modèle de transport réactif avec les équations de Maxwell de l'électromagnétisme. Ainsi, le potentiel électrique découlera de la répartition des charges et non de la condition d'électro-neutralité. De ceci, nous espérons plusieurs avancées :

- Valider (ou invalider) l'approche classique par électro-neutralité en comparant les deux approches.
- Déterminer à partir de quelle échelle la condition d'électro-neutralité est pertinente. Elle n'est évidemment pas valable à très petite échelle, mais nous ne savons pas à partir de quelle taille d'observation il devient pertinent de l'invoquer.
- Déterminer des conditions d'utilisation de ces modèles électro-diffusifs : Il est évident que pour des écoulements fortement advectifs ou pour des ions ayant des coefficients de diffusion similaire, ces phénomènes peuvent être négligés, mais il n'existe actuellement aucun critère objectif permettant de savoir a priori si ces phénomènes sont négligeables ou pas.

Calendrier de travail

Année 1 :

Programmation du modèle couplé Transport Réactif – Maxwell et du modèle électro-diffusif par l'approche classique. Nous utiliserons le modèle SPECTR développé au LHyGeS.

Validation des modèles par comparaison à la bibliographie.

Comparaison des 2 approches.

Publication : *Electro-diffusive model for reactive transport : Comparison between Maxwell and electro-neutrality approach.*

Année 2 :

Etude de sensibilités sur le modèle pour déterminer les limites de validité d'une approche sans électro-diffusion.

Etude sur les limites spatiales de l'électro-neutralité suivant les conditions de champ électrique.

Conception d'une expérience de validation. Si nous observons des différences entre l'approche par Maxwell et celle par électro-neutralité, nous nous attacherons à concevoir une expérience permettant de mettre ces différences en évidence.

Publication : *Sensitivity analysis of electro-diffusive model for reactive transport.*

Année 3 :

Réalisation de l'expérience de validation.

Au cours de cette année, nous essayerons de construire un modèle adimensionnel afin de déterminer des critères objectifs de validités (similaires à des nombres de Damköhler).

Rédaction...

Publication : *Some criteria for considering electro-diffusive phenomena during reactive transport.*

Bibliographie :

1. Steefel, C.I., *New directions in hydrogeochemical transport modeling: Incorporating multiple kinetic and equilibrium reaction pathways*. Computational methods in water resources, 2000. 1: p. 331-338.
2. Steefel, C.I., 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, 2005. 240(3-4): p. 539-558.
3. van der Lee, J. and L. De Windt, *Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems*. Journal of Contaminant Hydrology, 2001. 47(24): p. 265-282.
4. Li, L., et al., *Expanding the role of reactive transport models in critical zone processes*. Earth-Science Reviews, 2017. 165: p. 280-301.
5. Steefel, C.I., et al., *Reactive transport codes for subsurface environmental simulation*. Computational Geosciences, 2015. 19(3): p. 445-478.
6. Dzombak, D.A. and F.M.M. Morel, *Surface complexation modelling: Hydrous Ferric Oxide*. 1990, New-York: Wiley-Intersciences.
7. Lützenkirchen, J., *The constant capacitance model and variable ionic strength: An evaluation of possible applications and applicability*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. 217(1): p. 8-18.

8. Lützenkirchen, J. and P. Behra, *A new approach for modelling potential effects in cation adsorption onto binary (hydr) oxides*. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1997. 26(1-4): p. 257-268.
9. Ben-Yaakov, S., *Diffusion of sea water ions—I. Diffusion of sea water into a dilute solution*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972. 36(12): p. 1395-1406.
10. Boudreau, B.P., F.J.R. Meysman, and J.J. Middelburg, *Multicomponent ionic diffusion in porewaters: Coulombic effects revisited*. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004. 222(2): p. 653-666.