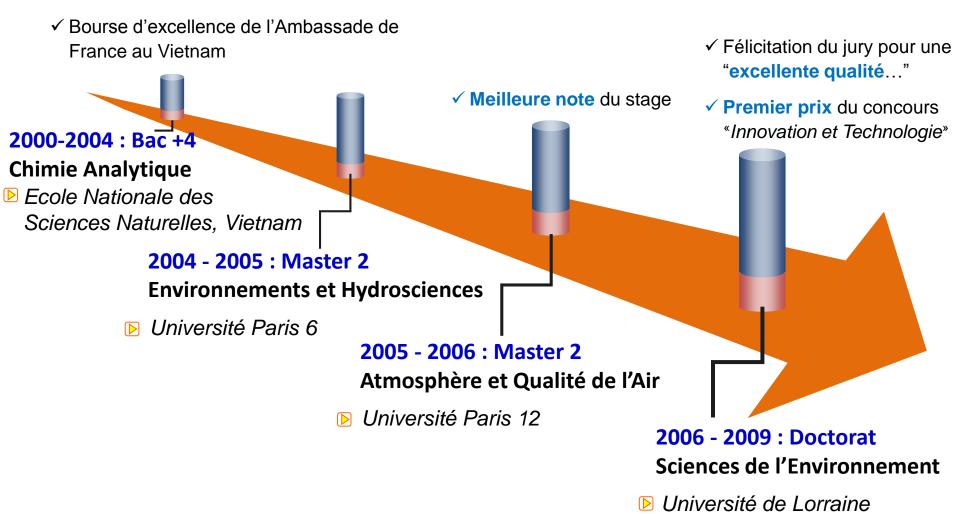
Développement des modèles couplés transport-réaction en Science de la Terre : applications dans quelques contextes scientifiques



Plan de la présentation



Formation



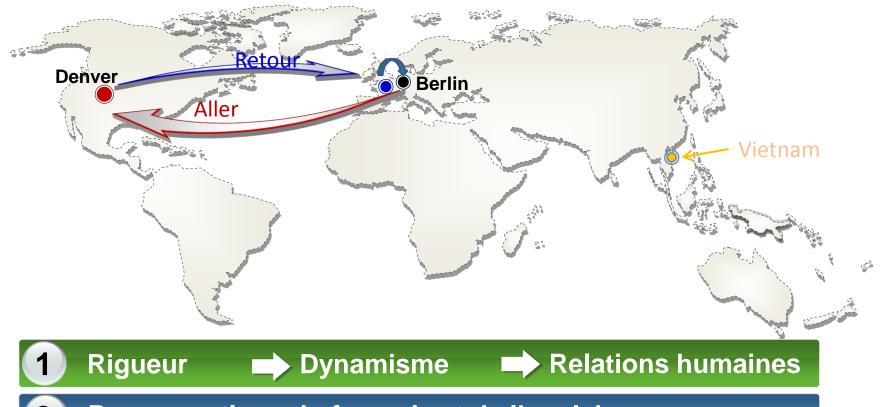


Formations multidisciplinaires

Recherche postdoctorale

Postdoc #1 : 2010 Postdoc #2: 2011

ZALF, Allemagne Colorado School of Mines, USA Postdoc #3: 2012 - 2015 Université de Strasbourg



- Bonne pratique du français et de l'anglais
- Collaborations nationales et internationales



La modélisation du transport réactif en milieu poreux se réfère à la création de modèles informatiques intégrant une réaction chimique avec le transport de fluides à travers la croûte de la Terre.

Transfer de la chaleur :

- Advection
- Conduction
- Convection

Transport des solutés :

- Advection
- Diffusion
- Dispersion hydrodynamique
- Transport facilité avec les phases mobiles

Transport facilité avec les

Réactions géochimiques :

- Sorption/désorption, échange d'ions
- Réactions acido-basique
- Complexation aqueuse
- Dissolution and précipitation des minéraux
- Réaction de réduction et d'oxidation (redox).
- Fractionnement des isotopes



Modèles couplés transport-réaction (échelle de VER)

Conservation du mouvement

Fluide
$$q_f = -rac{k_{
m int}k_{r,f}}{\mu_f} iggl(rac{\partial p_f}{\partial z} +
ho_f giggr)$$

Conservation de l'énergie

$$\left[(1 - \phi)C_p^s \rho_s + \phi C_p^f \rho_f \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (\kappa_T \nabla T) - \nabla (\rho_f C_p^f q T) + \sum_{m=1}^{N_m} \Delta H_m R_m$$

Conservation de la masse

Fluide
$$\frac{\partial (\phi \rho_f)}{\partial t} + \nabla (\rho_f q_f) = 0$$

Solide
$$\frac{\partial (1-\phi)
ho_s}{\partial t} +
abla (
ho_s q_m) = \sum_{m=1}^{N_m}
ho_m V_m R_m$$

Conservation de la masse des solutés

$$\frac{\partial (\phi C_i)}{\partial t} = \nabla (\phi D_i \nabla C_i) - \nabla (qC_i) - \sum_{r=1}^{N_r} v_{ir} R_r - \sum_{m=1}^{N_m} v_{im} R_m$$

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = V_m R_m$$

Les codes de calcul:

- HYDRUS
- COMSOL Multiphysics
- KIRMAT, KINDIS
- PREEQC

- MIN3P
- MODFLOW
- Télémac
- HYDROGEOCHEM



Thèmes de recherche

- 1. Modélisation du transport de l'eau et des HAPs dans les sols contaminés. Université de Lorraine, France ZALF, Allemagne
- 2. Développement des modèles conceptuels pour modéliser l'évaporation de l'eau et le transport des polluants dans la zone nonsaturée critique.

Colorado School of Mines, Etats-Unis



3. Modélisation de l'interaction eau-roche dans le contexte du stockage des déchets nucléaires et de la géothermie profonde. Université de Strasbourg, France

Argilite de Callovo-Oxfordien

Granite profonde



Thèse, Université de Lorraine



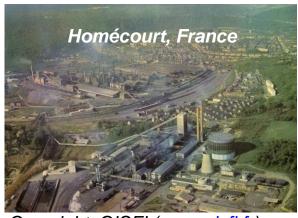






Thèmes de recherche:

Modélisation du transport de l'eau et des **HAP** dans les sols contaminés.



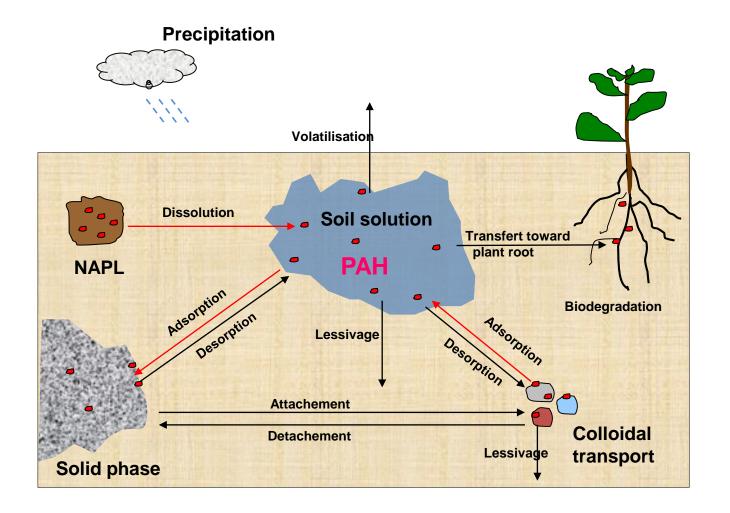




Copyright: GISFI (www.gisfi.fr)

- Les cessations d'activité et fermetures d'usines ont créé des friches industrielles.
- Dans les sols de friches industrielles : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), métaux (Pb, Zn, Cd...), etc.
- Nécessité de comprendre le transport et le devenir des HAP.

Transport et devenir des HAP



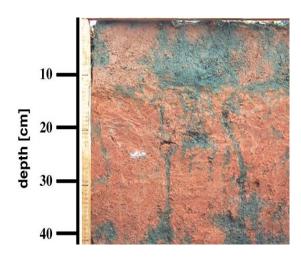
De nombreux processus influencent le transport et le devenir des HAP dans la zone non-saturée critique.

Transport et devenir des HAP

☐ Processus associés :

- Le transport préférentiel de l'eau
- Le transport hors équilibre physique et/ou chimique des polluants
- Le transport facilité par les colloïdes

e.g. transport préférentiel



Sander et Gerke, 2007

□ Prise en compte des processus mentionnés :

- Le nombre de paramètres augmente avec la complexité du modèle.
- · Les paramètres ne sont pas toujours accessibles.

Problématique et objectifs

Optimisation des paramètres :

- Les données expérimentales pour une telle étude contiennent-elles suffisamment d'information pour pouvoir estimer les paramètres ?
- Les paramètres sont-ils corrélés entre eux ?
- La qualité des données expérimentales est-elle suffisante ?
- ➡ Etude de l'estimabilité (estimability en anglais) des paramètres

Objectifs principaux :

- (i) Etudier l'estimabilité des paramètres
- (ii) Optimiser les paramètres par la méthode d'optimisation

Analyse de l'estimabilité

■ Estimabilité : capacité d'estimer les paramètres correctement à partir des données expérimentales (Yao et al., 2003. Polym. React. Eng.)

Estimabilité d'un paramètre p contrôlée par :

- La forte sensibilité du paramètre *p* par rapport aux données mesurées
- La corrélation entre le paramètre p et les autres paramètres du modèle

Coefficient de sensibilité

Matrice de sensibilité (Z)

$$I_{t}^{*} = \frac{p_{m}}{h_{t}} \left(\frac{h_{t}^{+} - h_{t}^{-}}{2\Delta p_{m}}\right)_{t=1,\dots,tn}$$

$$Z = \begin{bmatrix} I_{1}^{*} \Big|_{t_{1}} & \dots & I_{m}^{*} \Big|_{t_{1}} \\ I_{1}^{*} \Big|_{t_{2}} & \dots & I_{m}^{*} \Big|_{t_{2}} \\ \dots & \dots & \dots \\ I_{1}^{*} \Big|_{t_{n}} & \dots & I_{m}^{*} \Big|_{t_{n}} \end{bmatrix}$$

Technique mathématique (script programmé en Matlab) pour identifier le nombre de paramètres estimables

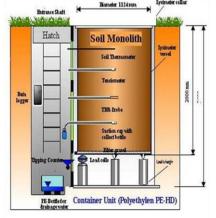


Différentes échelles des expériences

Colonnes de sol



Lysimètres





Parcelles







Transport des HAP en colonne de laboratoire

Conditions d'écoulement non-saturées

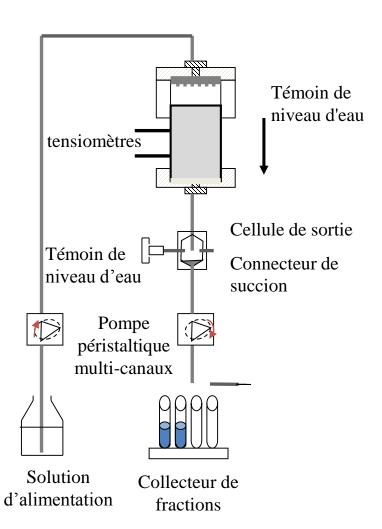
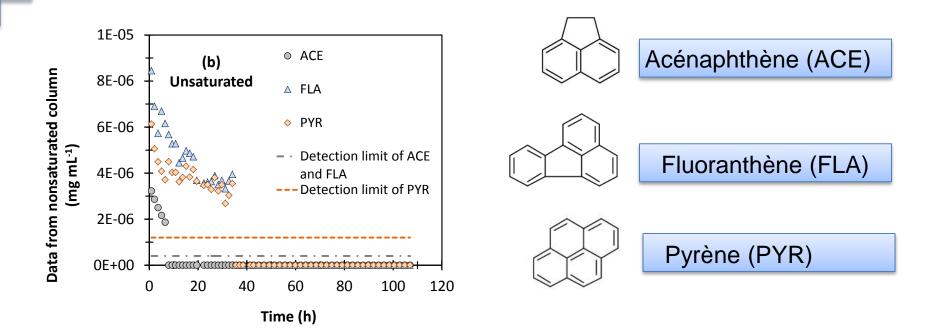


Table 1Characteristics of the saturated and unsaturated soil columns.

Parameters	Unit	Saturated column	Unsaturated column
Column length	cm	21	21
Column diameter	cm	9.4	9.4
Soil amount	g	1 832	1 834
Bulk density	$\rm g~cm^{-3}$	1.26	1.26
Experimental Vo	mL	724	704
Porosity	-	0.48 ± 0.01	0.46 ± 0.01
Flow rate	mL min ⁻¹	3.1 ± 0.1	2.9 ± 0.1
Darcy velocity	cm min ^{−1}	0.044	0.040
Pore-water velocity	cm min ⁻¹	0.090	0.086
Suction	cm	0	-31 ± 1

Données expérimentales



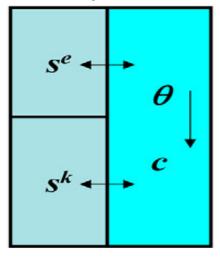
Nombre de Damköhler :

$$D_a = \frac{R_d \omega}{v/L}$$

- R_d est le coefficient de retard des HAP
- •ω est la vitesse de désorption (1er ordre) (T-1)
- v est la vitesse moyenne de pore (L T-1)
- L est la longueur de la colonne (L)
- ▶ Les HAP possèdent un degré élevé de transport hors équilibre.

Transport hors équilibre des HAP

Modèle à deux sites de sorption (code HYDRUS)



Simunek et van Genuchten, 2008

$$s = s^e + s^k$$

Sorption linéaire

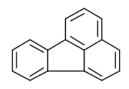
$$s^e = f_e K_d c$$

Sorption cinétique
$$\frac{\partial s^k}{\partial t} = \omega \left[(1 - f_e) K_d c - s^k \right]$$

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} + \rho \frac{\partial s^{e}}{\partial t} + \rho \frac{\partial s^{k}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_{e} \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial(qc)}{\partial z} - \phi$$

Modèle	Paramètre	Unité	Description des paramètres	Valeur
	f _e	-	Fraction de sites à sorption instantanée	0,5
2SM	ω	h ⁻¹	Constant cinétique du 1er ordre	0,1
	λ	cm	Dispersivité	1,7
	\mathbf{K}_d^FLA	cm³ mg ⁻¹	Coefficient de distribution de FLA	21,42

Analyse de l'estimabilité : exemple de résultats



Fluoranthène (FLA)

$$Z = \begin{bmatrix} f_{e}|_{t_{1}} \lambda|_{t_{1}} \omega|_{t_{1}} K_{d}|_{t_{1}} \\ f_{e}|_{t_{2}} \lambda|_{t_{2}} \omega|_{t_{2}} K_{d}|_{t_{2}} \\ \vdots \\ f_{e}|_{t_{n}} \lambda|_{t_{n}} \omega|_{t_{n}} K_{d}|_{t_{n}} \end{bmatrix}$$

■ Corrélation entre les paramètres

Parameter	f _e	λ	ω	K _d
f	-	24.18	89.74	99.99
λ		-	12.88	77.51
ω			-	5.65
K_d				-

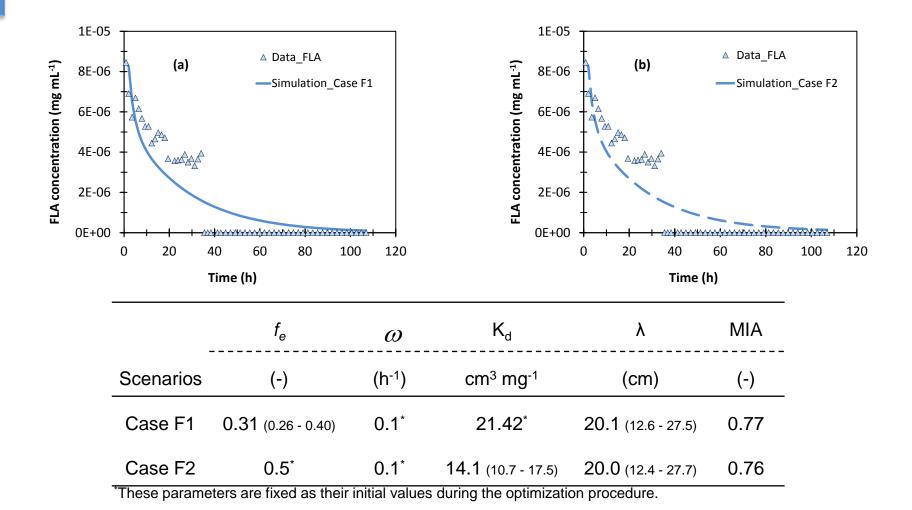
Forte corrélation : f_e avec K_d, ω

■ Estimabilité des paramètres

Magnitudes	f_{e}	λ	ω	K_{d}
M_Z	89.65	5.49	5.02	73.70
M_R2	0	4.16	0.52	0.01
M_{R3}	0	0	0.45	2.3 x10 ⁻³
M_{R4}	0	0	0	2.2 x10 ⁻³
I (%) →	8.42	2.88	3.92	7.63

- → Estimabilité:
 - f_e, λ
 - K_d, λ

Modélisation vs expérience : FLA



La certitude des paramètres estimés est améliorée quand on étudie l'estimabilité des paramètres avant la procédure d'estimation.



Méthodologie & contribution marquante

Phénomènes étudiés :

- Transport hors équilibre des HAP et des métaux
- Écoulement préférentiel de l'eau
- Hystérésis de la rétention d'eau

➤ Méthodologie :

- Programmer un module en Matlab pour coupler une technique mathématique d'estimabilité et le code HYDRUS.
- Valider les calculs en s'appuyant sur les données expérimentales.

Contributions marquantes :

- ✓ Étude approfondie de la quantité d'information des données.
- ✓ Évaluation de la corrélation et de l'estimabilité des paramètres.
- ✓ Suggestion du design des expériences dans l'avenir.



Écoulement préférentiel



Postdoc, CESEP, Colorado School of Mines, Etats-Unis

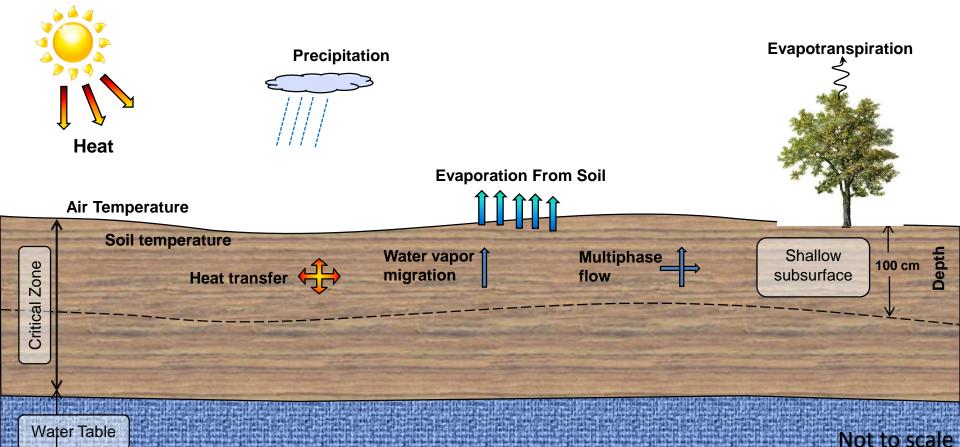




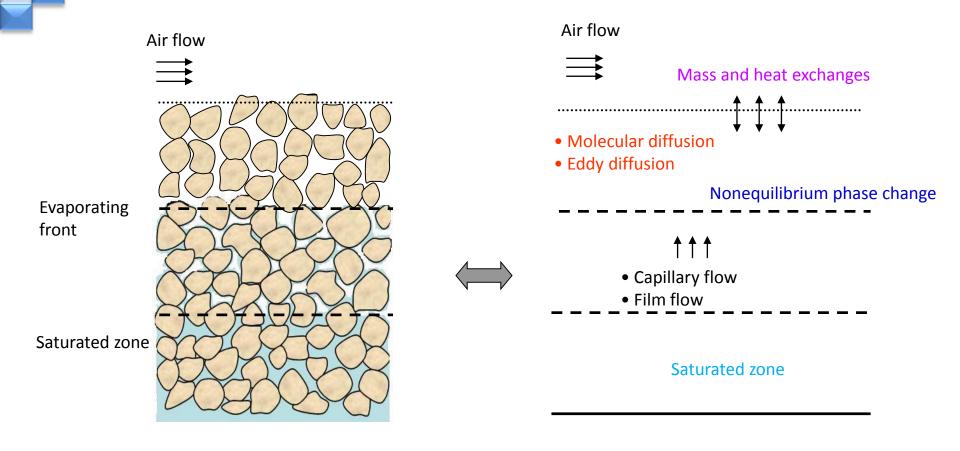


Thème de recherche :

Développement des modèles conceptuels pour modéliser l'évaporation de l'eau à partir de la surface du sol et le transport des polluants dans la zone non-saturée.



Evaporation de l'eau : modèle conceptuel



→ Modèle conceptuel :

- Transport de la vapeur d'eau
- Transfer de la chaleur
- Transport multiphasique (eau-air)
- Échange à la surface atmosphère-sol
- Échange hors équilibre de la vapeur d'eau

Evaporation de l'eau : modèle conceptuel

Equations principales :

Transport multiphasique

$$f_L = -\frac{k_{\text{int}}k_{r,w}}{\eta_w} \left(\frac{\partial p_w}{\partial z} + \rho_w g \right)$$

$$f_g = -\frac{k_{\text{int}}k_{r,g}}{\eta_g} \left(\frac{\partial p_g}{\partial z}\right)$$

Transfer de la chaleur

$$f_{H} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} + C_{W} \rho_{w} \frac{f_{L}}{\theta_{w}} T + C_{a} \rho_{a} \frac{f_{g}}{\theta_{g}} T$$

Transport de la vapeur d'eau

$$f_{V} = -D_{eff} \frac{\partial \rho_{v}}{\partial z} + \rho_{v} f_{g} - D_{d} \frac{\partial \rho_{v}}{\partial z}$$

Echange hors équilibre de la vapeur d'eau

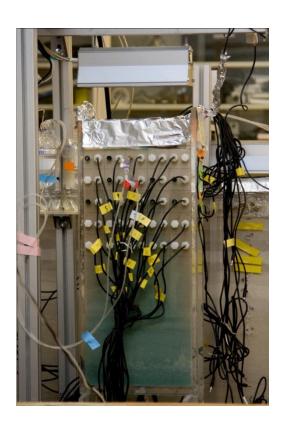
$$f_{vw} = c \frac{RT}{M_w} (\theta_w - \theta_r) [C_{vs} H_r - C_v]$$

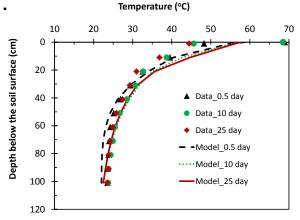
> Méthodologie :

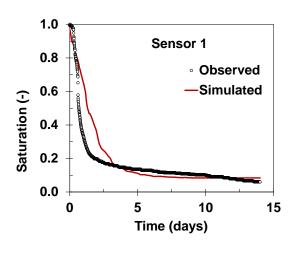
- Formuler les équations des processus de transport-réaction et puis les résoudre par COMSOL Multiphysics.
- Valider les calculs en basant sur les données expérimentales.

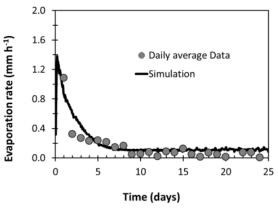
Validation & Contribution marquante

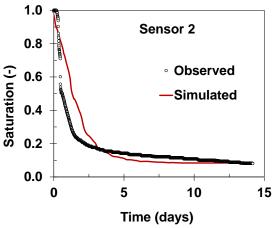
Validation des calculs :











Contribution marquante :

✓ Le modèle conceptuel est amélioré par rapport aux modèles existants dans la littérature sur le sujet.

1

Postdoc, LHyGeS, Université de Strasbourg







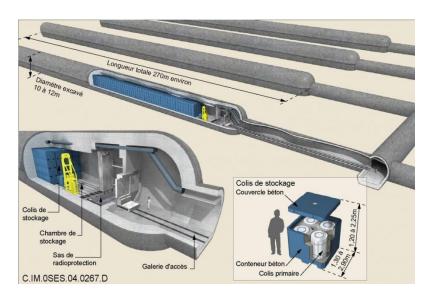


Thème de recherche :

Modélisation de l'interaction entre **fer-ciment-argile-eau** dans le contexte du stockage des déchets nucléaires.

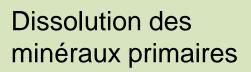


Stockage des déchets radioactifs



Source: ANDRA

Modèles couplés réaction-transport



Précipitation des minéraux

Interactions eau-roche

Processus de transport : convection, diffusion

corrosion, complexation, échange des ions

Dissolution des minéraux

$$r_d = k_d S_m^{eff} \alpha_{H^+}^n \left(1 - \left(\frac{Q_m}{K_m} \right)^{n1} \right)^{n2}$$

Précipitation des minéraux

$$r_p = k_p S_m^{eff} \left[\left(\frac{Q_m}{K_m} \right)^p - 1 \right]^q$$

Conservation de la masse des solutés

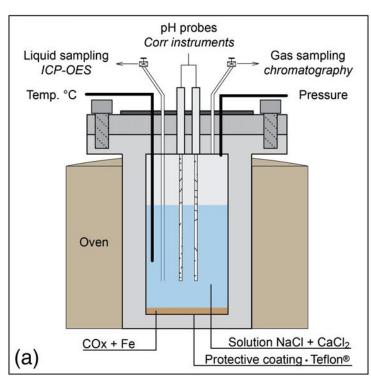
$$\frac{\partial (\phi C_i)}{\partial t} = \nabla (\phi D_i \nabla C_i) - \nabla (qC_i) - \sum_{r=1}^{N_r} v_{ir} R_r - \sum_{m=1}^{N_m} v_{im} R_m$$

> Méthodologie :

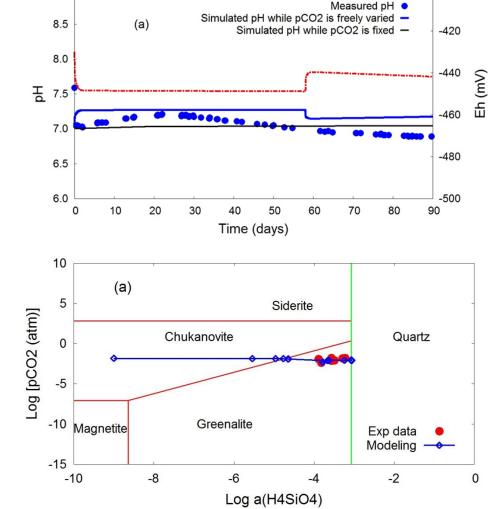
 Appliquer les approches thermodynamique et cinétique pour modéliser les processus physico-chimiques associés.

Comparaison avec les données expérimentales

9.0



Boudelle et al., 2014



> Contribution marquante :

✓ Compréhension approfondie des mécanismes d'interactions eau-roche à l'échelle de temps longue et courte. -400

Postdoc, LHyGeS, Université de Strasbourg





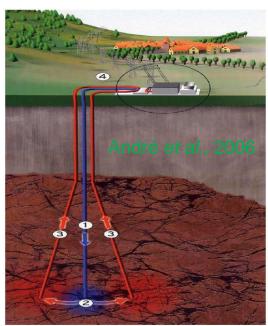




Thème de recherche :

Modélisation du transport réactif du fluide géothermal réinjecté dans le réservoir de géothermie de Soultz : évolution chimique et isotopique du fluide et transformations minéralogiques.

Géothermie profonde de Soultz



> Phénomènes associés :

- Transfert de la chaleur, dissolution/précipitation des minéraux, spéciation et transport des éléments chimiques.
- Fractionnement isotopique...



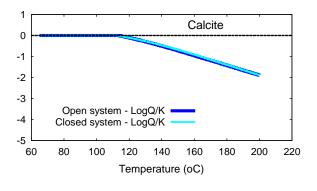
Méthodologie & contribution marquante

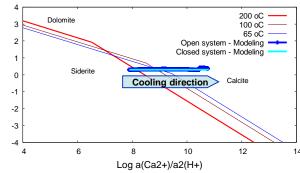
> Méthodologie :

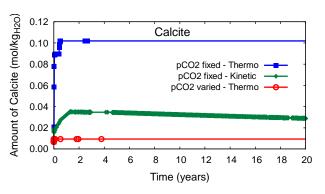
 Couplage thermique-hydrodynamique-chimique pour modéliser les processus associés.

Contribution marquante :

✓ Compréhension approfondie des mécanismes d'interactions fluide-roche dans le réservoir géothermique.







Intérêts de recherche

- **❖** Développement d'outils de modélisation.
 - Modèles mécanistiques des couplages entre processus physicobiogéochimique-hydrodynamique.
 - La plate-forme et/ou le code de modélisation.
- Etude des interactions entre les activités humaines et les systèmes hydrologiques.
 - Contaminations des hydrosystèmes.

Les animaux du bassin de la Loire contaminés par des polluants

LE MONDE | 25.02.2013 à 11h28 • Mis à jour le 26.02.2013 à 15h55 |

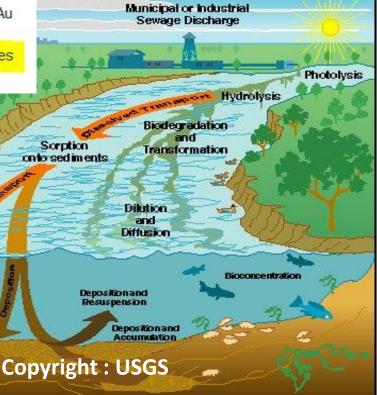
Par Catherine Vincent

Abonnez vous à partir de 1 € 📁 Réagir 🌟 Classer 🚔 🔀

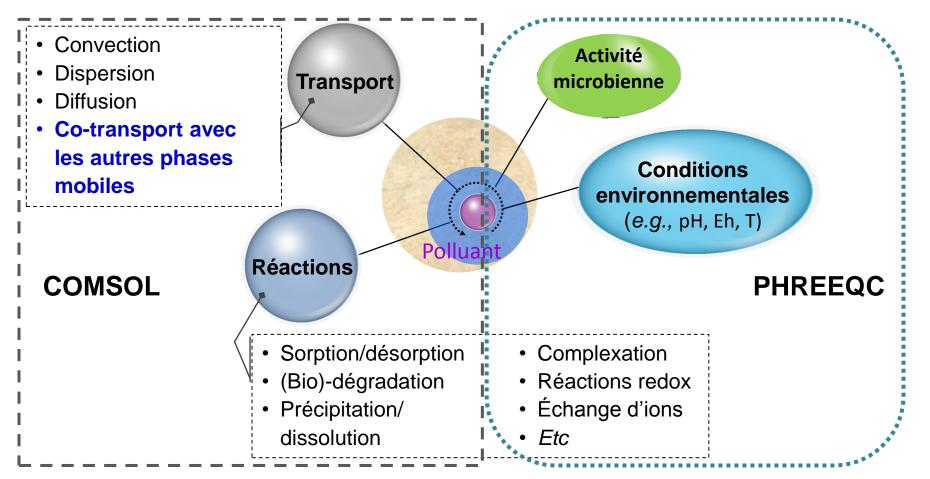
f Partager (436)

■ Tweeter

Le point commun entre le balbuzard-pêcheur, la loutre, l'anguille, l'écrevisse de Louisiane, le poisson-chat et la corbicule ? Tous ont été les acteurs d'une étude écotoxicologique sans précédent, menée sur l'ensemble du bassin de la Loire. Au terme de trois ans de collectes et d'analyses, ces travaux montrent qu'aucun individu d'aucune espèce, quel que soit le lieu où il vit, n'échappe à la pollution des eaux ligériennes.

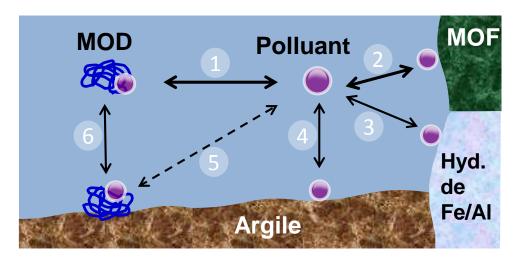


Développement et application d'une approche couplée hydrologie-biogéochimie



- ▶ Développer une approche intégrée et performante permettant de prendre en compte les processus étudiés.
- Combiner les avantages du code COMSOL avec ceux du code géochimique PHREEQC.

Interactions entre matière organique dissoute – polluant



- Complexation polluant- matière organique dissoute (**MOD**)
- Adsorption/désorption polluant matière organique fixé (MOF)
 - ☐ Adsorption/désorption :
- Polluant Hydroxyde de Fe/Al
- 4 Polluant Argile
 - Polluant MOD adsorbée
- 6 MOD Argile
 - ☐ Autres processus et facteurs



Problématique:

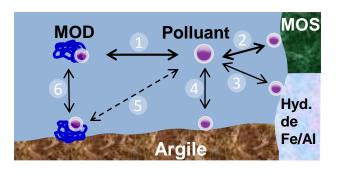




Objectifs:

Les interactions entre la MO et le polluant peuvent contrôler la biodisponibilité et la toxicité du polluant dans l'environnement.

Développer le modèle conceptuel qui prend en compte les interactions entre la MO et le polluant, ainsi que des processus associés pour mieux évaluer la biodisponibilité et le devenir des polluants dans les milieux aquatiques.



COMSOL



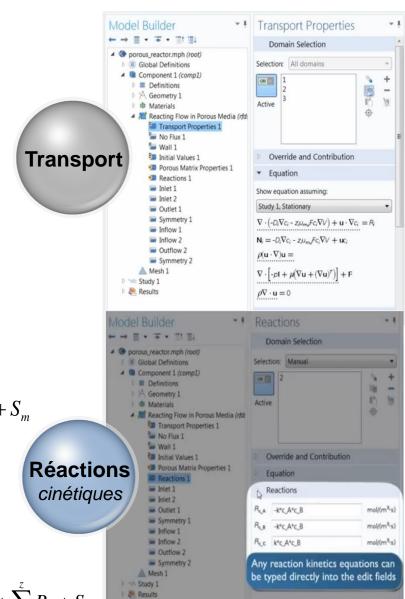
Système homogène et continu à l'échelle du volume élémentaire représentatif.

Formulation mathématique :

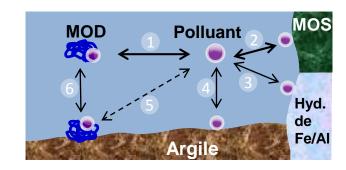
$$\mathbf{MOD} \qquad \frac{\partial (\theta_m C_m)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_a S_m)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \right) - \frac{\partial (q_m C_m)}{\partial x} + \sum_{1}^{\nu} R_m + S_m$$

Polluant (e.g. HAP, pesticide...)

$$\frac{\partial(\theta_{p}C_{p})}{\partial t} + \left[\frac{\partial(\rho_{mos}S_{p-mos})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{hfer}S_{p-hfer})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{a}S_{p-a})}{\partial t}\right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta_{p}D_{p}\frac{\partial C_{p}}{\partial x}\right) - \frac{\partial(q_{p}C_{p})}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta_{m}D_{p-m}\frac{\partial(C_{p}S_{p-m})}{\partial x}\right) - \frac{\partial(q_{m}C_{p}S_{p-m})}{\partial x} + \sum_{1}^{z}R_{p} + S_{p}$$



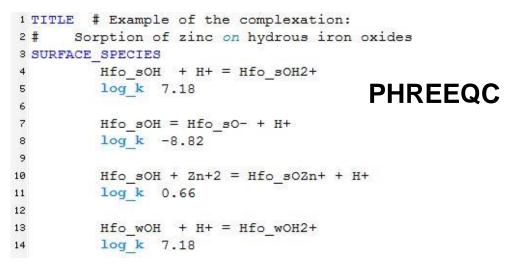
Apporter mon expertise en géochimie pour la recherche au GéHCO.





Processus thermodynamiques:

Prise en compte des autres processus tels que : la complexation, l'échange d'ions, les réactions redox, etc.





Conditions environnementales:

Influence des conditions bio-physicochimiques de l'environnement : pH, Eh, force ionique, température, etc.

```
# Example of the aqueous solution
 2 SOLUTION 1
           units
                   ppm
                    8.22
           pH
                    8.451
                   25.0
           temp
           redox
                   0(0)/0(-2)
                            412.3
           Ca
                            10768.0
           Fe
                            0.002
11
                            19353.0
          Alkalinity
12
                            141.682 as HCO3
13
           S(6)
                            2712.0
           N(5)
                            0.29
                                     as NO3
           0(0)
                            1.0
                                     as 02(q)
```

Validation du modèle développé :

Caractérisation du polluant mobile

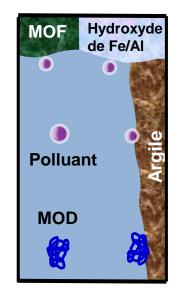
- Caractérisation de la MOD
- Caractérisation de la MOF
- Interactions entre le polluant et la MOD et la MOF

Données utiles :

Données nécessaires :

Conditions bio-physicochimiques

Expériences en conditions contrôlées



Autres applications

- Autres types de polluants : polluant métallique, nanoparticules
- ❖ Différent types de phases mobiles : sédiments, colloïdes

Base solide en mathématique

Compétences fortes en modélisation

Flexibilité de COMSOL & PHREEQC



Concept nouveau

Faisable au GéHCO !?

Méthodologie globale

➡ Utile pour le GéHCO !?

afin d'étudier le transport et devenir des

polluants dans les milieux aquatiques

Application

performante, flexible

Un large spectre des polluants

Demande de financement :

- Agence de l'Eau Loire Bretagne
- Région Centre Val de Loire
- Agence nationale de la recherche

Stratégie de recherche

Méthodologie :

- Approches expérimentales
- Méthodes numériques

Collaborations:

- Collaborations nationales : GéHCO, LhyGeS, LRGP, BRGM, LEESU...
- Collaboration internationales :
 Caltech, Mines, ZALF, USTH...



