

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Civile

A.a. 2020/2021

Sessione di Laurea di Luglio 2021

Revisione di alcuni espetti idraulici e meccanici di interesse per lo stoccaggio geologico di CO₂

Relatore:

Prof. Guido MUSSO

Correlatore:

Ing. Vincenzo Sergio VESPO

Candidato:

Lorenzo IPPOLITO

Sommario

Indice delle figure	6
Indice delle tabelle	9
CAPITOLO 1 - Introduzione	.10
1.1 - I problemi del consumo energetico e del cambiamento climatico	. 10
1.2 - Il sequestro dell'anidride carbonica come tecnica di mitigazione delle emissioni di CO2	. 11
CAPITOLO 2 - Proprietà chimiche della CO ₂ e interazione con l'acqua e i minerali	.15
2.1 - Proprietà fisico-chimiche della CO ₂	. 15
2.1.1 - Densità e viscosità della CO ₂	. 15
2.1.2 - Altre proprietà della CO ₂	. 18
2.1.3 - Stato supercritico della CO ₂	. 21
2.2 - Interazioni della CO ₂ con l'acqua	. 22
2.2.1 - Dissoluzione della CO ₂ in acqua	. 22
2.2.2 - Dissoluzione dell'acqua nella CO ₂	. 25
2.3 - Interazioni chimiche con i minerali	. 26
2.3.1 - Reazione di formazione di gesso	. 26
2.3.2 - Reazioni con argille e feldspati	. 26
2.3.3 - Reazioni di alterazione del cemento	. 28
2.3.4 - Le interazioni fra SC-CO ₂ e roccia	. 28
2.3.5 - Prove di interazione geochimica	. 29
CAPITOLO 3 - Aspetti meccanici dello stoccaggio geologico di CO2	.32
3.1 - Caratteristiche richieste alle rocce serbatoio e di copertura	. 35
3.1.1 - Caratteristiche dell'host-rock	. 35
3.1.2 - Caratteristiche del caprock	. 36
3.1.4 - Effetti geomeccanici derivanti dall'iniezione e dalla permanenza della CO ₂ nelle formazioni geologiche	. 38
3.2 - Valutazione dello spostamento indotto dall'iniezione di un fluido in pressione	. 39
3.3 - Valutazione delle variazioni di stato tensionale indotto dall'iniezione	. 41
3.4 - Problematiche relative ai pozzi di stoccaggio	. 42
3.5 - Effetti dell'interazione con la CO ₂ sul comportamento meccanico di rocce di copertura	. 45
3.5.1 - Caratterizzazione meccanica della Pierre Shale (Zhou et al., 2010)	. 45
3.5.2 - Prove di compressione triassiale	. 46
3.5.3 - Point Load Test	. 49
3.6 - Simulazioni numeriche relative alle problematiche riscontrabili in un sito di stoccaggio	. 53
3.6.1 - Simulazione per l'identificazione del sollevamento del sito di In Salah	. 53

3.6.2 - Simulazione relativa al potenziale di sismicità alla scala locale	
3.6.3 - Simulazione relativa al potenziale di sismicità alla scala della faglia	
3.6.4 - Simulazione relativa alla possibilità di apertura di fratture attraverso le quali pos perdite	ssano verificarsi 60
3.7 - Aspetti relativi al monitoraggio	
CAPITOLO 4 - Aspetti idraulici dello stoccaggio geologico della CO ₂	66
4.1 - Concetti idraulici fondamentali	
4.1.1 - Tensione d'interfaccia e tensione superficiale	
4.1.2 - Angolo di contatto	
4.1.3 - Pressione capillare	
4.1.5 - Curva di ritenzione	75
4.1.6 - Isteresi della curva di ritenzione	
4.1.7 - Curva di ritenzione di Van Genuchten (1980)	
4.2 - Legge di Darcy per il flusso bifase	
4.3 - Bilancio di massa e modello completo	
4.4 - Problematiche relative alla tenuta della copertura	
4.4.1 - Meccanismi di tenuta del caprock	
4.4.2 - Meccanismi di perdita della CO ₂	
4.4.3 - Ritiro dell'argilla attraverso l'essiccazione della CO2	
4.5 - Determinazione sperimentale della pressione di soglia	
4.5.1 - Porosimetria a mercurio	
4.5.2 - Metodo standard (metodo step-by-step)	
4.5.3 - Metodo dell'iniezione continua	
4.5.4 - Metodo della pressione capillare residua	
4.5.5 - Metodo della pressione di soglia dinamica	
CAPITOLO 5 - Modellazione numerica delle prove di Pulse Decay	
5.1 - La prova di Pulse Decay	
5.1.1 - Tecnica e apparato sperimentale	
5.2 - Modellazione matematica della prova	
5.3 - Simulazione agli elementi finiti	
5.3.1 - Caratteristiche generali del software COMSOL Multiphysics®	
5.3.2 Interfaccia legge di Darcy all'interno di Comsol Multiphysics®	
5.3.3 - Equazioni di bilancio fornite da COMSOL Multiphysics®	
5.4 - Simulazione preliminare della prova di Pulse Decay	117
5.4.1 - Descrizione della geometria adottata	
5.4.2 - Condizioni al contorno	
5.4.3 - Valori dei parametri assunti	

5.4.4 - Caso 1: Impulso di pressione decrescente (da 10 kPa a 8 kPa)	
5.4.5 - Caso 2: Impulso di pressione crescente (da 10 kPa a 12 kPa)	123
5.4.6 - Analisi dell'influenza delle dimensioni dei serbatoi sui tempi di equilibrio	125
5.5 - Simulazione della prova di Zhou et al. (2010)	127
5.5.1 - Descrizione della geometria adottata	127
5.5.2 - Condizioni al contorno	127
5.5.3 - Valori dei parametri assunti	128
5.5.4 - Simulazione della prova di Zhou et al. (2010) per la determinazione della permeabilità	129
5.5.5 - Analisi di sensitività sull'effetto della grandezza del serbatoio di valle	133
CAPITOLO 6 - Conclusioni	143
Riferimenti bibliografici	147
Ringraziamenti	150

Indice delle figure

Figura 1.1 - Analisi delle emissioni di CO2 avvenute nel passato e previste in futuro (Espinoza et al	.,
2011)	1
Figura 1.2 - Localizzazione dei siti in cui sono previste o in corso attività rilevanti di stoccaggio di	
CO ₂ (Benson et al., 2005)1	2

Figura 2.1 - Diagramma di stato della CO ₂ (Nelson et al., 2005)1	5
Figura 2.2 - Densità e viscosità della CO ₂ e dell'acqua in funzione della profondità, sia in	
applicazioni on-shore che off-shore (Espinoza et al., 2011)1	8
Figura 2.3 - Variazione della solubilità della CO ₂ in acqua al variare di temperatura e pressione	
(Nelson et al., 2005)1	9
Figura 2.4 - Concentrazione della CO2 dissolta in funzione di temperatura e pressione in acqua pur	a
(sinistra) e in acqua salmastra con concentrazione salina di 200 g/l (destra) (Gaus, 2010)2	20
Figura 2.5 - Riduzione del pH dell'acqua in relazione all'entità di CO ₂ dissolta (modificato da	
Espinoza et al., 2011)2	24

Figura 3.1 - Grafico riportante il contributo delle varie tipologie di intrappolamento in funzione del tampo di staggaggio (Pengon et al. 2005)
Eisure 2.2. Ecompio di conformazione di una staccazzia conforma della CO, con scheme relative
Figura 5.2 - Esemplo di conformazione di uno stoccaggio geologico della CO_2 con schema relativo
ai comportamento idraulico ira le fasi di CO_2 e acqua (modificato da Espinoza & Santamaria, 2017)
Figura 3.3 - Rappresentazione schematica delle possibili vie di fuga attraverso un pozzo
abbandonato (Rutqv1st, 2012)43
Figura 3.4 - Attrezzatura di laboratorio utilizzata nella prova (Zhou et al., 2010)46
Figura 3.5 - Curva sforzo-deformazione del campione 00PA05 (Zhou et al., 2010)47
Figura 3.6 - Andamento sperimentale delle tensioni rispetto al tempo della prova triassiale (Zhou et
al., 2010)
Figura 3.7 - Inviluppo di rottura delle Pierre Shale: in blu sono riportati gli inviluppi relativi
all'UCS, in rosso quelli relativi alla resistenza residua (Zhou et al., 2010)
Figura 3.8 - Campioni di Pierre Shale dopo la rottura tramite Point Load Test (Zhou et al., 2010).50
Figura 3.9 - Modellazione accoppiata del sollevamento della superficie del terreno intorno a un
pozzo di iniezione orizzontale a In Salah (modificato da Rutqvist, 2012)
Figura 3.10 - Risultati della modellazione non isotermica accoppiata del flusso multifase
dell'injezione di CO ₂ che mostra i cambiamenti nella pressione e nella temperatura del fluido del
serbatoio dopo circa 3 anni di iniezione (Rutqvist, 2012)
Figura 3.11 - Potenziale calcolato di sismicità indotta espresso in termini di margine resistenza-
tensione dono circa 3 anni di iniezione (Rutavist 2012) 56
Figure 3.12 - Modello di simulazione di un evento sismico avente una magnitudo $M_{\rm m} = 3.4$
(Rutavist 2012) (12)
Figure 2.12 Confronto fre i rigultati relativi alla stime del momento sigmico attenuti de Canno a
Putavist (2011b) o i doti giò presonti in latterature rispotto al reggio della sorgente del signe e
(1) (20110) e i dau gia presenti in feueratura rispetto ai raggio della sorgente del sisma
(modificato da Kutqvist, 2012)60

Figura 4.1 - Andamento semplificato delle tensioni d'interfaccia (modificato da Bear & Cheng,
2010)
Figura 4.2 - Bilancio delle forze su un'interfaccia curva (Bear & Cheng, 2010)
Figura 4.3 - Schematizzazione di un tubo capillare (Bear & Cheng, 2010)
Figura 4.4 - Distribuzione dell'acqua e dell'aria a differenti gradi di saturazione (Bear & Cheng,
2010)
Figura 4.5 - Processo graduale di drenaggio e imbibizione (Bear & Cheng, 2010)77
Figura 4.6 - Curva di pressione capillare durante un processo di drenaggio (modificato da Bear &
Cheng, 2010)
Figura 4.7 - Isteresi della curva di ritenzione (modificato da Bear & Cheng, 2010)80
Figura 4.8 - Effetto dell'aria intrappolata sulle curve di ritenzione (Bear & Cheng, 2010)80
Figura 4.9 - Curva ottenuta da porosimetria al mercurio (Wu et al., 2020)94
Figura 4.10 - Schema di un tipico impianto usato nei metodi diretti per la misurazione della per la
misurazione della pressione di soglia (Wu et al., 2020)
Figura 4.11 - Variazioni di pressione che avvengono usando il metodo standard (Wu et al., 2020) 97
Figura 4.12 - Tipica variazione di pressione ottenibile usando il metodo dell'iniezione continua (Wu
et al., 2020)
Figura 4.13 - Procedure sperimentali utilizzate e curve di pressione di soglia ottenute da Hildebrand
et al. (2002)
Figura 4.14 - Curva della pressione di soglia per il metano ottenuta partendo da un campione saturo
di acqua (Hildebrand et al., 2002)100
Figura 4.15 - Schema dei parametri sperimentali registrati nello studio relativo al metodo della
pressione capillare residua e loro interpretazione in termini di processi capillari (modificato da
Hildebrand et al., 2002)
Figura 4.16 - Apparato sperimentale del metodo della pressione di soglia dinamica (Egermann et
al., 2006)
Figura 4.17 - Variazione del flusso di acqua nel metodo della pressione di soglia dinamica (Wu et
al., 2020)

Figura 5.1 - Schema della prova di Pulse Decay utilizzato da Bourbie e Walls (1982)	106
Figura 5.2 - Decadimento osservato nella prova di Pulse Decay eseguita da Bourbie e Walls (198	\$2),
posto a confronto con la soluzione analitica proposta e con il decadimento esponenziale ottenuto	da
Brace et al. (1968) (Bourbie & Walls, 1982)	108
Figura 5.3 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso decrescente e per una	
permeabilità riconducibile a quella di una sabbia molto fine	121
Figura 5.4 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso decrescente e per una	
permeabilità riconducibile a quella di un limo	121

Figura 5.5 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso decrescente e per una
permeabilità riconducibile a quella di un'argilla omogenea122
Figura 5.6 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso decrescente e per una
permeabilità riconducibile a quella di una roccia non fessurata
Figura 5.7 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso crescente e per una
permeabilità riconducibile a quella di una sabbia molto fine
Figura 5.8 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso crescente e per una
permeabilità riconducibile a quella di un limo
Figura 5.9 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso crescente e per una
permeabilità riconducibile a quella di un'argilla omogenea
Figura 5.10 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso crescente e per una
permeabilità riconducibile a quella di una roccia non fessurata
Figura 5.11 - Grafico bi-logaritmico utile a determinare l'influenza della presenza o meno del
serbatoio e della sua dimensione sul tempo di raggiungimento dell'equilibrio
Figura 5.12 - Esempio di analisi inversa per la determinazione del valore di permeabilità a partire
dal tempo di raggiungimento dell'equilibrio da parte di un campione posto nelle medesime
condizioni sperimentali
Figura 5.13 - Schema della prova di Pulse Decay di Zhou et al. (2010)
Figura 5.14 - Tentativi di determinazione della permeabilità130
Figura 5.15 - Confronto fra l'andamento sperimentale e quello ottenuto da simulazione della curva
di pressione del serbatoio a valle
Figura 5.16 - Confronto fra andamento delle pressioni a monte e a valle ottenuti per via
sperimentale e per via numerica
Figura 5.17 - Andamento delle pressioni per una situazione di assenza del serbatoio di valle 134
Figura 5.18 - Andamento delle pressioni per una lunghezza del serbatoio di valle pari a 0.25 cm. 134
Figura 5.19 - Andamento delle pressioni per una lunghezza del serbatoio di valle pari a 0.5 cm135
Figura 5.20 - Andamento delle pressioni per una lunghezza del serbatoio di valle pari a 1 cm 135
Figura 5.21 - Andamento delle pressioni per una lunghezza del serbatoio di valle pari a 1.27 cm. 136
Figura 5.22 - Andamento delle pressioni per una lunghezza del serbatoio di valle pari a 2 cm 136
Figura 5.23 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle assente 138
Figura 5.24 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle lungo 0.25
cm
Figura 5.25 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle lungo 0.5 cm
Figura 5.26 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle lungo 1 cm
Figura 5.27 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle lungo 1.27
cm
Figura 5.28 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle lungo 2 cm
Figura 5.29 - Confronto fra gli andamenti della pressione lungo il sistema per differenti valori di
lunghezza assunti dal serbatoio, ad un istante temporale di 20005 secondi142

Indice delle tabelle

Fabella 2.1 - Viscosità di gas e liquidi (Nelson et al., 2011)	.17
Гabella 3.1 - Risultati dei test triassiali (Zhou et al., 2010)	.48
Fabella 3.2 - Risultati del Point Load Test (Zhou et al., 2010)	.52
Fabella 5.1 - Parametri dell'aria considerati per la simulazione preliminare	118
Tabella 5.2 - Conducibilità idrauliche dei materiali considerati nella simulazione preliminare1	119
Tabella 5.3 - Parametri relativi al serbatoio nella simulazione preliminare	120
Tabella 5.4 - Parametri dell'azoto considerati nella simulazione della prova di Zhou et al. (2010)	128
Tabella 5.5 - Parametri relativi ai serbatoi nella simulazione della prova di Zhou et al. (2010)1	128

CAPITOLO 1 - Introduzione

1.1 - I problemi del consumo energetico e del cambiamento climatico

La necessità di perseguire un miglioramento della qualità di vita, non solo nei paesi sviluppati ma anche in quelli in via di sviluppo, ha posto l'umanità di fronte al problema del consumo energetico. Benché la possibilità del sopraggiungere di tale problematica sembrasse inesistente con l'inizio della Rivoluzione Industriale nel XIX secolo, l'arrivo del Terzo Millennio ha sancito la definitiva presa di coscienza sull'argomento, già paventata nel secolo scorso.

Come è noto, la principale fonte energetica utilizzata attualmente a livello mondiale proviene dai combustibili fossili. Le motivazioni che spingono a rivolgersi a tale tipologia di combustibile sono da sempre state principalmente il basso costo nelle lavorazioni che la riguardano e la sua grande disponibilità in natura. Al 2010 tale fonte energetica forniva il 90% del consumo energetico mondiale (Espinoza et al., 2011).

Sebbene a livello europeo la *European environment agency (Eea)* si sia dimostrata fiduciosa sul raggiungimento dell'obiettivo di utilizzo delle energie rinnovabili per una quota pari al 20% del fabbisogno energetico europeo (Natale, 2020), ciò non esula la comunità europea e internazionale al perseguire l'aumento di tale percentuale, in particolar modo in relazione alle problematiche ambientali derivanti dall'utilizzo dei combustibili fossili. Il loro uso è infatti strettamente correlato con le emissioni di CO₂ in atmosfera, il cui aumento è notevolmente problematico a causa delle caratteristiche che lo rendono un gas serra. Andando ad analizzare l'evoluzione della temperatura mondiale nel tempo si è potuto notare che la temperatura media della superficie terrestre è aumentata di circa di un valore $0,4\div0,8$ °C a partire dalla rivoluzione industriale. Inoltre, i modelli atmosferici prevedono un aumento di circa 3°C entro il 2100 se le emissioni antropiche di CO₂ continueranno a perseguire le tendenze attuali (Figura 1.1).

La *Framework Convention delle Nazioni Unite* sui cambiamenti climatici ha suggerito che la concentrazione atmosferica di CO₂ non dovrebbe superare le 450 ppm, in modo da evitare un impatto significativo sulle condizioni climatiche (Espinoza et al., 2011). Andando però ad analizzare i dati attuali, si può notare come tale limite sia pericolosamente vicino ad essere raggiunto. A giugno del 2020 è stato infatti raggiunto un nuovo record, toccando le 417,9 ppm: tale valore costituisce la più alta lettura mensile mai registrata. Questa constatazione porta a considerare come persino l'effetto delle misure mondiali di lockdown dovute alla pandemia per Covid-19 sia

stato pressoché invisibile. Risulta quindi doveroso riuscire a individuare delle nuove strategie che permettano un abbattimento delle emissioni inquinanti in atmosfera nel modo più efficace e veloce possibile.



Figura 1.1 - Analisi delle emissioni di CO2 avvenute nel passato e previste in futuro (Espinoza et al., 2011)

1.2 - Il sequestro dell'anidride carbonica come tecnica di mitigazione delle emissioni di CO_2

In tale situazione, sono diverse le strategie proposte dalla comunità scientifica per ovviare al problema dell'eccessiva presenza di anidride carbonica in atmosfera. Una delle più promettenti consiste nel sequestro e stoccaggio geologico della CO₂.

Prima di analizzare la tecnica vera e propria è bene ricordare che lo stoccaggio geologico di CO₂ nasce come processo naturale nella superficie della crosta terrestre, un processo della durata di centinaia di milioni di anni. L'anidride carbonica, derivante soprattutto dall'attività biologica dei residui organici, dall'attività ignea e dalle reazioni chimiche tra rocce e fluidi, ha la capacità di

accumularsi in particolari ambienti naturali del sottosuolo aventi proprietà fisico-chimiche che ne facilitano il confinamento. In tali ambienti essa può trovarsi in soluzione o in forma gassosa o supercritica, sia come miscela di gas che come CO₂ pura (Benson et al., 2005).



Figura 1.2 - Localizzazione dei siti in cui sono previste o in corso attività rilevanti di stoccaggio di CO₂ (Benson et al., 2005)

A partire da tali osservazioni, dall'inizio degli anni Settanta sono state intraprese pratiche di iniezione ingegnerizzata di CO₂ in formazioni geologiche del sottosuolo (Benson et al., 2005). Il primo caso dell'applicazione di tale tecnica è avvenuto in Texas (USA) attraverso un progetto di recupero migliorato del petrolio (*Enhanced oil recovery*, abbreviato con la sigla *Eor*) (Benson et al., 2005). In particolare, la tecnica *Eor* nasce al fine di massimizzare la produzione dei giacimenti di petrolio quasi esauriti mediante iniezione forzata di CO₂ nel sottosuolo, la quale facilita la risalita in superficie degli oli oggetto di estrazione. A partire dagli anni Novanta, un certo numero di compagnie petrolifere si è dimostrato interessato allo sviluppo delle nascenti tecnologie di sequestro e stoccaggio geologico dell'anidride carbonica come opzione per attuare una mitigazione del contenuto atmosferico di CO₂ (Benson et al., 2005). L'idea dietro tali processi tecnologici è quella di riuscire a catture la CO₂ dalle principali fonti stazionarie (ad esempio centri industriali, spesso

fonte di emissione sottoforma di scarto produttivo), trasportandola solitamente tramite condutture e iniettandola infine in strati geologici profondi (Benson et al., 2005) o comunque aventi particolari caratteristiche geo-idro-meccaniche che ne facilitano il contenimento. Nel 1996 la *Statoil* e i suoi partner avviarono al Sleipner Gas Field, nel Mare del Nord, il primo progetto di stoccaggio su larga scala al mondo (Benson et al., 2005). Il crescente interesse verso tale argomento ha permesso di cominciare a individuare su scala globale quei siti potenzialmente adatti allo stoccaggio, in modo da permettere una sempre maggiore diffusione dei processi di stoccaggio (Figura 1.2).

Ciò che emerge dai progetti sul campo finora condotti è che lo stoccaggio geologico della CO₂ può essere intrapreso efficacemente soprattutto in bacini sedimentari (Benson et al., 2005). I giacimenti di petrolio e di gas esauriti, ma anche i filoni profondi di carbone e le formazioni saline sono quindi tutte possibili formazioni di stoccaggio. In via generale è possibile notare che i bacini adatti allo stoccaggio di CO₂ sono accomunati dall'essere costituiti da spessi accumuli di sedimenti, formazioni rocciose permeabili e sature di acqua salmastre sottostanti a estese coperture di rocce a bassa porosità (Benson et al., 2005).

A livello prettamente teorico si può affermare che il successo delle tecniche di sequestro e stoccaggio dell'anidride carbonica dipende quindi dalla capacità di ottenere un corretto stoccaggio geologico del fluido: un contenimento adeguato si traduce in una situazione in cui la CO₂ è capace di rimanere stoccata in particolari siti senza migrare per tempi che vanno dalle centinaia alle migliaia di anni (Nelson et al., 2005). In particolare, si ritiene probabile che una scelta accurata del sito di stoccaggio possa permettere al 99% o più della CO2 iniettata di rimanere confinata efficacemente per 1000 anni (Benson et al., 2005). Al perseguimento di tale scopo contribuiscono le particolari caratteristiche fisico-chimiche della CO2 (come, ad esempio, la possibilità di essere ricondotta ad uno stato supercritico) ma anche le caratteristiche meccaniche e idrauliche dei siti di stoccaggio. A tal proposito si può anticipare che l'anidride carbonica può rimanere intrappolata nel sottosuolo in virtù di una serie di meccanismi. A livello fisico, per esempio, l'intrappolamento può avvenire sotto uno strato confinante impermeabile (caprock), ma anche a causa della ritenzione della CO₂ come fase immobile intrappolata negli spazi dei pori della formazione di stoccaggio. A livello chimico invece il contenimento può essere causato dalla dissoluzione della CO2 nei fluidi di formazione in sito, ma anche grazie al verificarsi di reazioni con i minerali presenti nella formazione di stoccaggio e nel caprock, le quali danno luogo alla produzione di minerali carbonati. Tali aspetti verranno ampliati e analizzati più nel dettaglio nei capitoli 2, 3 e 4 della presente tesi.

Alla luce dei fatti sopra esposti, si può dunque affermare che a partire dalla fine del secolo scorso, lo scopo dell'adozione delle varie metodologie di cattura e stoccaggio di anidride carbonica (solitamente indicate con l'acronimo anglosassone *CCS*, *Carbon Capture and Storage*) è andato sempre più a coincidere con l'obiettivo di rendere più sostenibile l'utilizzo dei combustibili fossili, riducendo drasticamente le emissioni di carbonio in atmosfera responsabili del surriscaldamento globale del pianeta, in modo da agire in contrasto al crescente cambiamento climatico. In particolare, il processo di interesse per la presente tesi riguarda non tanto la cattura della CO₂ ma piuttosto lo stoccaggio efficiente all'interno delle formazioni geologiche. In tal caso ci si riferisce a questi processi tramite l'acronimo *GCS (Geologic Carbon Storage*), traducibile come stoccaggio geologico del carbonio, in forma di anidride carbonica.

CAPITOLO 2 - Proprietà chimiche della CO₂ e interazione con l'acqua e i minerali

2.1 - Proprietà fisico-chimiche della CO₂

L'anidride carbonica (CO₂) è una sostanza incolore, inodore, non combustibile e relativamente non reattiva quando si trova nelle condizioni ambientali di temperatura e pressione (Nelson et al., 2005). Essa è un naturale componente dell'atmosfera terrestre. Nei paragrafi successivi si andrà ad analizzarne le proprietà fondamentali, nonché le caratteristiche principali delle interazioni che essa stabilisce con l'acqua e con i minerali del sito. Come si noterà, i fattori che più influenzano il comportamento della CO₂ sono la **temperatura** e la **pressione**.



2.1.1 - Densità e viscosità della CO₂

Figura 2.1 - Diagramma di stato della CO2 (Nelson et al., 2005)

A seconda della fase in cui la CO_2 può trovarsi, la sua **densità** può variare di molto. Orientativamente, osservando il diagramma di stato della sostanza, si possono individuare le seguenti condizioni (Figura 2.1):

- per basse pressioni e temperature via via crescenti, la CO₂ si trova principalmente sottoforma di **gas**;
- per condizioni di temperatura basse o crescenti con la pressione possiamo trovare la CO₂ anche sottoforma di **solido**, comunemente indicata col nome di ghiaccio secco;
- la CO₂ passa allo stato liquido ad una pressione di circa 6.4 MPa e una temperatura di 298°K (Espinoza et al., 2011);
- la CO₂ passa allo stato supercritico al raggiungimento di pressioni e temperature superiori a 7.4 MPa (1074 psi) e 304°K (88°F) (Nelson et al., 2005). In corrispondenza di tale coordinate nel diagramma di stato di identifica il cosiddetto "*punto critico*" (critical point).

È bene notare l'esistenza di un ulteriore punto, chiamato "*punto triplo*" (triple point), in cui le fasi solida, liquida e gassosa coesistono contemporaneamente. Tale punto si raggiunge in corrispondenza di un valore di pressione pari a circa 517 kPa (75 psi) e temperatura di circa 216°K (-70°F) (Nelson et al., 2005).

La densità della CO₂ varia quindi ampiamente a seconda delle condizioni di pressione e temperatura in cui si trova. Come può dedursi dal diagramma di stato, a temperatura e pressione atmosferiche essa si trova sotto forma di gas: in tale condizione la CO₂ risulta avere una densità 1,9 volte maggiore dell'aria (Nelson et al., 2005), mentre nelle stesse condizioni è più leggera dell'acqua dolce o salmastra (Espinoza et al., 2011). La CO₂ diventa più pesante dell'acqua marina a pressioni superiori a circa 28 MPa e una temperatura attorno ai 277°K (raggiunge una densità $\rho_{CO2} \cong 1035$ kg/m³). Tali condizioni sono raggiungibili ad una profondità di 3 km dal fondale marino, in cui la CO₂ si trova allo stato liquido (Espinoza et al., 2011). Espinoza et al. (2011) riportano inoltre che la densità può essere approssimata con un'equazione di stato cubica (attribuite a Peng e Robinson, 1976) o usando equazioni più accurate ma complesse (attribuite a Span e Wagner, 1996).

Per quanto invece concerne la **viscosità**, si ricorda che essa è definibile come la resistenza di un fluido allo scorrimento. Allo stato gassoso la viscosità della CO₂ rimane paragonabile a quella degli altri gas, di poco minore a quella dell'aria (Nelson et al., 2005). Per le applicazioni di iniezione è importante notare che la viscosità della CO₂ risulta essere molto bassa quando si trova allo stato liquido e supercritico, tipicamente 10 volte minore di quella dell'acqua (Espinoza et al., 2011),

ovvero molto simile a quella di un gas. L'importanza della proprietà della viscosità deriva dal fatto che, all'interno di un mezzo poroso, essa influisce sulla mobilità del fluido associato. In particolare, la mobilità del fluido è inversamente proporzionale alla viscosità (Nelson et al., 2005). Un confronto fra diversi valori di viscosità della CO₂ (a diverse condizioni di pressione e temperatura) con quelli di altre sostanze è riportato in Tabella 2.1.

Sostanza	Viscosità (centipoise)	
CO ₂ supercritica	0.025 (40°C, 80 bar)	0.0205 (100°C, 80 bar)
CO ₂ allo stato gassoso	0.015 (27°C, 1 bar)	0.2838 (100°C, 1 bar)
Acqua	0.7523 (33°C, 1 bar)	-
Aria	0.0186 (27°C, 1 bar)	-
Azoto	0.0179 (27°C, 1 bar)	-
Metano	0.0112 (27°C, 1 bar)	-
Ossigeno	0.0208 (27°C, 1 bar)	-

Tabella 2.1 - Viscosità di gas e liquidi (Nelson et al., 2011)

Le variazioni di densità e viscosità della CO_2 dipendono in una certa misura anche dalla profondità di stoccaggio. Esse possono essere tracciate per condizioni di pressione e temperatura tipiche presenti nelle applicazioni on-shore (ovvero nei pressi della terraferma) e off-shore (in fondali marini) (Figura 2.2). Per le applicazioni on-shore si nota una variazione graduale di densità e viscosità durante il primo chilometro di profondità, una variazione che risulta essere più marcata nel

caso della densità. I valori si mantengono pressocché costanti per profondità superiori. Nelle applicazioni off-shore invece si nota un brusco cambiamento dei valori di densità e viscosità attorno ai 500 m di profondità, valori che anche in questo caso si manterranno all'incirca costanti per profondità superiori (Espinoza et al., 2011).



Figura 2.2 - Densità e viscosità della CO₂ e dell'acqua in funzione della profondità, sia in applicazioni on-shore che off-shore (Espinoza et al., 2011)

2.1.2 - Altre proprietà della CO₂

Di seguito verranno analizzate le ulteriori principali proprietà della CO₂. Come già visto in precedenza, ognuna di esse mostra una rilevante dipendenza dalle condizioni di pressione e temperatura in cui si trova la sostanza.

Solubilità: essa può essere definita come la proprietà di una sostanza di sciogliersi in un'altra a una data temperatura, dando luogo ad una soluzione. Per quanto riguarda la CO₂, si può affermare che essa è solubile sia in acqua che in acqua salmastra. Una volta dissoltasi, la CO₂ dà luogo ad una soluzione acquosa acida, ovvero avviene una diminuzione del pH (Paragrafo 2.2.1). La solubilità della CO₂ cresce all'aumentare della pressione e decresce

all'aumentare di temperatura e della salinità dell'acqua in cui si dovrebbe dissolvere. A tal proposito c'è da dire che la salinità di terreni e acque di formazione dipende da molte variabili. In particolare, all'interno dei bacini sedimentari essa aumenta all'aumentare della profondità. All'interno della crosta terrestre la temperatura e la pressione aumentano progressivamente con la profondità. Queste condizioni fanno sì che si mantenga una certa costanza delle caratteristiche di solubilità della CO_2 a causa della compensazione degli effetti di pressione e temperatura (Figura 2.3) (Nelson et al., 2005).



Figura 2.3 - Variazione della solubilità della CO2 in acqua al variare di temperatura e pressione (Nelson et al., 2005)

L'impatto della pressione e della temperatura sulla solubilità della CO_2 è dunque chiaramente rilevante. Gaus (2010) riporta uno studio sulla variabilità della solubilità della CO_2 sia nel caso di acqua pura che di acqua salmastra con concentrazione salina di 200 g/l (Figura 2.4). Ciò che si evince è che la solubilità della CO_2 nell'acqua salmastra è significativamente più bassa rispetto a quella nell'acqua pura.

Per quanto riguarda invece la solubilità dell'acqua nella CO_2 , si può affermare che essa è molto bassa, circa 0,2% w/w (Gaus, 2011).



Figura 2.4 - Concentrazione della CO₂ dissolta in funzione di temperatura e pressione in acqua pura (sinistra) e in acqua salmastra con concentrazione salina di 200 g/l (destra) (Gaus, 2010)

- Compressibilità volumetrica: può essere definita come il rapporto tra deformazione di volume ed un incremento unitario di pressione. Espinoza et al. (2011) riportano che nel caso della CO₂ esso è di un ordine più alta rispetto a quella dell'acqua.
- Diffusività: il trasporto della CO₂ è controllato dalla diffusività molecolare, parametro che indica la capacità delle molecole di una sostanza di diffondersi in un'altra. La diffusività molecolare della CO₂ in aria è simile a quella degli altri gas, in particolare assume il valore 1,65 · 10⁻⁵m²s alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 atm. Essa diminuisce quando la CO₂ diventa più densa e sempre più simile ad un liquido e quando la pressione a cui è soggetta aumenta. In maniera simile per quanto avviene con la solubilità, temperatura e pressione hanno un effetto compensante sulla variabilità della diffusività. In particolare, all'aumentare della pressione la diffusività diminuisce, quando aumenta la temperatura invece essa diminuisce (Nelson et al., 2005).
- Permittività elettrica (κ'): è una grandezza fisica che quantifica la tendenza del materiale a contrastare l'intensità del campo elettrico presente al suo interno. La bassa permittività della CO₂ (κ' ≈ 2÷3) rispetto a quella dell'acqua (κ' = 80) implica cambiamenti nell'attrazione dei legami di van der Waals nei pori dei minerali argillosi in cui essa si trova come fase saturante. Questa variazione, assieme alla modifica della presente carica sulla superficie del minerale operata dall'acidificazione dell'acqua (paragrafo 2.2.1), può portare a cambiamenti delle forze interparticellari dopo l'iniezione di CO₂ che possono risultare rilevanti per esempio nel caso dell'argilla. In questo caso, infatti, qui viene alterato l'equilibrio tra

l'attrazione di van der Waals e le forze di repulsione sulla scala delle particelle solide, causando cambiamenti nella struttura del materiale e influenzando la capacità di tenuta delle rocce del sito in cui la CO_2 è stoccata (Espinoza et al., 2011).

• Adsorbimento da parte di superfici organiche: l'adsorbimento è la proprietà della superficie di una sostanza solida di fissare molecole di un gas o di un liquido con cui è a contatto, dovuta ad attrazioni molecolari (adsorbimento fisico) o talvolta anche a forze di valenza (adsorbimento chimico). Alti valori di pressione e temperatura favoriscono l'adsorbimento della CO₂ da parte delle superfici organiche, come carbone e shales organiche. Nel caso del carbone, questo processo causa un rigonfiamento della matrice solida che in condizioni di volume costante comporta l'aumento dello sforzo di confinamento e la diminuzione della conducibilità idraulica (Espinoza et al., 2011).

2.1.3 - Stato supercritico della CO₂

Per quanto concerne lo stato supercritico (SC-CO₂), è di una certa rilevanza notare che la densità e la viscosità della CO₂ sono più basse rispetto a quelle dell'acqua (Nelson et al., 2005), il che facilita significativamente il processo di iniezione (paragrafo 2.1.1). La maggioranza della CO₂ iniettata in un sito di stoccaggio rimane allo stato supercritico e solo una minima parte della CO₂ supercritica si dissolve in acqua. Ciò causa solitamente la formazione di due sistemi bifasici (Nelson et al., 2005):

- un fluido a bassa densità ricco di CO₂ dissolta. Tale sistema si va a collocare nella parte superiore del serbatoio di stoccaggio;
- un fluido acquoso a bassa concentrazione di CO₂ dissolta, avente una densità maggiore.
 Esso si collocherà nella parte inferiore del sito di stoccaggio.

Nelson et al. (2005) riportano che in un area geologica soggetta ad un gradiente geotermico di 9.5°C/km ed un gradiente di pressione idrostatica di 9.8 kPa/m, la CO₂ si trova sotto forma di stato supercritico quando viene stoccata in un serbatoio geologico ad una profondità maggiore di 790 m.

2.2 - Interazioni della CO₂ con l'acqua

Le generiche interazioni causate dalla CO₂ in un serbatoio geologico di stoccaggio derivano prevalentemente dall'interazione dei minerali con una soluzione acquosa di anidride carbonica. Affinché quindi la CO₂ iniettata sia in grado di reagire con i materiali geologici presenti in sito è necessario che essa si dissolva prima nell'acqua naturalmente contenuta nel sito. Quest'acqua viene indicata in letteratura col termine *brine*, ad indicare per l'appunto l'acqua con un certo contenuto salino. Considerando che l'interazione fra CO₂ e brine può dar luogo a nuovi prodotti di reazione che possono a loro volta interagire con i materiali del sito, va da sé che risulta rilevante capire come i due fluidi (anidride carbonica e brine) reagiscano fra loro, analizzando le reazioni chimiche che avvengono e i prodotti ottenuti.

2.2.1 - Dissoluzione della CO₂ in acqua

Nel momento in cui l'anidride carbonica si dissolve nell'acqua del sito, si crea una soluzione acquosa con una propria densità. La densità di tale soluzione (ρ_{sol}) è leggermente maggiore di quella dell'acqua di formazione (ρ_w) (Espinoza et al., 2011), ovvero $\rho_{sol} > \rho_w$.

Tale densità può essere calcolata ricorrendo alla seguente formulazione (Espinoza et al., 2011):

$$\rho_{sol} = \rho_w + m_{CO_2} \cdot x_{CO_2} - x_{CO_2} \cdot \rho_w \cdot V_{\varphi}$$
(2.1)

dove:

 ρ_{sol} è la densità della soluzione acquosa di CO₂ [kg/m^3];

 ρ_w è la densità dell'acqua [kg/m^3];

 m_{CO_2} è il peso molecolare della CO₂ [kg/mol];

 x_{CO_2} è la concentrazione della CO₂ in acqua [mol/m³];

 V_{φ} è il volume molare apparente della CO₂ disciolta, in funzione della temperatura (*T*). Esso può essere calcolato mediante la seguente formula (Espinoza et al., 2011):

$$V_{\omega} = 37.51 \cdot 10^{-6} - 9.585 \cdot 10^{-8} \cdot T + 8.740 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 - 5.044 \cdot 10^{-13} \cdot T^2$$
(2.2)

La dissoluzione della CO₂ in brine con produzione di anidride carbonica acquosa rappresenta dunque la prima fase delle reazioni di interazioni che si verificano (Espinoza et al., 2011):

$$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(aq)$$
 (2.3)

La quantità di CO_2 che entra in soluzione acquosa è variabile. In particolare, vi è una stretta dipendenza rispetto alla pressione a cui si trova l'anidride carbonica. Tale dipendenza può notarsi esplicitando la relazione che consente il calcolo della solubilità della CO_2 in acqua, denominata Legge di Henry (Espinoza et al., 2011):

$$x_{CO_2} = k_H \cdot \varphi \cdot P_{CO_2} \tag{2.4}$$

dove:

 x_{CO_2} è per l'appunto la solubilità della CO₂, esprimibile in *mol/l*;

 k_H è la costante di Henry, la quale vale $k_H = 10^{-1.46} = 0.0347$ alla temperatura di 25°C;

 φ è il coefficiente di fugacità. Esso assume sempre un valore inferiore all'unità ed è stimabile mediante un'opportuna equazione (Espinoza et al., 2011);

 P_{CO_2} è la pressione a cui si trova la CO₂.

Una volta avvenuta la formazione di anidride carbonica acquosa, un'ulteriore reazione chimica con l'acqua presente dà luogo ad acido carbonico (H_2CO_3) , il quale a sua volta si dissolve in ioni idrogeno carbonati (HCO_3^-) e ioni idrogeno (H^+) :

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-(aq)$$

$$(2.5)$$

Tale processo presenta una costante di equilibrio pari a:

$$log K_{ea1} = -6.35$$

Successivamente avviene un'ulteriore dissoluzione dello ione HCO_3^- , la quale contribuisce ad innalzare il contenuto di ioni H^+ :

$$HCO_3^-(aq) \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}(aq) \tag{2.6}$$

La costante di equilibrio di tale reazione risulta essere:

$$log K_{ea2} = -10.33$$

Il segno negativo di entrambe le costanti di equilibrio indica una propensione delle reazioni nel mantenimento dei reagenti. Risulta essere evidente che l'aumento di ioni idrogeno provocato da tali reazioni porta inevitabilmente ad una riduzione del pH, con conseguente acidificazione dell'acqua presente e dell'ambiente oggetto di reazione (Gaus, 2010). La riduzione del valore del pH è tanto maggiore quanto è la quantità di CO_2 dissolta (Figura 2.5).



Figura 2.5 - Riduzione del pH dell'acqua in relazione all'entità di CO2 dissolta (modificato da Espinoza et al., 2011)

2.2.2 - Dissoluzione dell'acqua nella CO₂

È bene ricordare che è possibile il verificarsi di situazioni in sito tali per cui si possa avere una dissoluzione dell'acqua nella CO₂. Ciò accade principalmente durante la fase iniziale del processo di stoccaggio, ovvero durante l'iniezione a secco della CO₂ all'interno del sito geologico (Gaus, 2011). In caso di dissoluzioni importanti, può accadere che i principali sali contenuti nel brine possano subire reazioni di precipitazione (Gaus, 2011). La presenza di nuovi precipitati può risultare rilevante nel caso esista la possibilità che si istaurino nuove reazioni con i minerali presenti in sito (Gaus, 2011).

2.3 - Interazioni chimiche con i minerali

La presenza di fluidi acidi derivanti dalla dissoluzione della CO₂ nel brine fa sì che i minerali contenuti nei serbatoi di stoccaggio vengano prevalentemente influenzati dalle reazioni chimiche che si verificano in seguito al contatto fra la soluzione acida e i minerali del sito. L'impatto di queste reazioni è determinato da una serie di condizioni specifiche del sito, come le condizioni prevalenti di pressione e temperatura, la mineralogia delle rocce presenti e la composizione del brine (Gaus, 2010), ma anche dalla concentrazione delle altre specie eventualmente presenti in sito (Espinoza et al, 2011). Questa perturbazione del tipo di reazioni può cambiare profondamente il modo in cui la geochimica del sistema si evolve nel tempo.

2.3.1 - Reazione di formazione di gesso

Una delle possibili interazioni è quella con i minerali carbonatici ($CaCO_3$), generalmente presenti in una certa misura nelle rocce sedimentarie. Queste reazioni tamponeranno velocemente il pH, rendendo il brine meno acido:

$$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \tag{2.7}$$

In determinate condizioni questo può indurre reazioni secondarie, come per esempio la precipitazione di **gesso** (solfato di calcio biidrato, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Queste reazioni, che coinvolgono minerali carbonatici e solfati, sono caratterizzate da una cinetica di reazione molto rapida e possono raggiungere l'equilibrio in un paio d'ore a temperatura ambiente. Data la velocità di reazione, queste sono le reazioni più importanti che si verificano durante la fase di iniezione e che hanno un impatto diretto sull'ambiente di stoccaggio (Gaus, 2010).

2.3.2 - Reazioni con argille e feldspati

L'acidità dell'acqua, anche dopo la diminuzione per tamponamento del pH, sarà comunque sufficiente per attaccare **minerali allumino-silicati (argille e feldspati)** presenti in gran parte delle rocce sedimentarie. Le reazioni che ne seguono, le quali avvengono alle temperature dei siti di stoccaggio (30÷50°C), sono però lente e richiedono diverse migliaia di anni.

Tali reazioni favoriscono l'intrappolamento permanente della CO₂. I minerali allumino-silicati, che possono funzionare come donatori di cationi, potranno dar luogo alla precipitazione di carbonati secondari secondo le seguenti reazioni (Gaus, 2010):

• Un esempio di alterazione del **feldspato** è l'alterazione dell'albite con conseguente intrappolamento permanente di CO₂ sotto forma di minerale di silicato di sodio (dawsonite):

$$NaAlSi_{3}O_{3}(Albite) + CO_{2} + H_{2}O$$

$$\leftrightarrow NaAlCO_{3}(OH)_{2}(Dawsonite) + 3 \cdot SiO_{2}(Calcedonio)$$

$$(2.8)$$

• Come esempio di alterazione dei **minerali argillosi**, la clorite è capace di intrappolare permanentemente la CO₂ sotto forma di **siderite** e **dolomite**, in cui ferro e magnesio sono i cationi donatori:

$$Fe_{2,5}Mg_{2,5} Al_2Si_3O_{10}(OH)_8(Clorite) + 2.5 \cdot CaCO_3(Calcite) + 5 \cdot CO_2$$

$$\leftrightarrow 2.5 \cdot FeCO_3(Siderite) + 2.5 \cdot MgCa(CO_3)_2(Dolomite)$$

$$+ Al_2Si_2O_5(OH)_4(Caolinite) + SiO_2(Calcedonio) + 2 \cdot H_2O$$
(2.9)

La capacità di intrappolamento permanente di molte composizioni rocciose è stata calcolata e modellata coprendo una vasta gamma di mineralogie ma è soggetta a grandi incertezze a vari livelli (Gaus, 2010).

Poiché sia i feldspati che i minerali argillosi sono presenti sia nei serbatoi tipici che nelle rocce argillose e scistose (ma non nelle rocce evaporitiche), le interazioni a lungo termine tra allumino-silicati sono simili in entrambi gli ambienti.

È interessante avere un'idea sull'entità dei tempi di dissoluzione dei vari minerali soggetti ad acqua acidificata per effetto della CO₂. Espinoza et al. (2011) calcolano i tassi di dissoluzione della **calcite** $CaCO_3$, dell'**anortite** $CaAl_2Si_2O_8$ e della **caolinite** $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. A tal fine, egli considera 1 mm di sfere di calcite, anortite e caolinite immerse in acqua acidificata da 1 mole di CO₂ disciolta per litro con un pH pari a 3. Dagli esiti sperimentali risulta che il tempo necessario per far sciogliere ogni sfera è di:

- 4 ore per la calcite;
- 16 anni per l'anortite;
- 226 anni per la caolinite.

Come può notarsi da tali risultati sperimentali, la formazione di sostanze come gesso (conseguente alla dissoluzione della calcite) è relativamente veloce mentre quella di un feldspato come l'anortite e ancor più di una sostanza argillosa quale la caolinite risulta essere molto lenta, in accordo con le osservazioni fatte da Gaus (2010).

2.3.3 - Reazioni di alterazione del cemento

È rilevante analizzare le reazioni di alterazione del cemento in quanto il materiale viene usato per il sostegno meccanico dei pozzi mediante i quali avviene lo stoccaggio. La reazione di carbonatazione è il principale processo di alterazione dei minerali di cemento idratato operato dalla presenza di CO₂. Essa consiste per l'appunto nella carbonatazione del silicato di calcio idrato (*CSH*) e della portlandite, mediante le seguenti reazioni:

$$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O(Silicato \ di \ calcio \ idrato) + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2 \cdot H_2O \qquad (2.10)$$

$$Ca(OH)_2(Portlandite) + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$
(2.11)

Gaus (2010) afferma che i processi relativi a questo tipo di degradazione sono lenti, ponendo il punto sul fatto che sono necessari esperimenti a lungo termine per studiare la cinetica nelle condizioni rilevanti, essendo quelli attualmente disponibili non superanti i 30 anni di analisi.

2.3.4 - Le interazioni fra SC-CO₂ e roccia

Le reazioni chimiche mediate in fase acquosa con CO_2 disciolta sono state l'unico processo reattivo che si è finora analizzato, un processo che, come si è visto, ha innescato vari tipi di interazioni chimiche con la roccia e/o i materiali del pozzo. Tuttavia, in teoria si possono considerare altri due tipi di reazioni chimiche: le reazioni che si verificano tra **SC-CO₂ secca** (ovvero anidride carbonica supercritica con una frazione molare di acqua disciolta nulla o molto bassa) e materiali geologici e del pozzo e le interazioni tra **SC-CO₂ satura d'acqua** e gli stessi materiali.

Nel primo caso, Gaus (2010) afferma che sono stati condotte sperimentazioni dimostranti che può verificarsi una carbonatazione significativa del cemento in completa assenza di brine. Ella inoltre riporta esperimenti realizzati con una **fase supercritica secca di H₂S-CO₂** su cemento deteriorato, i quali dimostrano che la carbonatazione della superficie in cemento del pozzo sarebbe possibile anche in zone in cui la quantità d'acqua presente è trascurabile o assente. Inoltre, è stato osservato che l'impatto di una fase di H₂S-CO₂ pura è maggiore di quello di una brine con CO₂ e H₂S disciolti (Gaus, 2010).

Per quanto riguarda le interazioni chimiche tra SC-CO₂ satura di H₂O e minerali di roccia e materiale del pozzo, sono stati condotti solo degli studi preliminari.

Gli studi attuali riguardo questi aspetti sono ancora in fase iniziale e dovrebbero essere approfonditi, ma finora l'ipotesi generale è che la fase SC-CO₂ sia chimicamente inerte (Gaus, 2010).

2.3.5 - Prove di interazione geochimica

Anche se una reazione chimica può essere termodinamicamente favorevole (ovvero che si verifica spontaneamente nelle condizioni in cui si trovano i reagenti) l'impatto della reazione sulle condizioni del sito dipenderà in ultima analisi dalla velocità con cui essa si verifica. Questo è quindi un aspetto chiave quando si valuta la capacità di intrappolamento della CO₂ in una formazione geologica (Gaus, 2010). Mentre per alcuni minerali la cinetica di dissoluzione e di precipitazione è ragionevolmente ben nota (almeno per le applicazioni di stoccaggio di CO₂) poiché i tassi cinetici sono elevati e possono essere misurati direttamente in laboratorio (ad esempio, la maggior parte dei carbonati e alcuni solfati), per altri la sua determinazione può risultare problematica (Gaus, 2010). Una tale situazione generalmente non si presenta nel caso dei minerali allumino-silicati che, come già visto, si dissolvono molto lentamente. Per valutare l'impatto di queste reazioni è necessario utilizzare tecniche che permettano di analizzare efficacemente l'interazione geochimica fra CO₂ e roccia (Gaus, 2010).

Esistono in particolare quattro tecniche per valutare le interazioni tra CO₂ e roccia:

- 1) Esperimenti di laboratorio (Gaus, 2010): forniscono dati sperimentali e osservazioni dirette su una scala temporale simile alla durata dell'esperimento, quindi al massimo di un paio d'anni. In particolare, si distinguono due tipi di esperimenti: esperimenti ad impatto totale ("total impact") ed esperimenti specifici. Con gli esperimenti impatto totale, una roccia ospite, una roccia di copertura o il cemento del pozzo, vengono messi a contatto con acqua salmastra satura di CO_2 o con acqua salmastra e CO_2 densa a specifiche condizioni di temperatura e pressione. L'evoluzione degli elementi in soluzione nell'acqua salmastra viene monitorata e le fasi di dissoluzione e precipitazione sono identificate per esempio attraverso il SEM (microscopio elettrico a scansione). Questi esperimenti si basano su composizioni di rocce reali e su composizioni di brine realistiche. Negli esperimenti specifici l'attenzione è generalmente focalizzata su uno o più aspetti dell'interazione fra CO2 e roccia. Questi esperimenti si concentrano sulla determinazione dei tassi di dissoluzione, dei meccanismi di dissoluzione e/o di precipitazione di specifici minerali o delle caratteristiche termodinamiche dei minerali che potenzialmente partecipano alle interazioni tra CO₂ e roccia. Data la loro natura, questi esperimenti non devono necessariamente essere condotti in un contesto specifico di stoccaggio di CO₂;
- 2) Analoghi naturali (Gaus, 2010): in essi la scala temporale di interesse è quella geologica, la quale va oltre il periodo di impatto previsto di un serbatoio di stoccaggio di CO₂. Sono possibili osservazioni dirette, ma queste sono il risultato di molti fattori e condizioni al contorno mutevoli, quindi difficili da interpretare in modo univoco. Lo studio dei sistemi naturali che sono stati a contatto con la CO₂ per i tempi geologici fornisce preziose opportunità per studiare le interazioni tra CO₂ e roccia su tempi appropriati, ovvero dai mille ai centomila anni. Una delle più grandi problematiche consiste nel fatto che non sempre questo genere di analisi è semplice da interpretare a causa della complessa storia geologica dei sistemi naturali. Diverse iniziative su larga scala sono state intraprese studiando analoghi naturali come il progetto NASCENT in Europa, il NACS negli Stati Uniti e come parte del programma GEODISC in Australia. Lo studio degli analoghi naturali ha portato in alcuni casi ad informazioni accurate sulle condizioni mineralogiche e petrografiche e sulla natura della CO₂ intrappolata negli analoghi considerati. Ciononostante, gli analoghi naturali non sono stati finora in grado di aiutare in modo significativo la calibrazione di modelli numerici riguardanti gli aspetti cinetici delle interazioni a lungo termine fra acqua e roccia nel comportamento del sottosuolo della CO2 iniettata;

- 3) Prove dimostrative ed esperimenti sul campo (Gaus, 2010): la loro analisi porta ad osservazioni che si estendono per diversi anni alla scala del serbatoio di stoccaggio di CO₂. I siti di dimostrazione e gli esperimenti sul campo coprono attualmente un periodo di tempo fino a 10 anni e le interazioni che si verificano in questo periodo sono di conseguenza caratterizzate da una cinetica di reazione rapida. Dai dati raccolti sul campo si evince chiaramente un impatto quasi istantaneo della CO₂ iniettata nella roccia ospite, come previsto dai modelli e dagli esperimenti di laboratorio, confermando l'esistenza dell'impatto delle interazioni tra CO₂ e roccia. Tuttavia, la durata contenuta di questi esperimenti non consente finora di identificare con sufficiente certezza le reazioni di allumino-silicati. Inoltre, generalmente non sono possibili osservazioni dirette sulla roccia serbatoio e sono i campioni d'acqua che devono fornire la maggior parte delle informazioni sulle interazioni CO₂-roccia;
- 4) Modellazione (Gaus, 2010): essa può essere usata per interpretare gli esperimenti, modellare gli analoghi naturali, i test sul campo e le prove dimostrative. La modellazione richiede un ampio supporto di dati e una conoscenza dettagliata dei parametri e dei processi al fine di poter fare previsioni accurate, ma può coprire i tempi tipici di un sito di stoccaggio della CO₂. L'uso della modellazione si è dimostrata uno strumento prezioso per valutare le interazioni tra CO₂ e roccia. Negli ultimi anni, spinti dall'interesse per i processi accoppiati causati dall'iniezione di CO₂, sono stati compiuti notevoli sforzi sia per l'inclusione di processi aggiuntivi nei modelli sia per il miglioramento dell'efficienza di calcolo. Si può distinguere tra la modellazione geochimica pura e modellazione accoppiata. La prima non tiene conto dei processi di trasporto, la seconda invece può per l'appunto essere accoppiata alla modellazione chimica e di flusso, potendo anche includere le interazioni geomeccaniche.

CAPITOLO 3 - Aspetti meccanici dello stoccaggio geologico di CO₂

L'efficacia dello stoccaggio geologico dipende da una combinazione di meccanismi di intrappolamento fisici e geochimici (Benson et al., 2005).

I *processi di tipo fisico* includono intrappolamenti di tipo statico (strutturali e stratigrafici) e idrodinamici.

- 1) Trappola di tipo statico (Benson et al., 2005): questo tipo di trappole sono inizialmente il mezzo principale per stoccare la CO₂ nelle formazioni geologiche e consistono nell'intrappolamento fisico della CO₂ sotto rocce di copertura a bassa permeabilità (caprocks), come le shales (rocce argillitiche). I bacini sedimentari promuovono l'esistenza di trappole di questo tipo, creando strutture geologiche chiuse, in cui la porosità delle formazioni più permeabili è occupata principalmente da brine, petrolio e gas. In particolare, le trappole strutturali includono quelle formate da pieghe o fratture geologiche. Le faglie possono agire come barriere di permeabilità in alcune circostanze e come percorsi preferenziali per il flusso dei fluidi in altre occasioni;
- 2) Trappola idrodinamica (o residual CO₂ trapping) (Nelson et al., 2005): si verifica quando, una volta iniettata la CO₂, la pressione fa sì che l'acqua presente nei pori venga spiazzata liberando spazio che viene occupato dall'anidride carbonica. La CO₂ può quindi migrare verso l'alto poiché è meno densa dell'acqua, muovendosi verso il tetto della formazione (al contatto con la roccia di copertura) come una fase separata rispetto al brine o all'idrocarburo inizialmente presente nei pori. La "coda" della massa di CO₂ in movimento viene intrappolata nello spazio poroso ad una saturazione irriducibile di CO₂. Tali migrazioni avvengono molto lentamente su lunghe distanze. Il tipo di formazione che si adatta a favorire questo tipo di trappola è costituita da rocce porose ricoperte da uno strato di roccia essenzialmente impermeabile.

I processi di tipo geochimico includono le trappole per solubilità, per adsorbimento e minerali.

 Trappola per solubilità (Nelson et al., 2005): la CO₂ si dissolve nell'acqua di formazione o reagisce con l'acqua formando acidi carbonatici e altre specie carbonate acquose (Nelson et al., 2005). Il vantaggio principale dell'intrappolamento per solubilità è che una volta che la CO₂ è dissolta, non esiste più come fase separata, eliminando così le forze di galleggiamento che la spingono verso l'alto (Benson et al., 2005). I materiali geologici di stoccaggio ideali per questa tipologia di trappola sono le rocce e i terreni saturi d'acqua sottostanti a rocce impermeabili. Questo genere di intrappolamento si verifica durante le iniezioni di CO₂ relative agli *Enhanced oil recovery (Eor)*, dove l'anidride carbonica si dissolve negli oli contenuti nei giacimenti, i quali costituiscono il vero e proprio contenitore della CO₂;

- 2) Trappola per adsorbimento (Nelson et al., 2005): le molecole di CO₂ sono immobilizzate o intrappolate a densità prossime a quelle della CO₂ liquida nei micro-pori presenti sulla superficie di materie organiche, cherogene o minerali. Il processo di adsorbimento è controllato dalla pressione dei pori. Shales e strati di carbone sono le formazioni geologiche adatte a questo tipo di intrappolamento;
- 3) Trappola minerale (Nelson et al., 2005): la CO₂ disciolta reagisce chimicamente con i silicati presenti nei minerali, ricchi di calcio, magnesio e ferro, dando luogo a fasi minerali carbonatiche. Le formazioni geologiche migliori per questo tipo di trappola sono gli acquiferi di arenaria contenenti ad esempio anortite, illite, glauconite, clorite e smectite ma poveri di carbonati. Le trappole minerali sono la forma di intrappolamento più stabile nel lungo periodo. Anche se reazioni che riguardano la formazione di carbonati sono reversibili la loro cinetica è molto lenta, quindi il problema della reversibilità può essere considerato minore. Gli aspetti prettamente chimici relativi a questo tipo di intrappolamento sono stati trattati nel Capitolo 2 della presente tesi.

Tendenzialmente, qualsiasi procedura di intrappolamento sarà influenzata sia da processi di natura fisica che da processi di natura geochimica. Il contributo del tipo di intrappolamento che si verifica nel serbatoio di stoccaggio varia nel tempo (Figura 3.1). La CO_2 sarà dapprima intrappolata dai meccanismi primari, ovvero tramite intrappolamento statico e idrodinamico, sotto la roccia di copertura nei serbatoi di petrolio e gas e nelle falde acquifere saline profonde. Con il tempo, una serie di meccanismi secondari di carattere chimico dà luogo ad ulteriori forme di intrappolamento, meccanismi che non necessariamente aumentano la capacità di stoccaggio della CO_2 ma che comunque aumentano la sicurezza dello stoccaggio, ovvero diminuiscono il potenziale di perdita e la quantità di CO_2 che può migrare o fuoriuscire (Rutqvist, 2012).



Figura 3.1 - Grafico riportante il contributo delle varie tipologie di intrappolamento in funzione del tempo di stoccaggio (Benson et al., 2005)

3.1 - Caratteristiche richieste alle rocce serbatoio e di copertura

Quando si parla di stoccaggio geologico dell'anidride carbonica è necessario fare una prima distinzione fondamentale fra le zone geologiche oggetto dell'interazione con la CO₂. In particolare, si individuano due entità fisiche fondamentali:

Roccia ospite (host-rock), ovvero la formazione geologica che funge da serbatoio vero e proprio della CO₂, caratterizzata da alti valori di permeabilità e porosità;

Roccia di copertura (caprock), ovvero la formazione geologica sovrastante la precedente, solitamente caratterizzata da bassi valori di permeabilità e di porosità, avente quindi la funzione di impedire la risalita della CO₂ in superficie.

3.1.1 - Caratteristiche dell'host-rock

Da vari studi è emerso che i mezzi geologici adatti per lo stoccaggio geologico della CO₂ sono costituiti principalmente da giacimenti di petrolio e gas esauriti, oltre che dagli acquiferi salini profondi localizzati in bacini sedimentari (Rutqvist, 2012) ma ciò non preclude l'idoneità di altre formazioni, come quelli costituiti da rocce ad alta permeabilità e sabbie non consolidate (Espinoza & Santamaria, 2017). I mezzi geologici adatti per lo stoccaggio geologico della CO₂ devono avere le seguenti caratteristiche (Rutqvist, 2012):

- Capacità, ovvero la possibilità di contenere il volume di CO₂ previsto;
- Iniettività, ovvero la capacità di assorbire la CO₂ alla velocità con cui viene iniettata in formazione;
- **Confinamento**, ovvero la capacità di prevenire la migrazione e la fuoriuscita della CO₂ dal volume di stoccaggio ad altre formazioni, venendo in contatto con le acque sotterranee potabili poco profonde o addirittura in superficie.

Le formazioni sedimentarie profonde tipicamente possiedono queste caratteristiche, perché generalmente solo le **rocce arenarie** e **carbonatiche** hanno la porosità necessaria per fornire la capacità di stoccaggio e la permeabilità adatta a garantire l'iniettività. In tali formazioni, l'iniezione potrebbe avvenire a una profondità superiori a 800 m in modo che la CO₂ si trovi all'interno del range di temperatura e pressione per essere un fluido supercritico (Rutqvist, 2012), con i vantaggi conseguenti già discussi nel Capitolo 2.

Un aspetto importante nella scelta di un sito di stoccaggio è quindi senza dubbio la potenziale capacità della roccia ospite. Qualsiasi progetto di confinamento geologico della CO_2 deve tener conto sia dei volumi che si ha necessità di stoccare che dell'effettiva capienza del sito, in modo da poter comprendere se esiste la possibilità di relegare in un unico sito la quantità di anidride carbonica desiderata. In caso contrario potrebbe essere necessario ripiegare su un altro sito di stoccaggio. In via preliminare, il volume della formazione geologica interessato dall'iniezione di CO_2 può essere calcolato nel seguente modo (Espinoza et al., 2011):

$$V = \frac{1}{\psi} \frac{V_{CO_2}}{n} \tag{3.1}$$

dove:

 V_{CO_2} è il volume di anidride carbonica che si vuole stoccare;

n è la porosità media del serbatoio di stoccaggio;

 ψ è un coefficiente di efficienza dello spiazzamento dell'acqua di formazione da parte della CO₂.

3.1.2 - Caratteristiche del caprock

I caprocks possono essere visti come coperture sovrastanti i serbatoi di stoccaggio, che nell'ambito del sequestro della CO_2 hanno la funzione di impedire la migrazione verticale della CO_2 . Comprendono comunemente le rocce a grana fine che hanno raggi dei pori molto inferiori rispetto alle rocce del serbatoio. Si è osservato che il confinamento in **shales** e **rocce evaporitiche** a bassa permeabilità fornisce una barriera fisica primaria alla migrazione di CO_2 fuori dall'unità di stoccaggio (Rutqvist, 2012).

La CO_2 è più leggera dell'acqua alle condizioni di pressione e temperatura che si trovano nella maggior parte delle formazioni geologiche (Espinoza & Santamaria, 2017). A seguito dell'iniezione essa tende dunque a migrare verso l'alto. Ad un certo punto la CO_2 in migrazione incontra la roccia di tenuta sovrastante (ovvero il caprock) e si diffonde lungo il confine di tenuta. Una tenuta capillare impedisce l'ulteriore migrazione verso l'alto fino a quando la differenza tra la pressione di galleggiamento esercitata dalla CO_2 che si sta accumulando nell'host-rock e la pressione del fluido
bagnante i pori della caprock supera la pressione di ingresso capillare: a quel punto la perdita avverrà per mezzo di un flusso bifase (Espinoza & Santamaria, 2017).

In questo contesto la CO₂ si comporterà come un fluido non bagnante, mentre l'acqua agirà nelle vesti di fluido bagnante (Capitolo 4). I menischi capillari fra CO₂ e acqua all'interfaccia tra l'host-rock e il caprock intrappolano la CO₂ galleggiante (Figura 3.2). La galleggiabilità della CO₂ crea dunque una differenza di pressione in corrispondenza dell'interfaccia fra caprock ed host-rock (Espinoza & Santamaria, 2017):

$$\Delta P = (\rho_w - \rho_{CO_2})gh \tag{3.2}$$

dove:

h è lo strato occupato dalla CO₂;

 ρ_{CO_2} è la densità della CO₂;

 ρ_w è la densità dell'acqua.



Figura 3.2 - Esempio di conformazione di uno stoccaggio geologico della CO₂ con schema relativo al comportamento idraulico fra le fasi di CO₂ e acqua (modificato da Espinoza & Santamaria, 2017)

3.1.4 - Effetti geomeccanici derivanti dall'iniezione e dalla permanenza della CO₂ nelle formazioni geologiche

L'iniezione del fluido in un serbatoio di stoccaggio geologico provoca cambiamenti nelle sollecitazioni e nelle deformazioni del serbatoio, i quali possono rapidamente propagarsi lateralmente all'interno della zona di iniezione andando a influenzare anche zone relativamente lontane dal punto di iniezione, ben oltre l'area delle variazioni di pressione, la quale a sua volta si estende molto al di là della zona geologica in cui è effettivamente stoccata la CO_2 (Rutqvist, 2012). Infatti, qualsiasi cambiamento anche piccolo nella pressione e nella temperatura del serbatoio indurrà alcuni cambiamenti nei campi tensionali e di deformazione nella zona di iniezione e in quella adiacente ad essa. Questi cambiamenti indotti sono generalmente proporzionali alla grandezza dell'aumento di pressione ΔP e dipendono dalla geometria e dalle proprietà geomeccaniche del serbatoio e dei sedimenti circostanti (Rutqvist, 2012). Nei paragrafi successivi si analizzeranno alcuni aspetti legati alle variazioni tensionali e deformative indotte dall'iniezione.

3.2 - Valutazione dello spostamento indotto dall'iniezione di un fluido in pressione

Come già fatto notare in precedenza, l'iniezione del fluido nel sito di stoccaggio provoca deformazioni che possono essere più o meno rilevanti. In particolare, la pressurizzazione causata dall'iniezione porta ad un'espansione verticale. La deformazione della superficie del terreno potrebbe essere rilevabile utilizzando l'interferometria satellitare (InSAR). L'entità del sollevamento dipenderà anche dallo spessore della roccia serbatoio pressurizzata in profondità.

Rutqvist (2012) fa spesso riferimento al progetto di stoccaggio di In Salah. Egli afferma che durante tale progetto circa 2,5 cm di sollevamento sono stati osservati come risultato dell'iniezione di CO₂. Nei primi anni di iniezione, i dati InSAR hanno mostrato un tasso di sollevamento dell'ordine di 5 mm all'anno sopra i pozzi di iniezione di CO₂ attivi, con rigonfiamenti che si estendono lateralmente per diversi chilometri da ogni pozzo di iniezione (Rutqvist, 2012). Considerando che l'iniezione è avvenuta in una sottile formazione di arenaria (20 m di spessore) ad una profondità di quasi 2 km, il sollevamento di pochi centimetri osservato sopra i pozzi di iniezione di CO₂ di In Salah potrebbe sembrare notevole (Rutqvist, 2012). Tuttavia, Rutqvist (2012) fa notare come un sollevamento di pochi centimetri può essere effettivamente stimato utilizzando semplici calcoli analitici. A tal fine egli riporta che secondo la teoria della poroelasticità, assumendo condizioni di tipo edometrico (si veda ad esempio Fjær et al., 2008), la deformazione assiale di uno strato sottile ed esteso soggetto a una variazione di pressione ΔP uniforme è data da:

$$\frac{\Delta h}{h} = \alpha \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)E} \Delta P \tag{3.3}$$

dove:

 Δh è l'espansione verticale del serbatoio;

h è lo spessore del serbatoio;

 α è il coefficiente di Biot (compreso tra 0 e 1);

v è il coefficiente di Poisson;

E è il modulo di Young.

Dunque, assumendo dei valori pari a quelli proposti da Rutqvist (2012), ovvero v = 0.2, E = 6 GPa, h = 20 m, $\alpha = 1$, e $\Delta P = 10 MPa$, egli dimostra come sia possibile un'espansione verticale di 3 cm:

$$\Delta h = \alpha \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)E} \cdot \Delta P \cdot h = 1 \cdot \frac{(1+0.2)(1-2\cdot0.2)}{(1-0.2)\cdot6000 MPa} \cdot 10 MPa \cdot 20 m = 0.03 m = 3 cm$$

È bene ricordare che il sollevamento stimato utilizzando da tale equazione rappresenta una forte approssimazione, in quanto presuppone che i cambiamenti nella pressione del pozzo si espandano uniformemente e lateralmente su una distanza molto grande. L'equazione inoltre probabilmente sovrastima il sollevamento, mantenendolo comunque entro l'ordine di grandezza corretto. In realtà il sollevamento dipenderà da una pressione media all'interno della zona di iniezione, pressione che è inferiore alla pressione del pozzo. Andrebbe inoltre considerato che la rigidità della roccia di copertura potrebbe comportare un comportamento "a trave" di quest'ultima, con un momento flettente che tende a limitare l'espansione verticale del serbatoio (Rutqvist, 2012).

Questi aspetti possono essere considerati utilizzando metodi semi-analitici più complessi o in alternativa servendosi di modelli numerici accoppiati (Rutqvist, 2012). Un esempio di tali simulazioni sarà analizzato nel Paragrafo 3.6.1.

3.3 - Valutazione delle variazioni di stato tensionale indotto dall'iniezione

L'evoluzione dello stato tensionale all'interno e nell'intorno del serbatoio è importante in quanto fonte di potenziali risposte meccaniche anelastiche, inclusa la riattivazione dei giunti in roccia esistenti che potrebbero verificarsi durante eventi sismici (Rutqvist, 2012).

Durante la fase di iniezione, la tensione verticale totale in sito rimarrà approssimativamente costante e pari a quella geostatica. La tensione totale orizzontale invece varierà in conseguenza del vincolo dato dall'espansione laterale impedita e della variazione di pressione indotta. Tale variazione dipende dunque dalla geometria e dalle proprietà poro-elastiche del sistema serbatoio-caprock (Rutqvist, 2012).

È possibile stimare analiticamente i cambiamenti nello stress orizzontale, sempre assumendo un serbatoio sottile ed esteso lateralmente (indicato in letteratura con l'espressione "bacino passivo") secondo Hawkes et al. (2005):

$$\Delta \sigma_h = \alpha \frac{1 - 2\nu}{1 - \nu} \Delta P \tag{3.4}$$

Considerando gli stessi valori assunti precedentemente nel Paragrafo 3.2 e applicando tale equazione si ha:

$$\Delta \sigma_h = \alpha \frac{1 - 2\nu}{1 - \nu} \Delta P = 1 \cdot \frac{1 - 2 \cdot 0.2}{1 - 0.2} \cdot \Delta P = 0.75 \cdot \Delta P$$

ovvero la sollecitazione orizzontale totale aumenterebbe di un fattore pari a 0.75 rispetto alla variazione di pressione del fluido.

Una simulazione numerica relativa a tali aspetti verrà analizzata più nel dettaglio nel Paragrafo 3.6.2.

3.4 - Problematiche relative ai pozzi di stoccaggio

La progettazione di un pozzo di iniezione di CO₂ prevede in genere almeno due tipi di rivestimento posti in zone differenti (Rutqvist, 2012):

- Un rivestimento superficiale cementato in prossimità della superficie, il quale ha lo scopo di isolare il pozzo dalle falde acquifere più superficiali di acqua potabile;
- Un rivestimento che si estende fino alla zona di iniezione, cementato per assicurare che non ci sia un flusso incrociato tra formazioni adiacenti. Si compone da due estrati, il rivestimento vero e proprio (well casing, dato da un tubo in acciaio) e un rivestimento di riempimento cementato, posto esternamente al primo (cement fill) (Figura 3.3).

Per quanto riguarda i materiali, risulta evidente che il cemento usato nella costruzione del pozzo d'iniezione deve essere resistente alla corrosione causata dalla CO_2 iniettata o dal brine di formazione. È bene ricordare che per i pozzi di iniezione si prevede un periodo operativo $25\div100$ anni e un periodo di sicurezza di 1000 anni o più. A causa quindi delle lunghe durate di vita richieste e delle proprietà corrosive tipiche della CO_2 , la valutazione dei materiali per l'integrità del pozzo deve essere rigorosa (Rutqvist, 2012).

Rutqvist (2012) riporta che le reazioni fra cemento del pozzo e CO₂ sono troppo lente per causare perdite, almeno nel caso di un pozzo correttamente costruito e in buone condizioni. Al contrario, il cemento di vecchi pozzi abbandonati può causare problemi, in quanto essi potrebbero essere stati completati e abbandonati secondo standard e pratiche differenti (Rutqvist, 2012).

Per comprendere meglio le tipologie di perdita a cui può essere soggetto un pozzo di stoccaggio sono stati condotti studi volti a identificare i percorsi critici di fuga potenziale in pozzi realizzati per l'esplorazione e la produzione di petrolio e gas abbandonati da oltre un secolo, percorsi che costituiscono uno dei maggiori rischi per la migrazione verso l'alto di CO₂. Le vie di fuga che possono crearsi in un pozzo abbandonato sono molteplici. In particolare, si individuano (Rutqvist, 2012):

- Percorsi di flusso lungo le interfacce presenti fra le varie parti in calcestruzzo che costituiscono il pozzo (Figura 3.3, a-b);
- Vie di fuga attraverso i pori del calcestruzzo (Figura 3.3, c-d);
- Percorsi presenti lungo le fratture che possono crearsi nel calcestruzzo (Figura 3.3, e);
- Vie di fuga tra la formazione e il calcestruzzo (Figura 3.3, f).



Figura 3.3 - Rappresentazione schematica delle possibili vie di fuga attraverso un pozzo abbandonato (Rutqvist, 2012)

I processi geomeccanici possono avere un impatto sull'integrità del pozzo sia durante la perforazione e il completamento, sia durante l'effettiva iniezione di CO₂ (Rutqvist, 2012).

Le problematiche individuabili sono molteplici, in particolare:

- La perforazione e le operazioni di completamento dei pozzi siti in strati di shale e mudstone richiedono un'attenzione speciale, perché il cedimento e la deformazione della roccia associati all'instabilità del pozzo possono danneggiare i pozzi, portando a un aumento della permeabilità e a potenziali percorsi di perdita;
- La chimica dei fluidi influenza le rocce chimicamente sensibili, in particolare le shales, così che le loro proprietà meccaniche possono cambiare sostanzialmente;
- Il restringimento che avviene durante l'idratazione del cemento può portare a deformazione radiale del rivestimento di calcestruzzo, la quale può portare alla rottura del rivestimento

stesso nonché al distacco fra le interfacce rivestimento/calcestruzzo e calcestruzzo/roccia, permettendo la migrazione radiale e verticale dei fluidi;

- Durante l'iniezione, i cambiamenti tensionali del serbatoio e le deformazioni che agiscono sul complesso del pozzo hanno un impatto sull'apertura delle interfacce rivestimento/calcestruzzo e calcestruzzo/roccia, causando ulteriori percorsi per potenziali perdite di CO₂;
- Le fratture che possono formarsi nel calcestruzzo hanno un'apertura dipendente dallo stato tensionale, il quale potrebbe essere significativamente influenzato dalla degradazione chimica accoppiata una volta che i materiali del sito vengono esposti alla CO₂.

3.5 - Effetti dell'interazione con la CO₂ sul comportamento meccanico di rocce di copertura

Un numero limitato di studi si è concentrato sugli effetti meccanici, ed in particolare quelli relativi alla resistenza, dell'interazione tra CO_2 e rocce di copertura. Nel seguito viene proposta una revisione di alcuni di questi studi.

3.5.1 - Caratterizzazione meccanica della Pierre Shale (Zhou et al., 2010)

Zhou et al. (2010) riportano i risultati di prove condotte su campioni di 'Pierre Shale' prelevati dal Pembina Gorge del North Dakota. Nello specifico viene preso in considerazione l'Odanah Member, presente in una cava di ghiaia vicino a Walhalla, North Dakota. Essa è una shale di colore grigiochiaro, silicea e dall'elevata durezza. A causa di questa sua durezza, in natura forma vistose scogliere e viene estratto per il materiale di rivestimento delle strade. Zhou et al. (2010) riportano molte difficoltà nella preparazione di questi campioni a causa della loro fragilità. In questi campioni, la quantità totale di argilla è circa il 60% e il quarzo è circa il 20% dei componenti complessivi, mentre la porosità è stimata come superiore al 37%. A condizioni ambientali, questi shales possono essere facilmente disintegrati in strati sottili sotto il contatto dell'acqua dolce. L'acqua è presente come uno strato di acqua che penetra nel reticolo cristallino delle argille, costituito da un'unità a tre strati, silice-allumina-silice, strato di silice adiacente. L'aggiunta di acqua può causare l'espansione del reticolo e il rigonfiamento dell'argilla. Tuttavia, l'effetto di rigonfiamento non è molto significativo. Se ne deduce che nella frazione argillosa il minerale non espansivo (illite) è probabilmente dominante rispetto a quello espansivo (montmorillonite).

Gli autori hanno usato una cella triassiale multiuso sviluppata per studiare l'interazione rocciafluido a grande profondità (Figura 3.4). I campioni di roccia sono messi in un membrana metallica, collegata a diverse pompe che consentono il controllo indipendente della pressione radiale, della pressione assiale e della pressione dei pori. Inoltre, la pressione del fluido in entrata e quella in uscita sono controllate indipendentemente da due pompe per impostare il regime di flusso desiderato attraverso il campione. Il supporto del nucleo è racchiuso in un bagno d'aria che permette di controllare con precisione la temperatura. Questo sistema di prova è stato utilizzato per la prova triassiale di seguito esposta (Paragrafo 3.5.2) ma anche per le misurazioni relative agli esperimenti di Pulse Decay, descritti nel Capitolo 5.



Figura 3.4 - Attrezzatura di laboratorio utilizzata nella prova (Zhou et al., 2010)

Inoltre, sono state condotte delle prove di rottura mediante la prova Point Load Test su campioni esposti sia ad aria che a CO₂ (Paragrafo 3.5.3).

3.5.2 - Prove di compressione triassiale

Una caratterizzazione del comportamento meccanico è stata effettuata dagli Autori su campioni asciutti e un campione preliminarmente immerso in olio minerale per 45 giorni. Con riferimento a quest'ultimo (09PA05), sulla base della curva sforzo-deformazione riportata in Figura 3.5, sono stati derivati il modulo di Young e il rapporto di Poisson, risultati pari a E = 1379 MPa e v = 0.36. I risultati ottenuti dalle prove triassiali possono essere visionati nella Tabella 3.1 - Risultati dei test triassiali (Zhou et al., 2010).

Il campione 09PA06 ha mostrato caratteristiche diverse rispetto agli altri campioni, le cui curve sforzi-deformazioni sono riportate in Figura 3.6, ovvero non presenta un picco di resistenza assiale definito. Tuttavia, la sua resistenza residua è paragonabile al campione 09PA07, che è anche sotto la stessa pressione radiale di confinamento (3.45 MPa). La superficie del provino appariva asciutta quando si conducevano le prove, similmente a quelle degli altri campioni. Ciò può essere dovuto al fatto che poiché la shale ha una bassa permeabilità, l'umidità interna potrebbe non comparire sulla sua superficie. Questo può indicare che per la shale, a causa dell'incertezza sulla sua umidità, a volte la resistenza residua può essere più affidabile per costruire un criterio di rottura di Mohr-Coulomb (Figura 3.7). Si nota il cerchio rosso anormalmente piccolo formato da 09PA06.



Figura 3.5 - Curva sforzo-deformazione del campione 00PA05 (Zhou et al., 2010)



Figura 3.6 - Andamento sperimentale delle tensioni rispetto al tempo della prova triassiale (Zhou et al., 2010)



Figura 3.7 - Inviluppo di rottura delle Pierre Shale: in blu sono riportati gli inviluppi relativi all'UCS, in rosso quelli relativi alla resistenza residua (Zhou et al., 2010)

Campione	Pressione di confinamento [MPa]	Tensione assiale massima (UCS) [MPa]	Resistenza residua [MPa]	E (· 10 ³) [MPa]
09PA01	0.69	36.19	27.16	15.86
09PA02	0.69	33.99	15.65	13.79
09PA07	3.45	49.57	30.30	15.86
09PA06	3.45	25.17	4580	15.86
09PA05	6.90	54.74	31.58	13.79
09PA08	13.80	81.56	69.26	16.55

Tabella 3.1 - Risultati dei test triassiali (Zhou et al., 2010)

Il criterio di Mohr-Coulomb basato sull'UCS (Ultimate Compressive Strength) delle sole rocce asciutte può essere espresso come:

$$\tau = \sigma \tan (34^{\circ}) + 7.58 \tag{3.5}$$

dove:

la coesione è $C_0 = 7.58 MPa$;

l'angolo di resistenza di picco è $\varphi_1 = 34^\circ$.

Il criterio di Mohr-Coulomb basato invece sulla resistenza residua delle rocce, indipendentemente dall'umidità, può essere espresso come:

$$\tau = \sigma \tan (31^{\circ}) + 6.20 \tag{3.6}$$

dove:

la coesione è $C_0 = 6.20 MPa$;

l'angolo di resistenza di picco è $\varphi_2 = 31^\circ$.

L'equazione del criterio di resistenza residua è più conservativa rispetto al criterio di resistenza ultima, ma adatta meglio i cerchi di Mohr associati (Zhou et al., 2010).

Sulla base dell'unico confronto possibile si evince che la Pierre Shale asciutta mostra una resistenza di picco molto più alta rispetto a quella bagnata in olio, aspetto che lascia supporre un'influenza degli idrocarburi sulla resistenza meccanica della shale. Tuttavia, le loro resistenze residue sono comparabili, il che può indicare che per le shales.

3.5.3 - Point Load Test

Secondo gli Autori, la prova di carico puntuale (*Point Load Test*, abbreviato con la sigla *PLT*) è una valida alternativa alla prova di compressione triassiale, poiché può fornire dati simili ad un costo

inferiore. Per rilevare l'influenza della CO_2 sulla resistenza della roccia sono stati preparati campioni relativamente grandi: alcuni di essi sono stati messi in un contenitore pieno di CO_2 a pressione atmosferica, mentre un gruppo di controllo è stato tenuto in un altro contenitore pieno d'aria (Zhou et al., 2010). Dopo tre mesi, i campioni di entrambe le tipologie sono stati sottoposti alle prove di carico puntuale (Figura 3.8, Tabella 3.2).



Figura 3.8 - Campioni di Pierre Shale dopo la rottura tramite Point Load Test (Zhou et al., 2010)

La relazione adottata tra la resistenza assiale massima (UCS) e la resistenza al carico puntuale è stata la seguente:

$$UCS = K_c I_{s(50)}$$
(3.7)

dove:

$$I_{s(50)} = PA_e / D_e^2 \tag{3.8}$$

In particolare:

W è diametro del campione;

D è l'altezza del campione;

P è la pressione a rottura;

 A_e è l'area affettiva del martinetto (1135.5 cm^2 in questo caso);

 K_c è un fattore di conversione.

L'accuratezza del PLT nel predire l'UCS dipende dal rapporto K_c tra UCS e la resistenza al carico puntuale, che è in realtà una resistenza alla trazione. Zhou et al. (2010) affermano che per I_s un valore pari a 12 risulta essere una scelta ragionevole come valore del fattore di conversione per le shales, poiché questo concorda molto bene con i risultati delle prove triassiali precedenti. Dunque, la seguente formula viene utilizzata per determinare la resistenza alla trazione mono-assiale UTS:

$$UTS = 1.25 I_{s(50)} \tag{3.9}$$

Dai risultati della prova di carico puntuale (Tabella 3.2), sembra che il gruppo CO₂ tenda ad essere più debole del gruppo di riferimento, anche se di molto poco. Se ne deduce quindi che la resistenza delle shales può diminuire a seguito dell'esposizione alla CO₂. Sono però necessari ulteriori test per verificare questa osservazione.

Campione	W [cm]	D [cm]	P [MPa]	UCS [MPa]	UTS [MPa]			
Campioni posti a contatto con CO2								
09PL01	6.12	2.67	5.51	36.16	3.76			
09PL02	6.12	2.97	6.34	37.31	3.89			
09PL03	6.12	2.59	5.17	34.89	3.63			
09PL04*	6.12	2.95	3.44	20.46	2.13			
Media				36.12	3.76			
Campioni posti a contatto con aria								
09PL05	6.12	2.74	6.55	41.74	4.35			
09PL07	6.15	2.89	6.41	38.56	4.01			
09PL08	6.12	3.12	6.20	34.72	3.62			
09PL09	6.12	2.21	4.14	32.73	3.41			
Media				36.94	3.85			

Tabella 3.2 - Risultati del Point Load Test (Zhou et al., 2010)

* il campione non è stato considerato nella media a causa della frattura anomala subita

3.6 - Simulazioni numeriche relative alle problematiche riscontrabili in un sito di stoccaggio

3.6.1 - Simulazione per l'identificazione del sollevamento del sito di In Salah

Rutqvist (2012) riporta una modellazione numerica accoppiata la quale ha contribuito a dimostrare che il sollevamento osservato nei pozzi di iniezione di CO_2 di In Salah potrebbe effettivamente essere spiegato dall'espansione delle formazioni rocciose indotta dalla pressione alla profondità di iniezione, almeno per i primi anni di iniezione.



Figura 3.9 - Modellazione accoppiata del sollevamento della superficie del terreno intorno a un pozzo di iniezione orizzontale a In Salah (modificato da Rutqvist, 2012)

La Figura 3.9 mostra un esempio in cui il sollevamento calcolato è causato esclusivamente dall'espansione elastica indotta dalla pressione all'interno della zona d'iniezione di 20 m di spessore (Rutqvist, 2012). In particolare, si è analizzato il sollevamento della superficie del terreno intorno a un pozzo di iniezione orizzontale. Si evince che il sollevamento è causato dai cambiamenti di pressione del serbatoio, i quali sono lateralmente più estesi della zona in cui è iniettata la CO₂. Lo spostamento verticale ottenuto è di circa 1,6 cm nella parte immediatamente superiore alla zona di iniezione, attenuato a un sollevamento di 1,2 cm era in accordo con la grandezza osservata sperimentalmente in prossimità del pozzo di iniezione KB-501 dopo i primi 2,5 anni di iniezione. In questo caso si è potuto notare che la combinazione delle osservazioni InSAR e l'analisi dei processi sub-superficiali accoppiati ha fornito una chiara indicazione che sia la CO₂ iniettata che il brine sono rimasti all'interno dell'unità di stoccaggio prevista alla profondità di circa 1,8-1,9 km (Rutqvist, 2012).

3.6.2 - Simulazione relativa al potenziale di sismicità alla scala locale

In Rutqvist (2012), i risultati di una simulazione numerica sono stati utilizzati per una stima del potenziale di microsismicità indotta dall'iniezione a In Salah. La modellazione numerica è stata utilizzata per calcolare le variazioni nel campo delle tensioni efficaci come risultato dell'iniezione, utilizzando un criterio di rottura di Mohr-Coulomb per valutare la probabilità di riattivazione dello scorrimento di taglio lungo le fratture esistenti e dunque la microsismicità indotta associata (Rutqvist, 2012). Nel sito di In Salah, le fratture all'interno della zona di iniezione sono subverticali e la maggior parte di esse di distribuisce su una direzione NW-SE, la quale è parallela alla direzione dello scorrimento per taglio potrebbe avvenire lungo le fratture subverticali, Rutqvist (2012) riporta un semplice criterio per individuare l'inizio dello scorrimento (shear-slip):

$$\sigma'_H \ge \sigma'_{Hc} = 3\sigma'_h \tag{3.10}$$

dove:

 σ'_{H} è la massima tensione efficace orizzontale di compressione;

 σ'_{Hc} è la massima tensione efficace orizzontale di compressione critica corrispondente all'inizio della rottura a taglio;

 σ'_h è la minima tensione efficace orizzontale di compressione.

Il fattore 3 presente in tale espressione deriva dall'assunzione di presenza di fratture senza coesione e faglie con un angolo di attrito di $\varphi = 30^{\circ}$, il quale rappresenta un valore limite inferiore della resistenza all'attrito per le fratture nell'arenaria. Alla profondità ipotizzata in questo modello di simulazione (zona di iniezione situata a 1800÷1820 m sotto la superficie del terreno), i risultati hanno mostrato che la tensione di taglio calcolata supera la resistenza al taglio delle fratture orientate in modo ottimale, cosa che potrebbe dar luogo allo scorrimento. Di conseguenza, in questo caso, le sollecitazioni indotte dall'iniezione sarebbero sufficienti per indurre fenomeni di microsismicità vicino al pozzo (Rutqvist, 2012). Rutqvist (2012) conduce anche un'analisi analitica al fine di stimare il potenziale di sismicità indotta e confrontarlo con i risultati della simulazione numerica. Usando i valori di tensione mostrate in Figura 3.11 e una pressione idrostatica iniziale del fluido di $P_i = 18.1 MPa$, il margine resistenza-tensione (σ'_{mc}) prima dell'iniezione può essere stimato come:

$$\sigma'_{mc} = 3\sigma'_h - \sigma'_H = 3(\sigma_h - P_i) - (\sigma_H - P_i)$$
(3.11)

$$= 3(28.6 - 18.1) - (45.5 - 18.1) = 4.1 MPa$$

Per una sovrapressione di $\Delta P = 10 MPa$ (al quale corrisponde un $\Delta \sigma_h = 7.5 MPa$, come si può dedurre dall'equazione introdotta nel Paragrafo 3.3), il margine resistenza-tensione può essere stimato come:

$$\sigma'_{mc} = 3\sigma'_h - \sigma'_H$$

$$= 3(\sigma_h + \Delta \sigma_h - P_i - \Delta P) - (\sigma_H - \Delta \sigma_h - P_i - \Delta P)$$
(3.12)

$$=\sigma'_{mci} + 2(\Delta\sigma_h - \Delta P) \tag{3.13}$$

$$= 4.1 + 2(7.5 - 10) = -0.9 MPa$$



Figura 3.10 - Risultati della modellazione non isotermica accoppiata del flusso multifase dell'iniezione di CO₂ che mostra i cambiamenti nella pressione e nella temperatura del fluido del serbatoio dopo circa 3 anni di iniezione (Rutqvist, 2012)



Figura 3.11 - Potenziale calcolato di sismicità indotta espresso in termini di margine resistenza-tensione dopo circa 3 anni di iniezione (Rutqvist, 2012)

A questo Rutqvist (2012) propone di aggiungere una stima dei cambiamenti di tensione causati dal ritiro per raffreddamento della roccia intorno al pozzo. Per una distanza intorno al pozzo della scala di alcune decine di metri, dalla simulazione numerica è stato calcolato un raffreddamento massimo di circa $\Delta T = -5^{\circ}C$ (Figura 3.10). Si può quindi stimare una tensione termica (assumendo un sedimento completamente vincolato) pari a:

$$\Delta \sigma_T = \frac{\alpha_T \cdot \Delta T \cdot E}{1 - \upsilon} \tag{3.14}$$

dove α_T è il coefficiente di espansione termica lineare.

Assumendo $\alpha_T = 1 \cdot 10^{-5} \circ C^{-1}$, $\Delta T = -5 \circ C$, E = 6 GPa, v = 0.2, si ottiene una tensione indotta dal raffreddamento pari a:

$$\Delta \sigma_T = \frac{\alpha_T \cdot \Delta T \cdot E}{1 - 2\nu} = \frac{1 \cdot 10^{-5} \circ C^{-1} \cdot (-5 \circ C) \cdot 6000 \, MPa}{1 - 2 \cdot 0.2} = -0.5 \, MPa$$

Il margine resistenza-tensione può quindi essere nuovamente stimato come:

$$\sigma'_{mc} = \sigma'_{mci} + 2(\Delta\sigma_p - \Delta P + \Delta\sigma_T) = 4.1 + 2(7.5 - 10 - 0.5) = -1.7 MPa$$

Questo valore è coerente con i valori calcolati numericamente vicino al pozzo di iniezione (Figura 3.11) e quindi convalida la simulazione numerica, confermando la potenziale microsismicità del sito.

3.6.3 - Simulazione relativa al potenziale di sismicità alla scala della faglia

Il potenziale di riattivazione delle faglie e di sismicità indotta dall'iniezione è una questione importante dal punto di vista della sicurezza, dello stoccaggio e del consenso pubblico (Rutqvist, 2012). È già stato fatto notare come gli eventi sismici indotti dall'iniezione derivano dal rilascio dell'energia immagazzinata innescato dall'aumento della pressione del fluido dall'iniezione. Un'iniezione di CO_2 su larga scala indurrebbe probabilmente tassi di deformazione che superano di gran lunga i tassi di deformazione naturale all'interno e nell'intorno all'area pressurizzata dall'iniezione (Rutqvist, 2012).

La maggior parte degli studi di modellazione mostrano che l'iniezione di CO₂ può indurre la riattivazione della faglia a seconda della pressione di iniezione applicata, ma ci sono grandi incertezze nel campo di tensione in sito così come nella resistenza presunta delle proprietà della faglia (Rutqvist, 2012). Inoltre, l'architettura della faglia e la resistenza al taglio lungo una faglia potrebbero essere fortemente eterogenee. Pertanto, è molto difficile prevedere quando ed esattamente a quale pressione di iniezione una faglia potrebbe riattivarsi (Rutqvist, 2012).

Ciononostante, Rutqvist (2012) afferma che la modellazione accoppiata di flusso di fluido e geomeccanica può ragionevolmente indicare come il campo di tensione cambia a seguito dell'iniezione e in quali aree il potenziale di riattivazione della faglia aumenterà o diminuirà con l'iniezione. Essa può essere quindi usata per identificare le aree e le singole faglie già note con il più alto potenziale di riattivazione, in modo da poter guidare il monitoraggio. Una volta che i dati sul campo sono disponibili in seguito all'attuazione dell'iniezione, tali dati possono essere usati per ricalibrare i modelli accoppiati, in modo da poter poi riutilizzare la modellazione calibrata per testare nuovi parametri di iniezione.

A partire da una situazione caratterizzata da tali margini di incertezza, Rutqvist (2012) fa notare come calcolare e stimare la magnitudo sismica potenziale risulti essere molto difficile. Tuttavia, egli afferma che può essere utile usare le teorie e le osservazioni sismologiche per studiare quali sono le condizioni necessarie ad indurre un evento sismico di una certa importanza. A tal proposito, Rutqvist (2012) fa inizialmente notare che nelle teorie sismologiche, la quantificazione delle dimensioni complessive di un terremoto è generalmente basata sul momento sismico M_0 definito come:

$$M_0 = \mu A d \tag{3.15}$$

dove:

 μ è il modulo di taglio;

A è l'area interessata dalla rottura;

d è lo scorrimento medio.

Quindi la magnitudo di un terremoto (M) è determinabile in termini di momento sismico mediante l'espressione definita da Kanamori e Anderson (1975):

$$M = \left(\frac{\log_{10}M_0}{1.5}\right) - 6.1\tag{3.16}$$

In cui il momento sismico M_0 [$N \cdot m$].

Fatte queste premesse, Rutqvist (2012) riporta i risultati di Cappa e Rutqvist (2011b), i quali hanno usato una modellazione accoppiata di flusso di fluido e geomeccanica per calcolare la riattivazione della faglia e stimare le magnitudini sismiche. In particolare, essi considerano un evento sismico avente una magnitudo $M_w = 3.4$, evento che si suppone indotto dall'iniezione. In questa simulazione, una sezione di faglia di 385 m è stata istantaneamente rotta una volta che la sovrapressione di iniezione ha superato i 10 MPa (Rutqvist, 2012).

Per quanto riguarda la geometria del modello numerico e le condizioni iniziali, è stata considerata una faglia normale con un offset di 125 m attraverso un serbatoio di 100 m di spessore delimitato in alto e in basso da un caprock di 150 m di spessore (Figura 3.12, a). È stata adottata una legge di attrito plastica di softening che governa la propagazione della rottura lungo la zona di faglia (Figura 3.12, b). Attraverso la simulazione si è potuto determinare lo scorrimento della faglia rispetto al tempo in tre punti situati rispettivamente in alto, al centro e in basso rispetto al serbatoio (Figura 3.12, c). La caduta massima di tensione di taglio calcolata è stata di 2 MPa, mentre lo scorrimento massimo ottenuto è stato di 8 cm. Sono anche state ricavate delle istantanee del cambiamento rispetto allo stato iniziale della pressione del fluido (Figura 3.12, d), della saturazione di CO₂ (Figura 3.12, e) e della deformazione plastica di taglio alla fine dell'evento di scorrimento improvviso (Figura 3.12, f), calcolato come verificatosi dopo 90 giorni di inizione di CO₂.



Figura 3.12 - Modello di simulazione di un evento sismico avente una magnitudo $M_w = 3.4$ (Rutqvist, 2012)

Se ne deduce che un evento di magnitudo 4 richiederebbe un raggio della sorgente (ovvero il serbatoio, nel nostro caso) dell'ordine di 1 km (Figura 3.13). Un terremoto più grande che potrebbe causare danni significativi alle proprietà di superficie, come un evento di magnitudo 6 o 7, richiederebbe la rottura di una grande zona di faglia con una rottura superficiale dell'ordine di decine di chilometri (Rutqvist, 2012). Tuttavia, tali faglie principali sono rilevabili e possono quindi essere evitate nella selezione del sito o possono essere monitorate attentamente durante l'iniezione (Rutqvist, 2012).



Figura 3.13 - Confronto fra i risultati relativi alla stima del momento sismico ottenuti da Cappa e Rutqvist (2011b) e i dati già presenti in letteratura rispetto al raggio della sorgente del sisma (modificato da Rutqvist, 2012)

3.6.4 - Simulazione relativa alla possibilità di apertura di fratture attraverso le quali possano verificarsi perdite

Un altro aspetto rilevante è la possibilità di riattivazione di una faglia minore, la quale potrebbe aprire un nuovo percorso di flusso per la migrazione verso l'alto di CO₂. Infatti, rilasci naturali di

CO₂ su larga scala, come nelle aree vulcaniche, si verificano frequentemente lungo le faglie, di solito lungo canali o intersezioni di faglie (Rutqvist, 2012).

Anche in questo caso Rutqvist (2012) fa notare che il progetto di stoccaggio di CO_2 di In Salah fornisce un ottimo esempio per gli studi sulla potenziale riattivazione della faglia durante l'iniezione di CO_2 . La pressione di iniezione è piuttosto consistente (fino a 10 MPa, corrispondente a circa il 160% della pressione idrostatica iniziale) e la zona di iniezione (lo strato di arenaria spesso 20 m) è intersecata da molte faglie minori subverticali osservate da indagini sismiche 3D (Rutqvist, 2012).

In particolare, in corrispondenza del pozzo di iniezione KB-502, è stato osservato un modello di deformazione superficiale complesso, il quale comprende due lobi di sollevamento paralleli piuttosto che un singolo lobo di sollevamento. Utilizzando una modellazione accoppiata di flusso di fluido multifase e geomeccanica, Rutqvist (2012) riporta lo studio di Rutqvist et al. (2011a) attraverso il quale si è concluso che l'apertura di un tratto di una frattura verticale potrebbe spiegare il sollevamento "a doppio lobo" osservato. Qui la frattura verticale è stata modellata come una zona di roccia fratturata larga circa 50 m, con un modulo elastico fortemente anisotropo (Figura 3.14). Secondo questo modello, la pressione del fluido gonfia gradualmente la zona di fratturazione verticale, la quale si espande lateralmente fino a uno spostamento massimo U_x di circa 8 cm su ogni lato della zona fratturata (Figura 3.14, a). Usando tale approccio, una risposta "a doppio lobo" simile a quella osservata sul campo potrebbe essere riprodotta, con una grandezza massima di sollevamento di circa 2 cm dopo 2 anni di iniezione, con i due lobi di sollevamento distanziati lateralmente di circa 1,5 km (Figura 3.14, b).



Figura 3.14 - Modellazione numerica accoppiata relativa all'iniezione di CO₂ che prevede l'applicazione di una pressione nella zona di fratturazione verticale, la quale porta una risposta di sollevamento a doppio lobo sulla superficie del terreno (modificato da Rutqvist, 2012)

Rutqvist (2012) cita inoltre un'indagine sismica 3D di Gibson-Poole e Raikes (2010) e Wright (2011). Essa ha mostrato che tale zona fratturata può intersecare il pozzo di iniezione KB-502, facendo notare che effettivamente una frattura lineare è visibile nei risultati del sondaggio sismico fino a poche centinaia di metri sopra la zona di iniezione (Rutqvist, 2012). L'apertura è allineata in direzione esattamente parallela all'orientamento dominante di fratturazione, perfettamente perpendicolare alla tensione minima principale di compressione e sembra essere quindi molto correlata con il sollevamento a doppio lobo sulla superficie del terreno (Figura 3.15). Questo allineamento molto preciso può portare all'apertura di fratture (che esistono nella parte inferiore del caprock), piuttosto che all'apertura o alla riattivazione di una faglia. Inoltre, la frattura individuata è larga diverse centinaia di metri, cosa che lascia suppore non l'apertura di una singola frattura ma che piuttosto tale frattura potrebbe essere collegata all'apertura di una zona fratturata creatasi a seguito della pressione indotta e satura di CO₂ (Rutqvist, 2012).

Infine, Rutqvist (2012) riporta che un certo numero di gruppi di ricerca sta lavorando per affinare la modellazione geomeccanica e l'analisi di questa frattura lineare, al fine di determinare eventualmente quanto in alto dalla zona di iniezione possa essersi propagata, pur affermando che dai dati relativi ad altri studi si ritiene che non si sia propagata al di sopra dei confini definiti del complesso di stoccaggio, indicando così che la CO₂ non è migrata fuori dal complesso di stoccaggio.



Figura 3.15 - Risultati del sondaggio sismico 3D del 2009 nel nord di Krechba, i quali mostrano una faglia lineare profonda e la sua correlazione con il sollevamento superficiale, le fratture naturali e l'orientamento delle sollecitazioni (modificato da Rutqvist, 2012)

3.7 - Aspetti relativi al monitoraggio

Il monitoraggio è una procedura necessaria al fine di valutare il movimento della CO₂ e per rilevare le eventuali perdite, in quanto la perdita di anidride carbonica dai siti di stoccaggio non solo diminuisce l'efficienza dello stoccaggio ma può conseguentemente provocare l'inquinamento delle falde acquifere di acqua potabile e mettere in pericolo gli organismi viventi (Espinoza et al., 2011).

La progettazione di una strategia di monitoraggio deve considerare la grande estensione areale dei serbatoi di stoccaggio della CO₂ (dell'ordine del km²) e tener conto della variabilità spaziale e temporale, prendendo in considerazione per esempio l'esistenza di faglie e pozzi abbandonati i quali costituiscono percorsi di flusso preferenziali che si aggiungono al lento trasporto e alla diffusione attraverso strati altrimenti continui (Espinoza et al., 2011).

I metodi di monitoraggio sfruttano le differenze tra le proprietà fisiche (densità, rigidezza apparente, resistività elettrica e permittività dielettrica, caratteristiche termiche, etc.), la rilevazione di sottoprodotti da reazioni chimiche o effetti di processi accoppiati come la subsidenza o la microsismicità.

I potenziali metodi di monitoraggio (la maggior parte dei quali già disponibili per altre applicazioni) si distinguono in base a quale zona dell'ambiente nell'intorno del sito di stoccaggio viene analizzata.

Tecniche di monitoraggio del sottosuolo (Espinoza et al., 2011):

- Geochimica delle acque dei pori: consente di tenere sotto controllo l'entità della dissoluzione delle specie chimiche (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻ ed altri ioni), le variazioni di pH, l'alcalinità e la salinità dell'ambiente di stoccaggio;
- Tecniche sismiche: sfruttano le proprietà associate alla velocità e alla misura dell'ampiezza delle onde P associandole alle proprietà fisiche dei materiali presenti in sito;
- Tecniche elettromagnetiche: utilizzano la resistività e le onde elettromagnetiche per identificare variazioni di carattere elettrico nell'ambiente di stoccaggio;

- Segnali di temperatura: viene studiata la variazione della temperatura causata dall'iniezione di CO₂, la quale provoca ad esempio processi di dissipazione del calore in seguito alla sua dissoluzione;
- Monitoraggio a infrarossi: sfrutta la capacità della CO₂ sotto forma di gas di assorbire lo spettro relativo alla radiazione infrarossa.

Tecniche di monitoraggio in prossimità della superficie (Espinoza et al., 2011):

- Analisi dell'acqua presente nei pressi della superficie: vengono misurati aspetti come la composizione isotopica e tramite l'uso di traccianti si può giungere ad una comprensione approfondita del ciclo geochimico del sito;
- Analisi dei gas presenti in superficie: viene analizzata la composizione dei gas presenti nel terreno più prossimo alla superficie per identificare perdite di CO₂ che potrebbero percolare attraverso il terreno. Si effettuano misure puntuali (< 1 m²) che sono accurate ma mancano di risoluzione spaziale;
- Analisi della composizione dell'aria nei pressi della superficie: si misura la concentrazione di CO₂ nella superficie vicina tramite analizzatore di gas a infrarossi e misurazioni di rilevamento dello spettro luminoso. La CO₂ dalle perdite si mescola facilmente con altri gas atmosferici. I cambiamenti locali nella turbolenza e le fonti e i pozzi biologici di CO₂ rendono difficile l'identificazione.

Tecniche di monitoraggio in superficie (Espinoza et al., 2011):

- Sismica a riflessione time-lapse 3D: sfruttando le proprietà associate alla velocità delle onde P e alla misurazione della loro ampiezza permette la ricostruzione di mappe da sismica a riflessione ad istanti diversi;
- Metodo gravimetrico: vengono effettuate misure di densità tenendo conto che la CO₂ del sito è generalmente più leggera dell'acqua;
- **Misura degli spostamenti del terreno**: si possono misurare gli spostamenti verticali causati da subsidenza, ma anche quelli orizzontali. Si è infatti visto come l'iniezione di CO₂ altera la

pressione del sito, cosa che si ripercuote fisicamente dando luogo a spostamenti della superficie del sito;

- Analisi in superficie del contenuto di carbonio nel terreno: si misura il contenuto di carbonio mediante Inelastic Neutron Scattering (INS). È un aspetto rilevante in quanto l'aumento dei livelli di CO₂ asfissia gli organismi aerobici presenti nel terreno;
- Rilevamento remoto della composizione dell'aria: è possibile misurare la concentrazione atmosferica di CO₂ mediante telerilevamento iperspettrale dello stress vegetativo, ma anche l'assorbimento infrarosso lungo percorso superficiale. Può essere applicato su larga scala.

CAPITOLO 4 - Aspetti idraulici dello stoccaggio geologico della CO₂

Lo stoccaggio geologico della CO_2 fa sì che entrino in contatto due fluidi differenti: la CO_2 nello stato supercritico e l'acqua salmastra presente in sito, ovvero il brine. Nel presente capitolo si andranno ad indagare quali sono i fenomeni prettamente di carattere idraulico che governano l'interazione fra la CO_2 e l'acqua. In particolare, l'interazione fra CO_2 e acqua può dar luogo ad un flusso bifase. Si partirà introducendo quindi alcuni concetti fisici che governano il flusso bifase, come i concetti di tensione superficiale, angolo di contatto e pressione capillare, nozioni utile a definire una curva di ritenzione, la quale rappresenta la relazione esistente fra la pressione capillare e il contenuto di acqua presente nel mezzo poroso. Successivamente si vedrà in cosa consiste il modello idraulico. Infine, dopo un'analisi dei tipi di tenuta che può offrire un caprock e le perdite che possono verificarsi, si andranno a vedere i principali metodi sperimentali presenti in letteratura che permettono di determinare la pressione di soglia, attraverso la quale definire la massima pressione di iniezione e stoccaggio della CO_2 e la curva di ritenzione.

4.1 - Concetti idraulici fondamentali

Nella formazione porosa che costituisce il deposito di stoccaggio, il volume dei vuoti è in parte riempito dall'anidride carbonica (pedice CO_2) e in parte dall'acqua (pedice w). In questo contesto, sono due le variabili possono essere utilizzate per definire la quantità relativa di acqua in un certo momento in prossimità di un punto in un dominio medio poroso, ovvero di un REV (Representative Element Volume) (Bear & Cheng, 2010).

In particolare, si definisce la **frazione volumica** θ_{α} come rapporto tra il volume di una certa fase α presente nel REV (V_{α}) e il volume totale del REV considerato (V_t):

$$\theta_{\alpha} = \frac{V_{\alpha}}{V_t} \tag{4.1}$$

 $\cos \alpha = w, CO_2$

Così come definita, è chiaro che la frazione volumica relativa ad una certa fase potrà assumere un valore che va da $\theta_{\alpha} = 0$ (assenza della fase α nel mezzo) a $\theta_{\alpha} = n$ (nel caso che la fase occupi tutti i pori del mezzo poroso):

$$0 \le \theta_{\alpha} \le n$$

dove n rappresenta la porosità del mezzo.

Altra variabile fondamentale sarà il **grado di saturazione** S_{α} . Esso può essere definito come il rapporto tra il volume di una certa fase α presente nel REV (V_{α}) e il volume dei vuoti del REV considerato (V_{ν}):

$$S_{\alpha} = \frac{V_{\alpha}}{V_{\nu}} \tag{4.2}$$

 $\cos \alpha = w, CO_2$

Per come è definito, il grado di saturazione potrà assumere un valore che va da $S_{\alpha} = 0$ (assenza della fase α nel mezzo) a $S_{\alpha} = 1$ (nel caso che la fase occupi tutti i pori del mezzo poroso):

$$0 \leq S_{\alpha} \leq 1$$

Nel caso in cui le due fasi occupino interamente lo spazio poroso disponibile (ovvero se non sono presenti ulteriori fasi fluide) valgono le seguenti relazioni:

$$\vartheta_w + \vartheta_{CO_2} = n \tag{4.3}$$

$$S_w + S_{CO_2} = 1 \tag{4.4}$$

4.1.1 - Tensione d'interfaccia e tensione superficiale

Bear e Cheng (2006) definiscono il concetto di tensione d'interfaccia e di tensione superficiale partendo da diverse considerazioni di carattere idraulico. Un liquido che riempie parzialmente un

contenitore forma una superficie con qualsiasi altro fluido immiscibile (sia esso un liquido o un gas) presente nello stesso contenitore. Essa si verifica anche all'interfaccia tra un liquido e un gas o tra due liquidi immiscibili, quindi anche all'interfaccia fra acqua e CO₂. Vicino a questa superficie le proprietà del fluido differiscono significativamente da quelle all'interno del corpo di entrambi i fluidi.

In particolare, una molecola appartenente alla superficie è soggetta ad una forza d'attrazione risultante più forte verso l'interno del corpo liquido. Come conseguenza di tale forza, è necessario che sia applicato un lavoro per aumentare la superficie dell'interfaccia, portando le molecole di liquido dall'interno del corpo liquido all'interfaccia. La superficie tenderà ad assumere, spontaneamente, la forma che corrisponde ad uno stato di minima energia, contraendosi alla più piccola area possibile. Il lavoro necessario per aumentare la superficie di un'interfaccia di un'area unitaria è chiamato **energia libera superficiale (o d'interfaccia)**. La tendenza di una superficie a contrarsi può essere considerata come una manifestazione dell'energia libera superficiale (Bear & Cheng, 2010).

A livello prettamente teorico si può affermare che le molecole in superficie si comportino come se appartenessero ad un sottile strato elastico assimilabile ad una membrana sotto tensione. Tale membrana regola la propria geometria in modo da raggiungere la più piccola superficie possibile nelle condizioni in cui si trova. Questa proprietà delle interfacce è quella che fa sì che una goccia di liquido assuma una forma sferica quando per esempio viene posta su un piano in assenza di altre forze, forma che ha la più piccola superficie per un dato volume.

L'energia libera d'interfaccia si manifesta come tensione d'interfaccia (all'interno della membrana apparente), misurata come energia per unità di superficie. Per una coppia di fasi fluide, $\alpha \in \beta$, la **tensione d'interfaccia** $\gamma_{\alpha\beta}$ è definita come la quantità di lavoro che deve essere eseguita per separare un'area unitaria di fase α dalla fase β o per aumentare la loro interfaccia di un'area unitaria.

A titolo di esempio si riporta che per aria ($\alpha = a$) e acqua ($\beta = w$), alla temperatura di 20°C, si ha che $\gamma_{wa} = 72,88 \cdot 10^{-3} J/m^2$. La tensione d'interfaccia può essere espressa anche come forza per unità di distanza lungo la superficie della membrana, quindi si può scrivere che $\gamma_{wa} = 72,88 \cdot 10^{-3}$ N/m (Bear & Cheng, 2010).

La tensione d'interfaccia fra una fase α e il proprio vapore è detta invece **tensione superficiale** γ_{α} . Spesso il termine tensione superficiale viene usato anche per indicare la tensione d'interfaccia associata all'interfaccia tra due liquidi immiscibili o tra un qualsiasi liquido e un gas. Solitamente i due concetti vengono assunti come sinonimi, cosa che verrà fatta anche nella trattazione che segue. La tensione superficiale dipende dalla **temperatura** e dalla **pressione**, è fortemente influenzata dai tensioattivi (sostanze che hanno la capacità di abbassare la tensione superficiale di un liquido), dal gas in soluzione e dal pH.

Date queste premesse, va da sé che anche la tensione d'interfaccia tra la CO_2 fluida e l'acqua allo stato liquido è suscettibile ai cambiamenti di temperatura e pressione. A circa 298°*K*, la tensione di interfaccia diminuisce da 72 a 25 *mN/m* all'aumentare della pressione da 0.1 a 6.4 *MPa*, e raggiunge un valore costante di circa 30 *mN/m* dopo la liquefazione della CO₂. Si noti inoltre che la salinità dell'acqua influenza la tensione interfacciale tra CO_2 e brine (Espinoza & Santamarina, 2010).

4.1.2 - Angolo di contatto

In Figura 4.1 vengono mostrati due fluidi immiscibili (G-L) a contatto con una superficie solida piana (S). Il punto M è la traccia della linea (perpendicolare alla figura) lungo la quale le tre fasi sono in contatto tra loro. A causa della tensione superficiale, tre forze agiscono su questa linea, ognuna delle quali è diretta lungo la tangente all'interfaccia tra le fasi adiacenti. L'entità di ciascuna forza, per unità di lunghezza della linea di contatto, è pari alla corrispondente tensione di interfaccia: γ_{SG} , $\gamma_{SL} \in \gamma_{LG}$ (Bear & Cheng, 2010).



Figura 4.1 - Andamento semplificato delle tensioni d'interfaccia (modificato da Bear & Cheng, 2010)

Un concetto importante che può dedursi dalla Figura 4.1 è quello dell'**angolo di bagnatura**, detto anche **angolo di contatto** (θ_{LG}). Esso rappresenta l'angolo tra la superficie solida (i minerali) e l'interfaccia fluido-fluido (nel nostro caso CO₂-acqua), misurato attraverso il fluido più denso (ovvero l'acqua). L'angolo di contatto dipende dalle proprietà dei due fluidi ed esprime l'affinità dei fluidi verso il materiale solido).

Inoltre, l'angolo di contatto varia con la pressione del fluido in risposta alle variazioni della tensione d'interfaccia CO₂-acqua: all'aumentare della pressione del fluido, l'angolo di contatto aumenta su superfici non bagnanti come il quarzo bagnato in olio e il carbone e diminuisce leggermente su superfici di quarzo bagnato in acqua e calcite (Espinoza et al., 2011).

Considerando sempre la Figura 4.1, all'equilibrio valgono le seguenti relazione:

$$\gamma_{LG}\cos\vartheta_{LG} + \gamma_{SL} = \gamma_{SG} \tag{4.5}$$

dalla quale se ne deduce che:

$$\cos\vartheta_{LG} = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \tag{4.6}$$

Quest'equazione, detta **equazione di Young o di Dupré**, afferma dunque che $cos\vartheta_{LG}$ è il rapporto tra il lavoro richiesto per modificare un'area unitaria dell'interfaccia S-G in un'area unitaria dell'interfaccia S-L ($\gamma_{SG} - \gamma_{SL}$), e il lavoro richiesto per formare un'area unitaria tra le fasi L e G (γ_{LG}). Si noti che tale equazione considera solo l'equilibrio delle componenti di forza lungo la tangente alla superficie solida (Bear & Cheng, 2010).

Un fluido per il quale $\theta_{LG} < 90^{\circ}$ (ad esempio, L in Figura 4.1), si dice fluido che bagna il solido e si chiama quindi fluido bagnante. Quando invece $\theta_{LG} > 90^{\circ}$, il fluido (G in Figura 4.1) viene chiamato fluido non bagnante.

Nella zona geologica che funge da serbatoio di stoccaggio dell'anidride carbonica, l'acqua costituisce la fase bagnante mentre la CO₂ assume il ruolo di fase non bagnante.

4.1.3 - Pressione capillare

Per giungere al concetto di pressione capillare, Bear e Cheng (2010) partono da un semplice esperimento teorico. Si consideri una bolla di sapone (b) di raggio r, con gas come l'aria (a) su entrambi i lati. In realtà, in una bolla di sapone, abbiamo due interfacce: una interfaccia sapone-aria interna e una interfaccia sapone-aria esterna.

Con γ che denota la tensione superficiale nella membrana, misurata come energia per unità di superficie, l'energia totale nella superficie del film è $4\pi r^2 \gamma$. Quando il raggio viene aumentato di dr, l'energia aggiunta sarà pari a:

$$4\pi (r+dr)^{2}\gamma - 4\pi r^{2}\gamma = 4\pi (r^{2}+dr^{2}+2rdr)^{2}\gamma - 4\pi r^{2}\gamma$$
$$= 4\pi r^{2}\gamma + 4\pi dr^{2}\gamma + 8\pi r\gamma dr - 4\pi r^{2}\gamma$$
$$= 8\pi r\gamma dr \qquad (4.7)$$

Questo aumento della superficie è prodotto dall'aumento della differenza di pressione Δp , ad esempio aumentando la pressione interna p_{in} rispetto a quella esterna p_{out} . L'energia aggiunta è dovuta al lavoro di Δp . Si può quindi scrivere che:

$$\Delta p \cdot (4\pi r^2) \cdot dr = 8\pi r \gamma dr \tag{4.8}$$

da cui si ricava:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \tag{4.9}$$

Poiché $\gamma > 0$, e r > 0, dobbiamo avere $\Delta p > 0$, ovvero $p_{in} > p_{out}$.

Notiamo quindi che questa grandezza di differenza di pressione in un punto dell'interfaccia dipende dal raggio di curvatura dell'interfaccia e dalla tensione superficiale in quel punto.

La differenza tra la pressione nel fluido che occupa il lato concavo di un'interfaccia, $p_{concavo}$ ($\equiv p_{in}$) e la pressione che occupa il fluido sul lato convesso dell'interfaccia $p_{convesso}$ ($\equiv p_{out}$), è chiamata **pressione capillare** P_c :

$$P_c = p_{concavo} - p_{convesso} \tag{4.10}$$



Figura 4.2 - Bilancio delle forze su un'interfaccia curva (Bear & Cheng, 2010)

Fatte queste premesse, Bear e Cheng (2010) illustrano come estendere la relazione ad una superficie curva generica come quella mostrata in Figura 4.2. Qui è rappresentato un elemento infinitesimale di un'interfaccia curva tra un fluido bagnante (w = wetting), che occupa il lato convesso dell'interfaccia, e un fluido non bagnante (n = nonwetting), che occupa il lato concavo. Assumendo che la tensione d'interfaccia tra questi due fluidi γ_{wn} sia costante, un equilibrio delle componenti di forza normali a questo elemento richiede che all'equilibrio:

$$P_{c} = p_{n} - p_{w} = \gamma_{wn} \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right) = \frac{2}{r^{*}} \gamma_{wn}$$
(4.11)
In questa espressione, r' e r'' rappresentano i due raggi di curvatura principali della superficie, con un raggio considerato positivo quando si trova all'interno del fluido. Il raggio r^* rappresenta invece il raggio medio di curvatura, definito come:

$$\frac{2}{r^*} = \frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \tag{4.12}$$

L'equazione (4.11) è nota come la **formula di Laplace o di Young-Laplace** per la pressione capillare. Poiché γ_{wn} è positivo, la pressione è maggiore nel fluido *n*, per il quale la superficie è convessa.

Quando due fluidi qualsiasi sono in contatto con un solido, il fluido bagnante tende a stare il più vicino possibile al solido, mentre il fluido non bagnante tende ad allontanarsi da esso. Allo stesso modo, quando due fasi fluide occupano lo spazio vuoto, una sarà identificata come il fluido bagnante e l'altra sarà quella non bagnante.



Figura 4.3 - Schematizzazione di un tubo capillare (Bear & Cheng, 2010)

Consideriamo ora il caso di due fluidi immiscibili (ad esempio aria a e acqua w) in un tubo capillare (Figura 4.3). Nel caso di fluido bagnante si avrà $\theta_{LG} \neq 0$. Se il tubo capillare ha una sezione circolare con un raggio R non troppo grande, l'interfaccia curva, chiamata menisco, avrà approssimativamente una forma emisferica. In questo caso si avrà r' = r'', dunque:

$$r^* = R/\cos\theta_{LG} \tag{4.13}$$

In questa situazione, la differenza di pressione data può essere ricavata modificando opportunamente la formula di Laplace, ottenendo:

$$P_c = \frac{2 \cdot \gamma_{wn} \cdot \cos\theta_{LG}}{R} \tag{4.14}$$

In un mezzo poroso, si può visualizzare lo stretto passaggio tra i grani come un tubo capillare, con *R* che rappresenta il raggio equivalente di tale passaggio (o una dimensione del poro).

Possiamo quindi definire la **pressione capillare** (P_c) come la differenza massima di pressione sostenibile attraverso l'interfaccia tra due fluidi (Ingram et al., 1997), fluidi che nel nostro caso sono rappresentati dalla CO₂ (fluido non bagnante) e dall'acqua (fluido bagnante). Essa è stimabile attraverso la già citata equazione di Laplace:

$$P_c = p_n - p_w = \frac{2 \cdot \gamma_{wn} \cdot \cos\theta_{wn}}{R}$$
(4.15)

dove:

 P_c è la pressione capillare;

 γ_{wn} è la tensione superficiale;

 θ_{wn} è l'angolo di bagnatura;

R è il raggio dei pori.

Fin qui si è discusso il comportamento di un'interfaccia a livello microscopico, cioè in un punto sull'interfaccia curva (ovvero il menisco) tra due fluidi immiscibili presenti ad esempio in un poro. La formula di Laplace descrive quindi a livello microscopico cosa succede in un punto di tale interfaccia all'equilibrio. In realtà all'interno di ciascun fluido la pressione varia da punto a punto a seconda che il fluido sia fermo o in movimento. Per esempio, se il fluido è fermo, la pressione al

suo interno varia in modo idrostatico. Questi concetti possono essere estesi a livello macroscopico, tenendo semplicemente conto che in tal caso la pressione capillare verrà interpretata come una pressione media dei pori del sistema.

4.1.5 - Curva di ritenzione

La curva di ritenzione permette di definire una relazione tra la pressione capillare media e i gradi di saturazione di due fasi fluide.

Per introdurre il concetto, Bear e Cheng (2010) iniziano considerando le distribuzioni di due fasi, aria (fase non bagnante) e acqua (fase bagnante), all'interno dello spazio vuoto. A bassa saturazione, l'acqua occupa menischi di forma anulare intorno ai punti di contatto dei grani (Figura 4.4, a). Questi sono chiamati "anelli pendolari" e sono costituiti da menischi analoghi a quelli visti nel caso del tubo capillare. Quando i grani sono vicini ma non si toccano, l'acqua assume quindi la forma di un "ponte" che collega i due grani. A bassa saturazione, i menischi sono isolati e non formano una fase d'acqua continua, ad eccezione della pellicola molto sottile di acqua adsorbita sulle superfici. Questa situazione si chiama *condizione di saturazione a pendolo* (Facciorusso et al., 2011). L'anello pendolare che si forma fra due grani di forma idealmente sferica è visibile in Figura 4.4 (b).

All'aumentare della saturazione dell'acqua, gli anelli pendolari si espandono e si fondono, fino a formare una fase d'acqua continua, creando quella che può chiamarsi **condizione di saturazione mista** (Facciorusso et al., 2011). Al di sopra di questa situazione di saturazione, l'acqua forma una fase continua e sia ha la cosiddetta saturazione funicolare (Figura 4.4, c). Il flusso di acqua nella fase "continua" può avvenire. Sia la fase dell'acqua che quella dell'aria sono continue (Bear & Cheng, 2010).

Quando la saturazione dell'acqua aumenta, si sviluppa una situazione in cui l'aria non è più una fase continua ma è presente sottoforma di bolle d'aria situate nei pori più grandi, definita come **condizione di saturazione a isole d'aria** (Facciorusso et al., 2011). Si dice allora che l'aria è in uno stato di saturazione insulare (Figura 4.4, d). Un globulo d'aria può muoversi solo se l'acqua circostante gli applica una differenza di pressione sufficiente a spingerlo attraverso la costrizione. In assenza di aria nello spazio vuoto, abbiamo una completa saturazione dell'acqua



Figura 4.4 - Distribuzione dell'acqua e dell'aria a differenti gradi di saturazione (Bear & Cheng, 2010)

Con queste definizioni, possiamo ora seguire i cambiamenti nella saturazione dell'acqua mentre un volume di mezzo poroso inizialmente saturo viene gradualmente drenato e imbibito partendo dal suo fondo, con l'aria introdotta nella sua parte superiore

La Figura 4.5 mostra diverse fasi successive di drenaggio (fasi da 1 a 5) e di imbibizione (fasi 6 e 7). Ogni stato corrisponde a un certo volume di aria che occupa una certa porzione dello spazio vuoto ad una certa saturazione corrispondente. Man mano che l'acqua defluisce si formano delle interfacce acqua-aria chiamate menischi.

Il raggio di curvatura in ogni punto di un menisco dipende dalla **pressione capillare** P_c , cioè dal salto di pressione che si verifica attraverso il menisco. Il raggio diventa più piccolo quando la pressione capillare aumenta. La più grande pressione capillare che può essere mantenuta da un'interfaccia locale corrisponde al più piccolo raggio di curvatura che può essere mantenuto in un poro. Pertanto, il raggio di curvatura più piccolo sarà riscontrabile nei pori più stretti. In generale, i pori hanno dimensioni e forme diverse. Pertanto, non si svuoteranno tutti alla stessa pressione capillare. I pori grandi, o quelli collegati dai canali più grandi, si svuoteranno a basse pressioni capillari, quelli più stretti si svuoteranno a pressioni capillari più elevate. Man mano che il drenaggio dell'acqua progredisce, il fluido bagnante continuerà a ritirarsi finché le interfacce locali

non avranno assunto posizioni di equilibrio in canali sufficientemente stretti da sostenere interfacce con raggio di curvatura più piccolo.



Figura 4.5 - Processo graduale di drenaggio e imbibizione (Bear & Cheng, 2010)

Se ad un certo punto il drenaggio del fluido bagnante sul fondo di un campione viene fermato, si stabilirà un equilibrio e non avverranno ulteriori movimenti in entrambi i fluidi. La distribuzione della pressione all'interno di ciascun fluido sarà idrostatica, mentre soddisferà la condizione del salto di pressione in ogni punto delle interfacce microscopiche. In ogni punto, il salto di pressione sarà determinato dal raggio di curvatura dell'interfaccia. In questo modo, si stabilisce l'equilibrio tra tensione superficiale e gravità.

Invertiamo ora il processo e cominciamo a riempire lo spazio dei pori con acqua. Nella Figura 4.5 il processo di imbibizione è rappresentato come transizione dalla fase 5 alle fasi 6 e 7. In tal caso i raggi di curvatura delle interfacce diventano progressivamente più grandi), cosa che porterà alla diminuzione della pressione capillare secondo la relazione (4.15). Ovviamente durante il processo di imbibizione aumenterà il grado di saturazione.

Possiamo concludere che esiste una forte relazione tra la pressione capillare e il grado di saturazione dell'acqua.

La relazione tra la quantità d'acqua presente nello spazio vuoto all'interno di un REV, in termini di saturazione, alla pressione capillare prevalente, è registrata come una **curva di pressione capillare** $P_c = P_c(S_w)$, chiamata anche **curva di ritenzione**, poiché queste curve mostrano quanta acqua è trattenuta nel terreno dalla pressione capillare.

Si ricordi che in ogni punto microscopico di un menisco, la pressione capillare dipende dalla tensione superficiale tra i fluidi bagnanti e non bagnanti γ_{wn} . Essa dipende dalla temperatura T_{wn} e dalle concentrazioni c_{wn}^{γ} dei γ -componenti all'interfaccia (Bear & Cheng, 2010). Ciononostante, per semplicità si assumerà che per una data coppia di fluidi si abbia solamente $P_c = P_c(S_w)$.

La Figura 4.6 mostra esempi tipici di curve di pressione capillare durante il drenaggio, espresse in termini di altezza capillare h_c :

$$h_c = h_c(\theta_w) = \frac{P_c}{\rho_w \cdot g} = \frac{P_c}{\gamma_w}$$
(4.16)

Il punto A (Figura 4.6) indica **l'altezza capillare critica** h_c^{cr} (traduzione di "threshold capillary pressure head") corrispondente alla dimensione del poro più grande. Partendo da un campione completamente saturo d'acqua, possiamo ottenere questa altezza capillare critica h_c^{cr} drenando una quantità molto piccola di acqua. In pratica, l'aria non penetrerà nel campione fino a quando non si raggiunge l'altezza capillare critica. La pressione corrispondente è chiamata **pressione critica o pressione di soglia**.

All'aumentare dell'altezza capillare h_c , si osserva una piccola riduzione iniziale di θ_w , associata al ritiro dei menischi aria-acqua nei pori sulla superficie esterna del campione. Raggiunto il valore critico dell'altezza capillare h_c^{cr} , l'aria entra nei pori più grandi e questi iniziano a drenare (Bear & Cheng, 2010).

La forma della curva di pressione capillare, e quindi anche la pressione di soglia, dipende dalle distribuzioni delle dimensioni e delle forme dei pori. Le curve 1 e 2 in Figura 4.6 corrispondono rispettivamente a mezzi porosi granulari ben assortiti e poco assortiti.

Mentre il drenaggio dell'acqua progredisce, si osserva che una certa quantità di acqua rimane nello spazio vuoto anche a pressioni capillari molto alte, sotto forma di anelli pendolari isolati e di pellicola d'acqua adsorbita. Il valore corrispondente di grado di saturazione dell'acqua, indicato con

 S_{wr} è chiamato grado di **saturazione irriducibile dell'acqua**. In termini di frazione volumetrica, la quale si ricordi essere $\theta_w = nS_w$, esso è indicato con θ_{wr} ed è chiamato contenuto irriducibile di acqua. Analogamente, quando l'aria è presente solo sotto forma di bolle isolate, il grado di saturazione dell'aria S_a viene indicato come **saturazione residua dell'aria** S_{ar} . Si noti l'utilizzo del termine "irriducibile" per la fase bagnante, mentre per la fase non bagnante si è usato il termine "residuo" (Bear & Cheng, 2010). Un'ulteriore riduzione di questi valori limite è possibile grazie all'evaporazione dell'acqua.



Figura 4.6 - Curva di pressione capillare durante un processo di drenaggio (modificato da Bear & Cheng, 2010)

4.1.6 - Isteresi della curva di ritenzione

Dalla Figura 4.7 possiamo osservare che al momento dell'imbibizione la curva di pressione capillare $P_c = P_c(S_w)$ per il drenaggio di un campione di terreno differisce da quella ottenuta durante il processo di imbibizione. In particolare, Figura 4.7 mostra una curva di drenaggio (detta curva di drenaggio principale) e tre curve di imbibizione. Bear e Cheng (2010) affermano che la dipendenza della curva di ritenzione dalla direzione e dalla storia del processo di drenaggio-imbibizione di un campione è chiamata **isteresi**.



Figura 4.7 - Isteresi della curva di ritenzione (modificato da Bear & Cheng, 2010)



Figura 4.8 - Effetto dell'aria intrappolata sulle curve di ritenzione (Bear & Cheng, 2010)

La Figura 4.8 mostra l'effetto dell'aria intrappolata sulla relazione della pressione capillare, $P_c = P_c(S_w)$. Partendo da qualsiasi punto sulla curva di drenaggio limite (boundary drainage or drying curve), è possibile seguire il processo di imbibizione e osservare una curva scanning di bagnatura (wetting scanning curve). Le curve scanning di drenaggio (drying scanning curve) si ottengono drenando il campione da un certo punto iniziale sulla curva di imbibizione limite (boundary wetting curve) (Bear & Cheng, 2010). Le curve scanning sono mostrate come linee tratteggiate in Figura 4.8.

Mentre un campione viene ribagnato a pressione capillare zero, l'aria a saturazione residua S_{ar} , rimane nel campione. Si noti che S_{ar} dipende anche dalla storia di drenaggio-imbibizione. Per esempio, quando un campione saturo viene drenato e ad un certo punto inizia l'imbibizione, continuando fino ad una pressione capillare pari a zero, la quantità di aria intrappolata è minore di quando l'imbibizione inizia da uno stato "più secco".

La curva che parte da una condizione di saturazione dell'acqua al 100% ($S_w = 1$) e procede fino alla saturazione irriducibile dell'acqua (S_{wr}) giungendo ad un'alta pressione capillare, è chiamata la **curva di drenaggio principale** (main drainage curve). La curva che parte da una condizione di saturazione pari a quella della saturazione irriducibile dell'acqua (S_{wr}) e procede in direzione di saturazioni più elevate, terminando a pressione capillare pari a zero è chiamata la **curva di imbibizione principale** (main imbibition curve). Le due curve definiscono l'inviluppo di isteresi, il quale comprende un numero infinito di possibili curve di scanning. Una curva di imbibizione che inizia in un punto di inversione, ovvero in un punto in cui la variazione di saturazione fa sì che si inverta la direzione lungo la curva di drenaggio principale, è detta **curva scanning di imbibizione primaria**. Una curva di drenaggio che inizia lungo la curva di imbibizione principale viene definita una **curva scanning di drenaggio primario** (Bear & Cheng, 2010).

Le curve di scanning secondarie possono partire da punti di inversione localizzati su un percorso di scanning primario. Allo stesso modo, possono essere definite curve di scanning di ordine superiore.

4.1.7 - Curva di ritenzione di Van Genuchten (1980)

Vari Autori hanno proposto espressioni analitiche per la forma generale delle curve di ritenzione dei fluidi. Queste espressioni coinvolgono coefficienti che devono essere determinati risolvendo il problema inverso, cioè adattando l'espressione analitica ai dati sperimentali misurati.

Il simbolo \tilde{S}_w , definito da:

$$\tilde{S}_w = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \tag{4.17}$$

è chiamato la **saturazione efficace dell'acqua**. In esso, la saturazione irriducibile dell'acqua S_{wr} è un parametro la cui definizione può dipendere dalle condizioni in cui vengono misurati i dati di saturazione-pressione capillare.

Van Genuchten (1980) propone dunque la seguente relazione:

$$\widetilde{S'}_{w} \equiv \frac{S_{w} - S_{wr}}{1 - S_{ar} - S_{wr}} = \begin{cases} \left[\frac{1}{1 + (Ah_{c})^{B}}\right]^{C}, & per \ h_{c} \ge 0\\ 1, & per \ h_{c} < 0 \end{cases}$$
(4.18)

dove A, B e C = 1 - 1/B sono dei coefficienti di adattamento della curva positivi.

4.2 - Legge di Darcy per il flusso bifase

Si possono scrivere le equazioni macroscopiche che descrivono il moto simultaneo di acqua e CO₂, ognuna delle quali occupa una parte dello spazio vuoto che costituisce il pori del materiale. Esse assumono la seguente forma:

$$\boldsymbol{\nu}_{rw} = -\frac{\boldsymbol{k}_w(S_w)}{\mu_w} \cdot (\nabla p_w + \rho_w g \nabla z)$$
(4.19)

$$\boldsymbol{\nu}_{rCO_2} = -\frac{\boldsymbol{k}_{CO_2}(S_{CO_2})}{\mu_{CO_2}} \cdot (\nabla p_{CO_2} + \rho_{CO_2}g\nabla z)$$
(4.20)

dove:

 v_{rw} e v_{rCO_2} sono le velocità di filtrazione dell'acqua e della CO₂ rispetto alla matrice solida, definibili come:

$$\boldsymbol{v}_{rw} \equiv n \cdot S_w \cdot (\boldsymbol{V}_w - \boldsymbol{V}_s) \tag{4.21}$$

$$\boldsymbol{v}_{rCO_2} \equiv n \cdot S_{CO_2} \cdot (\boldsymbol{V}_{CO_2} - \boldsymbol{V}_s) \tag{4.22}$$

 V_s è la velocità effettiva della matrice solida (eventualmente in movimento),

 V_w e V_{CO_2} sono le velocità effettive dell'acqua e della CO₂;

 p_w e p_{CO_2} sono le pressioni nell'acqua e nella CO₂;

 ρ_w e ρ_{CO_2} sono le densità di acqua e CO₂;

n è la porosità del mezzo poroso;

 S_w e S_{CO_2} sono i gradi di saturazione di acqua e CO₂.

Quando la matrice solida è stazionaria ed indeformabile, ovvero quando n = cost e $V_s = 0$, è possibile sostituire v_{rw} con v_w , e v_{rCO_2} con v_{CO_2} . Ovviamente le formule (4.19) e (4.20) sono valide anche per qualsiasi coppia di fluidi bagnanti e non bagnanti. I coefficienti dei tensori k_w e k_{CO_2} denotano le permeabilità efficaci delle fasi acqua e CO₂.

Le equazioni (4.19) e (4.20) sono scritte per il caso generale di un mezzo poroso anisotropo e per densità dei fluidi che possono dipendere dalla pressione, dalle concentrazioni dei componenti e dalla temperatura. Queste due equazioni sono dipendenti l'una dall'altra. Infatti, esse sono collegate dalla condizione $S_w + S_{CO_2} = 1$ e dalla relazione tra grado di saturazione e pressione capillare, $P_c = P_c(S_w)$.

Bear e Cheng (2010) riportano che i coefficienti macroscopici \mathbf{k}_w e \mathbf{k}_{CO_2} sono legati alle proprietà microscopiche della configurazione geometrica della porzione di spazio vuoto occupato da ciascuna fase fluida. Poiché, per ogni fase, questa configurazione dipende dal grado di saturazione della fase, le permeabilità efficaci dipendono anche dal grado di saturazione associato, ovvero:

$$\boldsymbol{k}_{w} = \boldsymbol{k}_{w}(S_{w}) \tag{4.23}$$

$$\boldsymbol{k}_{CO_2} = \, \boldsymbol{k}_{CO_2} \big(S_{CO_2} \big) \tag{4.24}$$

Per un mezzo poroso isotropo, le **permeabilità relative** all'acqua e alla CO₂ possono essere definite come il rapporto fra le corrispondenti permeabilità efficaci e la permeabilità a saturazione, ovvero:

$$k_{rw} = \frac{k_w(S_w)}{k_{sat}} \tag{4.25}$$

$$k_{rCO_2} = \frac{k_{CO_2}(S_{CO_2})}{k_{sat}}$$
(4.26)

dove k_{sat} è la permeabilità a piena saturazione (ovvero per $S_w = 1$).

La permeabilità relativa è un concetto conveniente e comunemente usato per descrivere la permeabilità per il flusso multifase in un mezzo poroso isotropo.

Si noti che:

$$0 \le k_{rw} \le 1$$
$$0 \le k_{rCO_2} \le 1$$

ovvero k_{sat} è sempre maggiore di k_w o k_{CO_2} .

Vari ricercatori hanno suggerito espressioni analitiche per la relazione tra permeabilità relativa e saturazione. Queste espressioni sono state solitamente ottenute analizzando modelli semplificati di mezzi porosi, come un fascio di tubi capillari paralleli o una rete di tali tubi. I risultati, pur evidenziando le caratteristiche principali della relazione cercata, contengono sempre coefficienti numerici che caratterizzano il modello considerato e non possono essere utilizzati per terreni che hanno una struttura irregolare molto più complicata. Per un terreno particolare, i valori numerici dei coefficienti devono essere determinati adattando l'espressione analitica alle curve sperimentali. Le espressioni analitiche (rispetto alle tabelle dei risultati sperimentali) hanno il vantaggio di poter essere utilizzate in soluzioni analitiche o semi-analitiche e in più possono essere più facilmente utilizzate come input per modelli numerici. Bear e Cheng (2010) riportano ad esempio l'espressione di Irmay (1954):

$$K_{w}(S_{w}) = K_{sat} \left(\frac{S_{w} - S_{wr}}{1 - S_{wr}}\right)^{3}$$
(4.27)

4.3 - Bilancio di massa e modello completo

Per ottenere il modello idraulico bifase completo Bear e Cheng (2010) partono dal bilancio di massa nel caso di flusso saturo monofasico (S = 1). Esso può essere scritto come:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n\rho) = -\nabla \cdot \rho \, \boldsymbol{\nu} + \rho \Gamma^m \tag{4.28}$$

dove $\rho\Gamma^m$ è la sorgente di massa, che esprime ad esempio l'eventuale aumento/diminuzione di massa dovuto a reazioni.

Negli ambienti di stoccaggio geologico della CO₂ siamo però in presenza di un flusso bifasico, in cui ogni fluido α presenta un proprio grado di saturazione S_{α} e una propria frazione volumica θ_{α} . Considerando che queste due quantità sono legate tra loro tramite la relazione $\theta_{\alpha} = n \cdot S_{\alpha}$, l'equazione di bilancio per la singola fase α può essere scritta come:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_{\alpha}\rho_{\alpha}) = -\nabla \cdot (\rho_{\alpha} \,\boldsymbol{v}_{\alpha}) + f_{\alpha \to \beta} + \rho_{\alpha} \Gamma^{m\alpha} \tag{4.29}$$

dove, in aggiunta a quanto già definito, $f_{\alpha \to \beta}$ rappresenta eventuali trasferimenti di massa dalla fase α alla fase β attraverso l'interfaccia presente fra i due fluidi (per esempio rappresentati dalla dissoluzione di solido nel fluido).

Assumendo che acqua e CO₂ siano completamente insolubili, il bilancio di massa dell'acqua è dato da:

$$\frac{\partial}{\partial t}(nS_w\rho_w) = -\nabla \cdot (\rho_w \,\boldsymbol{v}_w) + \rho_w \Gamma^{mw} \tag{4.30}$$

mentre nel caso della CO2 si potrà scrivere:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(n S_{CO_2} \rho_{CO_2} \right) = -\nabla \cdot \left(\rho_{CO_2} \, \boldsymbol{v}_{CO_2} \right) + \rho_{CO_2} \Gamma^{mCO_2} \tag{4.31}$$

Si noti che nel caso di densità dei fluidi costante ($\rho_w = cost$, $\rho_{CO_2} = cost$), ovvero di fluidi incomprimibili, le equazioni si ridurranno nel seguente modo:

$$\frac{\partial}{\partial t}(nS_w) = -\nabla \cdot \boldsymbol{v}_w + \Gamma^{mw} \tag{4.32}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (nS_{CO_2}) = -\nabla \cdot \boldsymbol{\nu}_{CO_2} + \Gamma^{mCO_2}$$
(4.33)

Dunque, le equazioni di bilancio che descrivono il flusso simultaneo di acqua e anidride carbonica, considerati come fluidi compressibili, in un mezzo poroso stazionario e incompressibile, trascurando trasferimenti di massa interfase e perdite del flusso, sono le seguenti:

$$n\frac{\partial(S_w\rho_w)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_w \,\boldsymbol{\nu}_w) \tag{4.34}$$

$$n\frac{\partial(S_{CO_2}\rho_{CO_2})}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_{CO_2} \,\boldsymbol{v}_{CO_2}) \tag{4.35}$$

Si ricordi che la somma delle saturazioni dei due fluidi sarà unitaria, ovvero:

$$S_w + S_{CO_2} = 1 \tag{4.36}$$

4.4 - Problematiche relative alla tenuta della copertura

Le problematiche più rilevanti associate allo stoccaggio geologico della CO₂ sono legate alla fase operativa, ovvero la fase di iniezione, e alla fase post-operativa, cioè la fase dello stoccaggio vero e proprio in cui si avrà il recupero dell'equilibrio turbato. I rischi più preoccupanti sono quelli legati alla potenziale perdita acuta o cronica di CO₂ dal sito di stoccaggio. In particolare, in questo paragrafo si analizzeranno le perdite dovute alla mancata tenuta del caprock, ma anche il possibile effetto deleterio della CO₂ iniettata sulle proprietà di tenuta dei caprock argillosi (Rutqvist, 2011).

4.4.1 - Meccanismi di tenuta del caprock

Ingram et al. (1997) individuano tre principali tipi di caprock in base al tipo di confinamento che sono in grado di fornire:

- Caprock a tenuta capillare: la tenuta avviene in corrispondenza dell'interfaccia tra la CO₂ risalente l'host-rock e l'acqua del caprock. Le due fasi sono nettamente separate e una tale situazione si mantiene nel momento in cui la differenza tra la pressione della CO₂ e quella del brine sia inferiore alla pressione di ingresso capillare (Paragrafo 4.5).
- Caprock a tenuta permeabile: non esiste un'interfaccia definita fra l'acqua e la CO₂.
 Quest'ultima ha infatti invaso la tenuta ma riesce comunque a rimanere confinata a causa della presenza del gradiente di pressione che impedisce la diffusione della CO₂.
- 3) Caprock soggetto a fratturazione idraulica: si ha quando la pressione della CO₂ iniettata è abbastanza alta da superare la resistenza alla frattura del caprock. In tal caso la perdita potrebbe avvenire attraverso le fratture.

Si può quindi affermare che il caprock per funzionare efficacemente deve resistere all'eccesso di pressione di iniezione nel breve termine e alla pressione di ingresso capillare nel lungo termine (Espinoza & Santamaria, 2017) (Paragrafo 3.1.2).

Ingram et al. (1997) specificano che le forze capillari esercitate all'interfaccia fra host-rock e caprock non sono in alcun modo correlate allo spessore del caprock stesso. Pertanto, non è prevista l'esistenza di una relazione tra lo spessore della roccia di copertura e la capacità di tenuta in campo.

Le coperture più spesse possono resistere più efficacemente alla rottura per difetti, ma non manterranno colonne più grandi per resistenza capillare (Ingram et al., 1997).

Le proprietà di contenimento della CO₂ possono cambiare nel tempo, a causa dei fenomeni di interazione delle specie presenti, sia di tipo fisico che chimico. Questo può portare alla fine ad un caprock che non ha più la capacità di tenuta capillare e perde attraverso un flusso bifase (Ingram et al., 1997).

4.4.2 - Meccanismi di perdita della CO2

Esistono essenzialmente tre tipi di meccanismi che causano la migrazione della CO₂ al di fuori del sito di stoccaggio (Nelson et al., 2005):

- Perdite di CO₂ rapide: avvengono a causa di una scarsa tenuta del pozzo di stoccaggio o di una rottura del suo rivestimento. In tale situazione la CO₂ fuoriesce dalle fratture presenti nel pozzo e risale in superficie e/o si diffonde nelle zone laterali del sito. Questo genere di meccanismi si presenta in particolar modo nei pozzi abbandonati, in cui l'azione corrosiva della CO₂ contribuisce al deterioramento del rivestimento e alle conseguenti migrazioni;
- Perdite di CO₂ lente: si verificano soprattutto nel caso di trappole per solubilità e idrodinamiche. È opportuno tenere conto che la velocità di flusso dell'acqua di formazione influisce sull'entità della migrazione dell'anidride carbonica al di fuori del sito di stoccaggio;
- 3) Desorbimento del gas: avviene nel caso di trappole per adsorbimento. Si verifica in particolare quando le forze di attrazione intermolecolare fra le molecole di CO₂ e l'interfaccia solida del materiale assorbente (che può essere costituito ad esempio da carbone, shales organiche, etc.) sono relativamente deboli, a tal punto da rendere il processo di adsorbimento reversibile.

4.4.3 - Ritiro dell'argilla attraverso l'essiccazione della CO₂

Poiché per evitare la corrosione nell'infrastruttura la CO₂ è iniettata in uno stato secco (ovvero con una frazione molare di acqua disciolta nulla o molto bassa), l'acqua può dissolversi nella CO₂ fino ai limiti massimi di solubilità (Gaus, 2010).

Una volta che il contenuto di acqua scende al di sotto di un certo limite proprio a causa della dissoluzione dell'acqua nella CO₂, è possibile il verificarsi di restringimenti e cricche che influenzano le proprietà fisiche dei materiali. Il meccanismo che causa questo comportamento non è del tutto chiaro. Gaus (2010) riporta che l'ipotesi più probabile è che, una volta che la SC-CO₂ raggiunge il caprock a causa della propria galleggiabilità, l'acqua possa migrare dalle argille del caprock in contatto diretto con la CO₂ secca verso la CO₂ stessa. Questa sorta di "essiccazione" delle argille del caprock potrebbe indurre un restringimento e un aumento della permeabilità del materiale, influenzando a sua volta le proprietà e la tenuta del caprock. Poiché la solubilità dell'acqua nella CO₂ è bassa (Paragrafo 2.1.2), è necessaria che una grande quantità di CO₂ secca entri in contatto con i minerali argillosi al fine di dissolvere la quantità di acqua necessaria alla CO₂. Si crea dunque una sorta di processo di rinnovamento per cui la CO₂ secca "fresca" (ovvero quella il contenuto di acqua disciolta più basso) estrae costantemente acqua dalle superfici argillose del caprock. Tale processo è più probabile che si verifichi se il meccanismo di trasporto della CO₂ è dominato da trasporto convettivo piuttosto che da diffusione.

Nel caso invece in cui il caprock funzioni correttamente come barriera, cosa che implica che la diffusione attraverso il caprock sia l'unico meccanismo di trasporto di massa di CO_2 possibile, la quantità di acqua che potrebbe potenzialmente dissolversi in SC-CO₂ è molto piccola, rendendo piuttosto improbabile l'essiccazione dell'argilla. Le stime iniziali per quantificare questo fenomeno potrebbero essere effettuate utilizzando i calcoli del bilancio di massa. Tuttavia, nei casi in cui il flusso di CO_2 secca è dominante, il processo potrebbe diventare rilevante. In caso di perdita lungo una frattura del caprock o lungo un pozzo che lo taglia trasversalmente, potrebbe esserci un flusso costante di CO_2 secca prolungato nel tempo, il quale può far sì che la disidratazione dell'argilla aumenti. Attualmente non è chiaro se questo processo sia rilevante nel contesto dello stoccaggio di CO_2

Per valutare la rilevanza del flusso è fondamentale identificare se, in un ambiente altamente pressurizzato e inizialmente completamente saturo di acqua, la saturazione dell'acqua nelle argille può diventare sufficientemente bassa. Infatti, potrebbe essere che ad un certo livello di saturazione, l'argilla insatura attiri l'acqua dalle aree circostanti completamente sature. Nel contesto dello

stoccaggio di CO₂ finora non sono state condotte ricerche sostanziali per esplorare la rilevanza di questo fenomeno, formando così una lacuna di conoscenza che potrebbe essere affrontata attraverso il lavoro di laboratorio e la rivisitazione della letteratura sui meccanismi di disidratazione dell'argilla (Gaus, 2010).

4.5 - Determinazione sperimentale della pressione di soglia

La pressione di soglia è uno dei parametri chiave per valutare la capacità di tenuta del caprock nei serbatoi di gas. Essa controlla il flusso di gas attraverso il caprock e quindi lo stoccaggio di gas nel serbatoio. Considerando un campione saturo d'acqua a cui viene imposto l'ingresso di un gas sotto pressione sulla faccia di monte, Wu et al. (2020) fanno la seguente distinzione fra pressioni capillari:

- La **pressione di ingresso** è la pressione capillare alla quale il gas (fase non bagnante) inizia a spostare l'acqua (fase bagnante) nel campione;
- La **pressione di soglia** è la pressione capillare alla quale il gas viene rilevato all'uscita del campione durante lo spostamento dell'acqua. In letteratura essa è stata anche definita da autori differenti con i nomi di breakthrough pressure, threshold displacement pressure, threshold pressure, threshold capillary pressure e pressione critica.

Secondo una definizione più generica, la pressione di soglia può essere considerata come l'eccesso di pressione nella fase non bagnante per la quale la fase bagnante subisce uno spostamento in misura tale che la soglia di percolazione venga superata in modo che si formino percorsi di flusso continui della fase non bagnante attraverso il sistema poroso (Wu et al., 2020).

La pressione di soglia è difficile da ottenere in sito, quindi le misure di laboratorio sono essenziali. Molti metodi sperimentali sono stati proposti e utilizzati e possono essere divisi in due categorie: i **metodi indiretti e diretti** (Wu et al., 2020). Il principale metodo indiretto è quello della porosimetria a iniezione di mercurio. I metodi diretti includono invece il metodo standard, il metodo di iniezione continua, il metodo della pressione capillare residua e il metodo della pressione di soglia dinamica. I metodi diretti utilizzano lo spostamento del fluido, quindi sono più rappresentativi del sistema di gas, acqua e roccia di interesse. Nei prossimi paragrafi si analizzeranno più nel dettaglio tutti questi metodi.

4.5.1 - Porosimetria a mercurio

L'approccio più semplice consiste nel ricavare il valore di soglia in sito da una curva di porosimetria al mercurio, conoscendo i valori della tensione d'interfaccia e dell'angolo di contatto per il sistema fluido e la roccia considerati (Egermann et al., 2006). Il test di porosimetria a iniezione di mercurio (mercury injection porosimetry, MIP) è un esperimento di routine ampiamente utilizzato per stimare la pressione di soglia (Wu et al., 2020). Una tipica curva di iniezione di mercurio dopo la correzione della rugosità superficiale del campione è mostrata in Figura 4.9. In particolare, si distinguono:

- P_{entry} è la pressione a cui avviene l'intrusione iniziale di mercurio;
- $P_{10\%}$ è la pressione al 10% di saturazione del mercurio nel campione;
- P_p è il punto di flesso sulla curva di pressione capillare;
- *P_d* è la pressione di soglia (displacement pressure) ed è calcolata dalla tangente al punto di *P_p* sull'asse della pressione logaritmica.

Poiché prendere la linea tangente può portare a grandi errori dalla curva di iniezione del mercurio, è comunemente considerata la pressione di iniezione al 10% di saturazione del mercurio come pressione di soglia (Wu et al., 2020).

A questo punto il sistema aria-mercurio deve essere convertito nel sistema CO₂-brine per ottenere la nostra pressione di soglia:

$$P_{c(CO_2,brine)} = P_{c(Hg,aria)} \frac{\gamma_{CO_2,brine} \cdot \cos(\theta_{CO_2,brine})}{\gamma_{Hg,aria} \cdot \cos(\theta_{Hg,aria})}$$
(4.37)

dove:

 $P_{c(CO_2,brine)}$ è la pressione di soglia del sistema CO₂-brine;

 $P_{c(Hg,aria)}$ è la pressione di soglia del sistema mercurio-aria (determinata dalla prova);

 $\gamma_{CO_2,brine}$ è la tensione superficiale fra i fluidi CO₂ e brine;

 $\gamma_{Ha,aria}$ è la tensione superficiale fra i fluidi mercurio e aria;

 $\theta_{CO_2,brine}$ è l'angolo di contatto fra i fluidi CO₂ e brine;

 $\theta_{Hg,aria}$ è l'angolo di contatto fra i fluidi mercurio e aria.



Figura 4.9 - Curva ottenuta da porosimetria al mercurio (Wu et al., 2020)

Il principale vantaggio di questo approccio è la sua rapidità e semplicità. I risultati possono essere ottenuti pochi giorni dopo il campionamento (Egermann et al., 2006). Tuttavia, il MIP ha diverse limitazioni. Il primo svantaggio può essere la mancanza di dati per convertire la soglia basata sul mercurio. Per esempio, se consideriamo il contesto dello stoccaggio di CO₂, alcune pubblicazioni danno una gamma ragionevole di tensioni d'interfaccia per il sistema CO₂-acqua pura ma i sistemi CO₂-brine sono stati meno studiati (Egermann et al., 2006). Inoltre, l'angolo di contatto è spesso sconosciuto e quindi si assume essere zero (ovvero pari alla bagnabilità dell'acqua) come prima approssimazione. Un altro problema è che il test di porosimetria al mercurio non può essere effettuato sotto tensioni simili a quelli del sito, il che può portare il valore misurato a discostarsi notevolmente dal valore reale (Wu et al., 2020).

Un'altra questione è la procedura di preparazione seguita per asciugare i campioni di caprock senza alterare la struttura dei pori. Egermann et al. (2006) riportano diverse procedure di preparazione:

- Essiccazione all'aria a temperatura di laboratorio per rimuovere il fluido dei pori ma non tutta l'acqua interstrato;
- Liofilizzazione in azoto liquido e trasferimento al liofilizzatore sottovuoto per sublimare il ghiaccio solido senza alterazione del tessuto roccioso;
- Essiccazione sottovuoto di shales umidi in essiccatore sottovuoto.

I risultati hanno mostrato che la pressione capillare di soglia non è significativamente influenzata dalla metodologia di essiccazione quando si studiano shale ben induriti. Negli altri casi, specialmente per i caprocks ricchi di smectite, l'accuratezza e la consistenza dei dati sono migliorate significativamente utilizzando il metodo di liofilizzazione perché conserva la struttura della roccia (Egermann et al., 2006).

Altra problematica riguarda la correzione della rugosità superficiale, la quale dovrebbe essere elaborata con cautela e anche se la $P_{10\%}$ costituisce una buona stima della pressione di soglia, essa dovrebbe essere ulteriormente esaminata (Wu et al., 2020).

Inoltre, l'intrusione di mercurio di solito non può rendere conto dell'anisotropia della pressione di soglia, poiché il mercurio viene iniettato da tutte le direzioni verso il campione. Per ovviare a ciò un metodo migliore può essere considerato per tagli di grandi dimensioni, il quale consiste nel ricoprire il campione con resina o altri materiali in modo da permettere al mercurio di accedere al campione da una direzione designata (Wu et al., 2020).

Tutte queste limitazioni rendono questo approccio molto impreciso e adeguato solo per raccogliere le prime "tendenze" quando non sono disponibili altri dati in condizioni in situ (Egermann et al., 2006).

4.5.2 - Metodo standard (metodo step-by-step)

Il metodo standard per misurare la pressione di soglia consiste nell'aumentare gradualmente la pressione della fase non bagnante passo dopo passo a monte del campione completamente saturo di brine, mentre si monitora la pressione a valle successivamente al breakthrough della brine (Egermann et al., 2006; Wu et al., 2020). Un tipico schema dell'impianto utilizzato non solo nel metodo standard ma anche negli altri metodi diretti è mostrato in Figura 4.10. Un'attrezzatura molto simile sarà oggetto di analisi nel Capitolo 5 quando si parlerà della prova di Pulse Decay.

Il campione viene inizialmente saturato con il fluido bagnante (brine) e successivamente posto nell'impianto. Il fluido non bagnante (la CO_2 nel nostro caso), viene pressurizzato dal lato di ingresso utilizzando una pompa in modalità di controllo della pressione oppure una bombola di gas a monte riempita con volume fisso di fluido ad una certa pressione (Wu et al., 2020). L'aumento graduale della pressione d'ingresso è condotto con passi di pressione variabili (Egermann et al., 2006). Se la pressione a valle inizia ad aumentare, la differenza di pressione corrispondente tra la pressione a monte e a valle è la pressione di soglia (Wu et al., 2020). Tuttavia, l'inizio della produzione di brine è generalmente difficile da rilevare con precisione perché i suoi tassi di produzione appena sopra la soglia di pressione capillare sono molto piccoli (Egermann et al., 2006). Ciò può contribuire a una sovrastima del valore di soglia se la durata del passo di pressione non è abbastanza lunga (Egermann et al., 2006). Pertanto, un piccolo incremento di pressione in ingresso comporterà un processo prolungato per misurare la breakthrough pressure, mentre un grande incremento di pressione comporterà una sovrastima della pressione di soglia (Wu et al., 2020).



Figura 4.10 - Schema di un tipico impianto usato nei metodi diretti per la misurazione della per la misurazione della pressione di soglia (Wu et al., 2020)

Una tipica misurazione è illustrata nella Figura 4.11. Si noti che usando la modalità di controllo della pressione, la pressione a monte viene mantenuta, mentre nella modalità a volume fisso a monte, la pressione a monte diminuisce durante la rottura (Wu et al., 2020).



Figura 4.11 - Variazioni di pressione che avvengono usando il metodo standard (Wu et al., 2020)

Questo approccio può essere condotto nelle condizioni del sito ed è anche molto semplice da interpretare poiché si basa sulla definizione della pressione capillare di soglia.

Inoltre, i tempi sperimentali possono essere molto lunghi usando l'approccio standard, la prova infatti può richiedere giorni o addirittura settimane per una misurazione per una roccia a bassa permeabilità (Wu et al. ,2020). La durata può essere accorciata aumentando i passi di pressione, ma la precisione diminuisce di conseguenza (Egermann et al., 2006).

4.5.3 - Metodo dell'iniezione continua

Il metodo dell'iniezione continua (continuos injection method) si basa su un'iniezione continua del fluido non bagnante ad un tasso di iniezione molto basso mentre si monitora il cambiamento di pressione all'uscita (Egermann et al., 2006; Wu et al., 2020). Il setup sperimentale di questo approccio è simile a quello del metodo standard mostrato in Figura 4.10. Inizialmente, la pressione di ingresso nel fluido non bagnante aumenta continuamente fino a quando non supera la pressione di soglia della roccia ed inizia il flusso del fluido nel campione (Egermann et al., 2006). Una tipica variazione di pressione a monte e a valle del campione è illustrata in Figura 4.12. Lo svantaggio principale di questo metodo è che richiede una portata estremamente bassa per evitare di sovrastimare la pressione di soglia. Questo significa un lungo tempo sperimentale per rocce a bassa permeabilità (Egermann et al., 2006).



Figura 4.12 - Tipica variazione di pressione ottenibile usando il metodo dell'iniezione continua (Wu et al., 2020)

4.5.4 - Metodo della pressione capillare residua

Il metodo della pressione capillare residua (residual capillary pressure method) è stato proposto da Hildenbrand et al., (2002) per far fronte alle limitazioni del metodo standard e di quello ad iniezione continua, principalmente in termini di durata dell'esperimento (Egermann et al., 2006; Wu et al., 2020). Si basa su un flusso transitorio di fluido non bagnante nel campione saturo di brine usando recipienti a pressione all'ingresso (P_1) e all'uscita (P_2).

Per quanto riguarda l'apparecchiatura sperimentale essa è del tutto simile a quella già vista in Figura 4.10. In particolare, è possibile individuare due volumi principali collegati alle due estremità del campione:

- Un volume (1) lato a monte ad alta pressione (P₁), mantenuto ad una pressione costante per mezzo di un regolatore di pressione (procedura A) o riempito con gas ad alta pressione e poi sigillato (procedura B).
- Un volume (2) dal lato a valle a bassa pressione (P_2), costituito dal volume "morto" del trasduttore di pressione, dalla tubazione di collegamento e dal volume dei pori della piastra porosa in acciaio inossidabile a contatto col campione.

I volumi dei due compartimenti variavano tipicamente intorno ai $2 \div 3 \ cm^3$. Uno schema della situazione sperimentale e dei risultati orientativi ottenuti nelle due procedure è mostrato in Figura 4.13.

Come si è già accennato, Hildebrand et al. (2002) hanno adottato due differenti procedure sperimentali. In entrambi i casi, una pressione capillare residua viene misurata alla fine del test, venendo interpretata come una pressione di soglia (Egermann et al., 2006).



Figura 4.13 - Procedure sperimentali utilizzate e curve di pressione di soglia ottenute da Hildebrand et al. (2002)

Nella prima procedura (Figura 4.13, A), il volume a monte (1) viene mantenuto ad una pressione costante P_1 . Dopo un certo periodo di tempo la pressione nel volume a valle (2) aumenta e si avvicina alla pressione di monte (1). Normalmente, non si raggiunge un completo equilibrio di pressione tra i due serbatoi, ma rimane una differenza di pressione residua che è un parametro caratteristico del campione di roccia analizzato (Hildenbrand et al., 2002).

Nella seconda procedura (B) il volume a monte (1) è stato riempito con gas ad alta pressione per poi venire sigillato. Con l'inizio della prova, la pressione nel volume a valle (2) aumenta mentre la pressione nel serbatoio di monte (1) diminuisce in modo corrispondente. Anche qui persiste una differenza di pressione residua, tuttavia ad un livello di pressione intermedio che dipende dai volumi relativi dei compartimenti (Hildenbrand et al., 2002).

La Figura 4.14 mostra i risultati tipici dell'esperimento di pressione di soglia condotto secondo il metodo sperimentale (A) da Hildenbrand et al. (2002). I dati sperimentali principali sono le

pressioni nei compartimenti a monte (P_1) e a valle (P_2) in funzione del tempo. Nel grafico viene anche mostrata la pressione differenziale ($\Delta P = P_1 - P_2$) e la permeabilità efficace del gas (k_{eff}) . Un flusso rilevante di fluido non bagnate si verifica solo circa 7-8 giorni dopo l'inizio dell'esperimento. Nella fase finale dell'esperimento il flusso di gas si ferma e una differenza di pressione costante persiste tra i due compartimenti.



Figura 4.14 - Curva della pressione di soglia per il metano ottenuta partendo da un campione saturo di acqua (Hildebrand et al., 2002)

In Figura 4.15 le relazioni tra i processi capillari e le curve sperimentali di pressione di soglia per il metodo sperimentale B sono riassunte schematicamente.

I valori di k_{eff} sono mostrati come funzione del tempo sperimentale in Figura 4.15 (a). Essi raggiungono un valore massimo e poi diminuiscono. Similmente la differenza di pressione tra i due compartimenti diminuisce raggiungendo la pressione residua $P_{c,residual}$ la quale, come vedremo, rappresenterà la pressione di soglia.

La curva I in Figura 4.15 (b) è la curva di drenaggio di equilibrio convenzionale che si otterrebbe se la pressione della fase non bagnante fosse aumentata continuamente ad un tasso molto basso. Alla pressione d'ingresso capillare $P_{c,entry}$, il gas inizia ad entrare nel reticolo di pori, causando una graduale riduzione della saturazione dell'acqua. Quando la pressione è ulteriormente aumentata, la soglia di percolazione è raggiunta e il "breakthrough" (ovvero la situazione per la quale avvengono flussi continui della fase bagnante attraverso tutto il sistema poroso) si verifica dopo che la $P_{c,threshold}$ (indicata anche come $P_{c,breakthrough}$) viene superata. Infine, la curva di imbibizione principale si avvicina alla linea di saturazione irriducibile dell'acqua (IRWS).



Figura 4.15 - Schema dei parametri sperimentali registrati nello studio relativo al metodo della pressione capillare residua e loro interpretazione in termini di processi capillari (modificato da Hildebrand et al., 2002)

La curva di drenaggio corrispondente alla procedura sperimentale è indicata come $I_{(exp.)}$ in Figura 4.15 (b). Essa parte da una completa saturazione d'acqua ($S_w = 1$) ed un eccesso di pressione $P_{c,initial (exp.)}$ ben al di sopra della pressione di soglia. Inizialmente questa differenza di pressione diminuisce solo lentamente fino a quando si verifica un rapido breakthrough, in corrispondenza della pressione $P_{c,breakthrough (exp.)}$. Questo breakthrough è caratterizzato dal corrispondente ripido aumento della permeabilità efficace del gas (k_{eff}) al tempo $t_{breakthrough (exp.)}$ indicato in Figura 4.15 (a). La pressione $P_{c,breakthrough (exp.)}$ della curva $I_{(exp.)}$ non è un parametro caratteristico del mezzo poroso ma dipende essenzialmente da $P_{c,initial (exp.)}$. Man mano che tale curva si avvicina

alla linea IRWS, la permeabilità efficace del gas aumenta e raggiunge il suo valore massimo quando si raggiunge l'IRWS (Figura 4.15, a).

A questo punto il drenaggio si ferma e man mano che la differenza di pressione diminuisce inizia l'imbibizione spontanea (curva II). Questo processo è associato ad un aumento della saturazione dell'acqua e ad una riduzione dei percorsi di flusso conduttivi, con conseguente diminuzione della permeabilità efficace (e relativa) della fase non bagnante (k_{rg} (II) in Figura 4.15, b). La permeabilità efficace scenderà a zero e il flusso di gas si fermerà quando l'acqua imbibente avrà chiuso l'ultimo percorso di flusso interconnesso attraverso il campione.

La differenza di pressione residua $\Delta P_{residual} = P_{c,residual}$ ottenuta in questa fase coincide in questo metodo con la pressione di soglia cercata.

La porzione tratteggiata della curva II in Figura 4.15 (b) che si estende oltre la linea di imbibizione spontanea corrisponde all'imbibizione forzata, che richiede un aumento della pressione della fase di bagnatura.

Un vantaggio di questo metodo è la possibilità di ottenere la permeabilità efficace del gas dalla variazione di pressione sperimentale. Rispetto al metodo standard, questo metodo può essere relativamente meno dispendioso in termini di tempo. Tuttavia, può ancora richiedere settimane per le rocce a bassa permeabilità, poiché una differenza di pressione quasi costante finale deve essere costruita per il processo di imbibizione (Wu et al., 2020). Dato che la pressione residua osservata alla fine del test corrisponde al punto finale di una curva scanning di imbibizione (scanning imbibition curve), si ha una significativa sottostima della soglia effettiva. Pertanto, questo approccio tende a fornire valori di pressione di soglia molto conservativi anche se è molto veloce rispetto all'approccio standard (Egermann et al., 2006).

4.5.5 - Metodo della pressione di soglia dinamica

A parte il metodo di iniezione continua, la maggior parte dei metodi esistenti per determinare la soglia sono basati su approcci "statici" (metodo standard) o "semi-statici" (metodo della pressione capillare residua) basati sulla definizione primaria della pressione di soglia. Da un punto di vista "dinamico", la pressione di soglia può anche essere considerata come una differenza di pressione tra la fase non bagnante e quella bagnante che non contribuisce al flusso (Egermann et al., 2006).

L'apparato sperimentale usato per condurre il test è composto principalmente da un porta-provino, una pompa regolata per iniettare il fluido non bagnante in condizioni di pressione controllata, un sensore di pressione differenziale e un apparato posto in uscita usato per registrare la produzione di brine (Figura 4.16). Il porta-provino può essere messo in un forno e la pressione di confinamento può essere regolata per simulare le condizioni del serbatoio (Egermann et al., 2006).



Figura 4.16 - Apparato sperimentale del metodo della pressione di soglia dinamica (Egermann et al., 2006)

In questo metodo, il gas non bagnante viene iniettato nel campione saturo di acqua o brine con un ΔP_t costante che è superiore al valore di pressione di soglia previsto (Egermann et al., 2006). Prima dell'esperimento anche la tubazione d'ingresso dell'acqua è riempito e il gas viene successivamente pressurizzato in modo da spingere l'acqua nel campione (Wu et al., 2020). La portata dell'acqua viene registrata dal lato di valle. Non appena il gas arriva in corrispondenza della superfici d'ingresso del campione, si registra una significativa diminuzione della portata d'acqua (Figura 4.17) a causa del salto di pressione capillare sul fronte della fase non bagnante. Questo salto è dovuto all'inizio del flusso bifase.



Figura 4.17 - Variazione del flusso di acqua nel metodo della pressione di soglia dinamica (Wu et al., 2020)

La caduta di pressione (ΔP_w) nella regione satura d'acqua può essere calcolata come (Wu et al., 2020):

$$\Delta P_w = \frac{\mu_w L}{kA} Q_w^{eff} \tag{4.38}$$

dove:

 Q_w^{eff} è la portata d'acqua a valle;

 μ_w è la viscosità dell'acqua;

k è la permeabilità del campione;

L è la lunghezza del campione;

A è l'area della sezione trasversale del campione.

Il valore di k può essere calcolato a partire dal flusso di acqua nella fase di flusso monofase (Figura 4.17), come:

$$\Delta P_t = \frac{\mu_w L}{kA} Q_{ws} \tag{4.39}$$

dove:

 ΔP_t è la differenza di pressione totale attraverso il campione durante il flusso di acqua monofase; Q_{ws} è la portata di acqua monofase.

Combinando le equazioni (4.38) e (4.39), si ottiene:

$$\Delta P_w = \frac{Q_w^{eff}}{Q_{ws}} \Delta P_t \tag{4.40}$$

La pressione di soglia è calcolata da:

$$P_c = \Delta P_t - \Delta P_w \tag{4.41}$$

Quindi combinando le equazioni (4.40) e (4.41), la pressione di soglia può essere riscritta come:

$$P_c = \Delta P_t \left(1 - \frac{Q_w^{eff}}{Q_{ws}} \right) \tag{4.42}$$

Questo metodo di solito richiede solo pochi giorni ma la lunghezza dei campione deve essere abbastanza grande (Wu et al., 2020).

CAPITOLO 5 - Modellazione numerica delle prove di Pulse Decay

5.1 - La prova di Pulse Decay

La prova di Pulse Decay, anche chiamata tecnica del decadimento degli impulsi, è una metodologia sperimentale tramite cui è possibile determinare la permeabilità delle rocce poco permeabili. In questa prova, un piccolo impulso di pressione viene applicato ad una delle due estremità di un campione confinato lateralmente. La variazione della pressione rispetto al tempo viene quindi osservata mentre il fluido presente nei pori del campione si muove attraverso di esso, da un serbatoio posto a monte del provino a quello posto a valle (Bourbie & Walls, 1982).

5.1.1 - Tecnica e apparato sperimentale



Figura 5.1 - Schema della prova di Pulse Decay utilizzato da Bourbie e Walls (1982)

L'apparato sperimentale della prova di Pulse Decay viene descritto da Bourbie e Walls (1982) (Figura 5.1). La maggior parte degli allestimenti sperimentali consistono in un supporto per provini tipo Hassler con guaina idonea per l'applicazione della pressione di confinamento. Il serbatoio di monte è separato dal provino tramite una prima valvola (valve 1), mentre una seconda valvola (valve 2) costituisce invece un collegamento fra i due serbatoi, esterno al provino. Le differenze di pressione ΔP fra i serbatoi causate dalla migrazione del fluido attraverso il campione verranno misurate attraverso un trasduttore di pressione (ΔP trasducer).

Le fasi della prova come descritte da Bourbie e Walls (1982) sono:

- Inizialmente sia la valvola 1 che la valvola 2 sono aperte, in modo da garantire la presenza di una pressione uniforme in tutto il sistema;
- 2) Viene chiusa la valvola 1 e viene incrementata la pressione del serbatoio a monte;
- La valvola 1 rimane chiusa per alcuni minuti in modo da permettere la dissipazione di effetti termici, cosa importante nel caso in cui il fluido utilizzato sia un gas (Bourbie & Walls, 1982);
- 4) La valvola 2 viene chiusa;
- 5) La valvola 1 viene aperta. A questa azione corrisponde il tempo zero della prova. In questo momento le pressioni presenti nei serbatoi sono differenti fra loro. È importante precisare che in questa procedura la pressione presente nel serbatoio 1 rimarrà praticamente costante durante tutta la prova (date le dimensioni notevoli del serbatoio a monte);
- 6) Il trasduttore presente comincerà a registrare una differenza di pressione tra monte e valle. Tale differenza di pressione diminuirà nel tempo a seguito del flusso che si instaurerà all'interno del provino;
- 7) La prova continuerà fin a quando non verrà registrata una diminuzione della differenza di pressione ΔP pari al 20%;
- 8) La fase di prova viene terminata aprendo la valvola 2;
- 9) Nel provino viene imposta nuovamente una pressione uniforme in moto da ricondursi alla fase iniziale della prova e poter passare alla misurazione successiva.

Per quanto riguarda il campione adottato nella prova da Bourbie e Walls (1982), esso consiste in una carota di arenaria Spirit River. A livello geometrico tale carota presenta un diametro di 5.08 cm per un'altezza di 6.7 cm. La porosità del campione è pari al 4% (Bourbie & Walls, 1982).



Figura 5.2 - Decadimento osservato nella prova di Pulse Decay eseguita da Bourbie e Walls (1982), posto a confronto con la soluzione analitica proposta e con il decadimento esponenziale ottenuto da Brace et al. (1968) (Bourbie & Walls, 1982)

Il fluido presente nei pori del campione è l'azoto, mantenuto ad una pressione di 140 bar ed una temperatura di 20.5°C. La pressione di confinamento è fissata a 250 bar (Bourbie & Walls, 1982).

Con questi dati a disposizione e con la configurazione della prova così come descritta, Bourbie e Walls (1982) determinano la permeabilità. In Figura 5.2 viene riportato l'andamento della curva di decadimento ricavata sperimentalmente dagli autori e l'interpretazione teorica mediante espressione esponenziale ottenuta secondo il metodo di Brace et al. (1968). Il confronto rivela uno scarto del 25% rispetto ai risultati ottenuti da Bourbie e Walls (1982). Essi imputano questa discrepanza tra le due soluzioni ai diversi parametri sperimentali utilizzati, in particolare affermano che l'aspetto più influente è la differenza del rapporto di volume V_P/V_2 , ovvero fra il volume dei pori del campione e quello del serbatoio di valle (Bourbie & Walls, 1982).
5.2 - Modellazione matematica della prova

Bourbie e Walls (1982) hanno proposto una soluzione analitica al problema relativo alla prova di Pulse Decay. Sono partiti innanzitutto con l'assunzione che la pressione nel serbatoio di monte (reservoir 1) rimanga costante durante tutto il decadimento, ovvero per un tempo $t \ge 0$. Questa assunzione deriva dal fatto che sia il volume V_2 del serbatoio di valle (Reservoir 2) che quello relativo ai pori del campione V_P sono di molto inferiori rispetto al volume del serbatoio di monte V_1 (Bourbie & Walls, 1982).

È stata assunta come coordinata di riferimento quella relativa alla lunghezza del campione, indicata con x. Essa assume valore pari a zero in corrispondenza della fine del serbatoio di monte e valore massimo in corrispondenza dell'inizio del serbatoio di valle (nella prova tale valore risulterà essere x = L = 6.7 cm). Vengono inoltre fatte le seguenti ipotesi sui materiali:

- la viscosità del fluido μ è indipendente dalla posizione x all'interno del campione;
- la densità del fluido ρ, la permeabilità k e la porosità n sono dipendenti esclusivamente dalla pressione del fluido P.

Bourbie e Walls (1982), partendo dall'equazione di Darcy e combinandola con l'equazione della diffusione scritta in forma monodimensionale ottengono la seguente equazione:

$$(\beta_k + \beta) \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \frac{\mu n (\beta_s + \beta)}{k} \cdot \frac{\partial P}{\partial t}$$
(5.1)

dove:

 β è la compressibilità del fluido;

 β_s è la compressibilità della matrice solida;

 β_k rappresenta la dipendenza della permeabilità dalla pressione nei pori (Bourbie & Walls, 1982).

Bourbie e Walls (1982) fanno notare che il contributo dei termini non lineari rispetto a quelli lineari è molto basso, a tal punto da permettere di trascurarli. Per giustificare tale assunzione si consideri infatti P° , definita come l'ampiezza dell'impulso di pressione, ovvero:

$$P^{\circ} = P^{\circ}_{2} - P_{1} \tag{5.2}$$

dove:

 P°_{2} è la pressione a x = L al tempo t = 0;

 P_1 è la pressione a x = 0 ($\forall t$, essendo constante per tutta la durata della prova).

Nel caso analizzato essa assume valore $P^{\circ} \cong 1 \ bar$. Inoltre, si ha che $(\beta_k + \beta) \cong 10^{-2} bar^{-1}$. Il valore del termine non lineare può essere quindi calcolato tramite il prodotto $(\beta_k + \beta) \cdot P^{\circ}$, il quale fornisce un valore trascurabile (Bourbie & Walls, 1982).

L'equazione diventa quindi:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \frac{\mu n (\beta_s + \beta)}{k} \cdot \frac{\partial P}{\partial t}$$
(5.3)

Considerando inoltre che il valore della compressibilità della matrice solida è tipicamente molto inferiore a quello della compressibilità del fluido, ovvero $\beta_s \ll \beta$.

Bourbie e Walls (1982) semplificano ulteriormente l'equazione del Pulse Decay, ottenendo:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \frac{\mu n \beta}{k} \frac{\partial P}{\partial t}$$
(5.4)

Ponendo inoltre:

$$\frac{1}{c} = \frac{\mu n \beta}{k} \tag{5.5}$$

L'equazione finale della diffusione può essere riscritta nella seguente forma:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \frac{1}{c} \frac{\partial P}{\partial t}$$
(5.6)

Per risolvere questa equazione differenziale vengono considerate le seguenti condizioni iniziale e al contorno:

• Condizione iniziale:

$$P(x,t=0)=P_2^{\circ}$$

• Condizione al contorno 1:

$$P(x,t=0)=P_1$$

• Condizione al contorno 2:

$$\frac{dP(x=L,t)}{dt} = -\kappa \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{x=L}$$

dove:

$$\kappa = \frac{kA}{\mu\beta V_2} \tag{5.7}$$

In particolare:

A è l'area della sezione trasversale del campione considerato;

k è la permeabilità.

Bourbie e Walls (1982) affermano che la condizione al contorno 2 deriva da considerazioni sul bilancio di massa del fluido per x = L e nel volume del serbatoio di valle, V_2 .

A questo punto viene operato il seguente cambio di variabile:

$$v(x,t) = P(x,t) - P_1$$
(5.8)

e viene presa in considerazione la trasformata di Laplace del sistema, indicando con l la variabile di Laplace e imponendo $q^2 = l/c$. La soluzione ottenuta attraverso la trasformata di Laplace è data dall'equazione:

$$\bar{v} \cong \frac{P_0}{l} - \frac{P_0}{l} \cdot e^{-qx} + \frac{P_0}{l} \cdot \left(\frac{cq - \kappa}{cq + \kappa}\right) \left(e^{-q(2L - x)} - e^{-q(2L + x)}\right)$$
(5.9)

Essa è in realtà una soluzione approssimata che risulta essere valida per tempi tali per cui $t \le L^2/c$. Questo limite di tempo è accettabile in quanto non va a influire sulla precisione della misura (Bourbie & Walls, 1982).

Per ottenere la soluzione è quindi necessario applicare l'anti-trasformata di Laplace, ottenendo:

$$P_{1} - P(x,t) = (P_{1} - P^{\circ}_{2}) \left[1 - erfc \frac{x}{2\sqrt{ct}} - erfc \frac{2L - x}{2\sqrt{ct}} + erfc \frac{2L + x}{2\sqrt{ct}} \right. \\ \left. + 2e^{\kappa/c(2L - x) + (\kappa^{2} t)/c} \cdot erfc \left(\frac{2L - x}{2\sqrt{ct}} + \kappa\sqrt{(t/c)} \right) \right. \\ \left. - 2e^{\kappa/c(2L + x) + (\kappa^{2} t)/c} \cdot erfc \left(\frac{2L + x}{2\sqrt{ct}} + \kappa\sqrt{(t/c)} \right) \right]$$
(5.10)

dove:

$$erfc x = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$
 (5.11)

Per giungere alla determinazione di k è infine necessario il ricorso a un programma iterativo (Bourbie & Walls, 1982).

5.3 - Simulazione agli elementi finiti

In questa tesi, la prova di Pulse Decay è stata simulata mediante il software COMSOL Multiphysics[®] nella versione 5.6. L'obiettivo principale delle simulazioni è stato quello di valutare l'effetto della dimensione dei serbatoi sui tempi di prova e sulla possibilità effettiva di determinare sperimentalmente la permeabilità.

5.3.1 - Caratteristiche generali del software COMSOL Multiphysics®

COMSOL Multiphysics[®] è un ambiente interattivo utile a modellare e risolvere tutti i tipi di problemi scientifici e ingegneristici basati sulle equazioni differenziali alle derivate parziali (PDE). Con questo software è possibile studiare anche fenomeni accoppiati di tipo idraulico-meccanico, come quelli relativi al Pulse Decay.

COMSOL Multiphysics[®] è un software agli elementi finiti (FEM). Come ben noto, il metodo FEM è una tecnica numerica atta a cercare soluzioni approssimate di problemi descritti da equazioni differenziali alle derivate parziali (PDE) riducendo quest'ultime a un sistema di equazioni algebriche.

Per la risoluzione delle problematiche associate ad un processo di diffusione come quello che si verifica durante la prova di Pulse Decay, sarà utilizzata l'interfaccia "legge di Darcy".

5.3.2. - Interfaccia legge di Darcy all'interno di Comsol Multiphysics®

Nel codice COMSOL Multiphysics[®], la cosiddetta "interfaccia della legge di Darcy" è usata per simulare il flusso del fluido attraverso un mezzo poroso e associa la legge di Darcy all'equazione di bilancio di massa di una fase. Ne discende una equazione differenziale alle derivate parziali (PDE). Per modellare flussi multifase è necessario considerare un'equazione di bilancio di massa per ciascuna fase. Nei casi che verranno successivamente affrontati ci si limiterà ad un'analisi monofase del flusso di due gas (alternativamente aria o azoto). L'interfaccia della legge di Darcy può essere usata sia per analisi stazionarie che per analisi transitorie. Nelle simulazioni che verranno esposte nella presente tesi si è simulato un processo transitorio, ovvero che prevede che le variabili di campo cambino durante i tempi considerati.

5.3.3 - Equazioni di bilancio fornite da COMSOL Multiphysics®

Innanzitutto, ricordiamo che la legge di Darcy afferma che il campo di velocità è determinato dal gradiente di pressione, dalla viscosità del fluido e dalla struttura del mezzo poroso:

$$\boldsymbol{\nu} = -\frac{k}{\mu} \nabla p \tag{5.12}$$

dove:

 \boldsymbol{v} è la velocità di Darcy [m/s];

k è la permeabilità del mezzo poroso $[m^2]$;

 μ è la viscosità dinamica del fluido [*Pa*·*s*];

p è la pressione dei pori [Pa].

Ciò che fa l'interfaccia della legge di Darcy è combinare la legge di Darcy con l'equazione di continuità. Quest'ultima è esprimibile come (considerando il mezzo poroso saturo):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho n) + \nabla \cdot (\rho v) = Q_m \tag{5.13}$$

dove:

 ρ è la densità del fluido [kg/m^3];

n è la porosità [-];

 Q_m è un termine di portata di massa $[kg/(m^3 \cdot s)]$.

Inserendo la legge di Darcy nell'equazione di continuità si ottiene l'equazione di bilancio generalizzata:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho n) + \nabla \cdot \rho \left[-\frac{k}{\mu} (\nabla p) \right] = Q_m \tag{5.14}$$

È possibile espandere il primo termine della derivata del tempo:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho n) = n \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial n}{\partial t}$$
(5.15)

È anche possibile definire la porosità e la densità come funzioni della pressione e applicare la regola di derivazione a catena:

$$n\frac{\partial\rho}{\partial t} + \rho\frac{\partial n}{\partial t} = n\frac{\partial\rho}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial t} + \rho\frac{\partial n}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial t}$$
(5.16)

A questo punto, inserendo opportunamente nel secondo membro dell'equazione la definizione di compressibilità del fluido:

$$\beta = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial p} \tag{5.17}$$

Si può semplificare l'equazione giungendo a:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho n) = \rho \left(n\beta + \frac{\partial n}{\partial t} \right) \frac{\partial p}{\partial t} = \rho S \frac{\partial p}{\partial t}$$
(5.18)

dove S rappresenta il coefficiente di immagazzinamento [1/Pa], il quale può essere interpretato come la comprimibilità ponderata del materiale poroso e del fluido.

Usando questa relazione, l'equazione di bilancio nel software COMSOL Multiphysics[®] assume la seguente forma:

$$\rho S \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \left[-\frac{k}{\mu} (\nabla p) \right] = Q_m \tag{5.19}$$

L'interfaccia della legge di Darcy implementa l'equazione di bilancio usando il nodo *Poroelastic Storage*, che include esplicitamente un'opzione per definire *S*, usando la compressibilità del fluido ed eventualmente della matrice porosa.

Si noti che COMSOL Multiphysics[®] adotta la notazione χ_f per indicare la compressibilità del fluido e ε_p per rappresentare la porosità.

5.4 - Simulazione preliminare della prova di Pulse Decay

Mediante l'uso del software COMSOL Multiphysics[®] si è simulata una prova analoga a quella effettuata da Bourbie e Walls (1982) e non quella da loro descritta in quanto gli Autori non riportano le dimensioni dei serbatoi. Un'altra differenza rispetto a tale prova sta nell'aver adottato come fluido l'aria anziché l'azoto, in questo caso però la differenza si limita alle diverse comprimibilità dei due gas.

Gli obiettivi della simulazione effettuata sono riassunti di seguito:

- Comprendere quale siano le tempistiche di raggiungimento di una condizione di equilibrio della pressione imposta in una determinata configurazione sperimentale. In particolare, si è considerato sia un impulso di pressione decrescente (con un passaggio da 10 kPa a 8 kPa) che un impulso di pressione crescente (imponendo un passaggio da 10 kPa a 12 kPa). È bene specificare che le differenze di pressione imposte in un problema lineare come quello simulato non influenzano i tempi;
- Valutare il ruolo della grandezza dei serbatoi sui tempi di stabilizzazione delle pressioni e sulla determinazione della permeabilità. A tal fine si sono presi in considerazione tre casi di dimensioni del serbatoio:
 - assenza di serbatoio;
 - presenza di serbatoio a valle lungo 5 mm;
 - presenza di serbatoio a valle lungo 50 mm.

Come può notarsi si sono considerato due serbatoi con dimensione che differisce di un ordine di grandezza;

 Verificare di poter giungere a una determinazione della permeabilità mediante analisi inversa di questa tipologia di prova.

5.4.1 - Descrizione della geometria adottata

Il campione simulato è definito dalla prova di Bourbie e Walls (1982). Presenta un diametro di 50.8 mm e una lunghezza di 67 mm. Il volume del campione considerato è quindi pari a 135800 mm³.

Considerando le due lunghezze di serbatoio a valle scelte, si avrà un volume di 10130 mm³ per il serbatoio lungo 5 mm, mentre avremo un volume di 101300 mm³ per il serbatoio di 50 mm.

5.4.2 - Condizioni al contorno

Come già citato, si è imposto un valore iniziale di pressione di 10 kPa in corrispondenza dell'ingresso del campione. A partire da questo valore si è poi preso in considerazione un impulso decrescente (verso 8 kPa) o crescente (verso 12 kPa).

Nel caso di assenza di serbatoio, in corrispondenza del bordo finale del campione si è imposta la condizione di assenza di flusso. Quando invece è presente il serbatoio, tale condizione è imposta a valle di quest'ultimo.

5.4.3 - Valori dei parametri assunti

Nella tabella seguente sono riportati i valori dei parametri dell'aria adottati. Essi sono valori che rimarranno costanti durante tutto il processo di simulazione (Tabella 5.1).

Parametri generali	Valore	Descrizione
μ _a	$1.81 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$	viscosità dinamica dell'aria
ρ _a	$1.22 \ kg/m^3$	densità dell'aria
β_a	7 · 10 ⁻⁶ 1/Pa	compressibilità dell'aria

Tabella 5.1 - Parametri dell'aria considerati per la simulazione preliminare

Per quanto riguarda il mezzo poroso, si è adottata la medesima porosità della prova di Bourbie e Walls (1982), ovvero un valore di $n_{mp} = 0.4$.

La roccia è considerata incomprimibile, ovvero $\beta_s = 0$.

Per quanto concerne le conducibilità idrauliche del mezzo poroso considerate, esse sono elencate in Tabella 5.2.

Conducibilità idraulica	Valore assunto [m/s]	Materiale
<i>K</i> ₁	10 ⁻⁶	Sabbia molto fine
<i>K</i> ₂	10 ⁻⁸	Limo
<i>K</i> ₃	10 ⁻¹⁰	Argilla omogenea
K_4	10 ⁻¹²	Roccia non fessurata

Tabella 5.2 - Conducibilità idrauliche dei materiali considerati nella simulazione preliminare

Si ricorda che la relazione tra conducibilità idraulica e permeabilità per un determinato materiale 'i':

$$k_i = K_i \frac{\mu_a}{g \cdot \rho_a} \tag{5.20}$$

I parametri relativi al serbatoio sono dei parametri fittizi, volti cioè a rappresentare un volume che solo in parte è poroso (ovvero costituito da pietre porose poste agli estremi del campione) mentre in parte è costituito dalle tubazioni di collegamento su cui sono localizzate le valvole (Tabella 5.3).

Parametro	Valore assunto	Descrizione
K _s	10 ⁻² m/s	Conducibilità idraulica fittizia del serbatoio
k _s	$1.513 \cdot 10^{-8} m^2$	Permeabilità fittizia del serbatoio
n _s	0.99	Porosità fittizia del serbatoio

Tabella 5.3 - Parametri relativi al serbatoio nella simulazione preliminare

5.4.4 - Caso 1: Impulso di pressione decrescente (da 10 kPa a 8 kPa)

Al fine di riprodurre i risultati ottenibili con una prova di Pulse Decay, una volta risolto il problema con COMSOL Multiphysics[®], è possibile analizzare i risultati della variazione della pressione nel tempo in corrispondenza del bordo finale del campione (il quale, nel caso di presenza del serbatoio, coincide con il bordo superiore del serbatoio stesso).

Ciò che differenzia i grafici (Figure 5.3-5.6) è il valore di permeabilità considerato. In tali grafici sono riportati gli andamenti di pressione nel punto sopracitato per le tre condizioni di serbatoio di valle considerate: serbatoio assente, serbatoio lungo 5 mm e serbatoio lungo 50 mm.

La prima osservazione che risulta evidente è che la velocità con cui i tempi di equilibrio sono raggiunti nelle tre configurazioni decresce all'aumentare della grandezza del serbatoio. Si può dunque affermare che la presenza e l'estensione del serbatoio hanno influenza sulle tempistiche di raggiungimento dell'equilibrio.

Si può inoltre notare che la scala temporale in cui avviene il raggiungimento dell'equilibrio varia in base alla permeabilità considerata. È intuitivo comprendere che per valori di permeabilità molto bassi (come quelli riscontrabili nel caso della roccia non fessurata) i tempi di raggiungimento dell'equilibrio sono maggiori rispetto a quelli riscontrabili per valori di permeabilità più alti (ad esempio nel caso della sabbia molto fine).



Figura 5.3 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso decrescente e per una permeabilità riconducibile a quella di una sabbia molto fine



Figura 5.4 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso decrescente e per una permeabilità riconducibile a quella di un limo



Figura 5.5 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso decrescente e per una permeabilità riconducibile a quella di un'argilla omogenea



Figura 5.6 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso decrescente e per una permeabilità riconducibile a quella di una roccia non fessurata



5.4.5 - Caso 2: Impulso di pressione crescente (da 10 kPa a 12 kPa)

Figura 5.7 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso crescente e per una permeabilità riconducibile a quella di una sabbia molto fine



Figura 5.8 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso crescente e per una permeabilità riconducibile a quella di un limo



Figura 5.9 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso crescente e per una permeabilità riconducibile a quella di un'argilla omogenea



Figura 5.10 - Andamento delle pressioni nel tempo a seguito di un impulso crescente e per una permeabilità riconducibile a quella di una roccia non fessurata

Nei grafici sovrastanti (Figure 5.7-5.10) sono riportati gli andamenti delle pressioni in funzione del tempo, questa volta nel caso di applicazione di un impulso crescente. Ciò che si evince da tali grafici è che gli andamenti risultano speculari rispetto al caso di impulso decrescente visto nel paragrafo precedente.

5.4.6 - Analisi dell'influenza delle dimensioni dei serbatoi sui tempi di equilibrio

L'influenza che le dimensioni dei serbatoi hanno sui tempi di raggiungimento dell'equilibrio è stata analizzata mediante la realizzazione di un grafico di tipo bi-logaritmico in base decimale (Figura 5.11) in cui:

- in ascissa sono riportati i tempi necessari, per ogni caso precedentemente analizzato, affinché il sistema raggiunga l'equilibrio;
- in ordinata sono invece riportati i valori di permeabilità studiati, nell'unità di misura del m^2 .

Successivamente si sono impostate delle linea di tendenza di tipo potenza che potessero aiutare ad individuare una relazione fra le tempistiche di equilibrio ottenute e i vari valori di permeabilità considerati. Dal grafico si nota una certa equidistanza fra le tre rette ottenute.

L'aspetto di maggiore rilevanza che si deduce nuovamente dal grafico è che la presenza e l'estensione dei serbatoi aumenta le tempistiche necessarie al raggiungimento dell'equilibrio. La differenza di esattamente due ordini di grandezza fra tutti i dati di permeabilità analizzati fa sì che i punti si collochino lungo una linea di tendenza di potenza di tipo rettilineo.

Questa caratteristica fornisce la possibilità di poter fare delle previsioni sui valori di permeabilità di una roccia a parità di condizioni al contorno, operando un'analisi inversa. In tal modo il grafico può quindi essere usato come abaco: a partire da un determinato valore di tempo di equilibrio ottenuto è possibile risalire al valore di permeabilità corrispondente per una data configurazione sperimentale. Ad esempio, considerando un caso di serbatoio a vale avente una lunghezza di 50 mm, un provino che raggiunge l'equilibrio in un tempo di circa 1000 s sarà caratterizzato da una permeabilità di circa 10⁻¹⁵ m² (Figura 5.12).

Va osservato che, data la linearità del problema, i risultati sono indipendenti dal verso dell'impulso imposto al bordo (incremento o decremento di pressione).



Figura 5.11 - Grafico bi-logaritmico utile a determinare l'influenza della presenza o meno del serbatoio e della sua dimensione sul tempo di raggiungimento dell'equilibrio



Figura 5.12 - Esempio di analisi inversa per la determinazione del valore di permeabilità a partire dal tempo di raggiungimento dell'equilibrio da parte di un campione posto nelle medesime condizioni sperimentali

5.5 - Simulazione della prova di Zhou et al. (2010)

Questa sezione descrive la simulazione della prova di Pulse Decay realizzata da Zhou et al. (2010). L'esperimento originale è stato realizzato su un campione di shale lungo 0.995 cm (Figura 5.13). A differenza della prova di Bourbie e Walls (1982), in questo caso la pressione nel serbatoio di monte non si mantiene costante ma decresce tendendo ad equilibrarsi con quella presente nel serbatoio di valle.



Figura 5.13 - Schema della prova di Pulse Decay di Zhou et al. (2010)

5.5.1 - Descrizione della geometria adottata

Il campione simulato ha un diametro di 2.52 cm e una lunghezza di 0.995 cm. Il serbatoi di monte e valle mantengono lo stesso diametro del campione. Zhou et al. (2010) riportano un volume del serbatoio di monte pari a 9.22 cm³ e un volume del serbatoio di valle pari a 6.35 cm³, Pertanto, in una simulazione monodimensionale, occorre considerare il serbatoio di monte lungo 1.85 cm, e quello di valle 1.27 cm.

5.5.2 - Condizioni al contorno

In analogia con la prova di Zhou et al. (2010), si è imposto un valore iniziale di pressione di 540 *psi*, pari a $3.7 \cdot 10^3 kPa$ sul serbatoio di monte, mentre si è considerata una pressione iniziale di 480 *psi*, pari a $3.3 \cdot 10^3 kPa$ per il serbatoio di valle. In corrispondenza dell'estremo del serbatoio di valle si è imposta la condizione di assenza di flusso.

5.5.3 - Valori dei parametri assunti

Nella tabella seguente sono riportati i valori dei parametri adottati relativi all'azoto. Essi sono valori che rimarranno costanti durante tutto il processo di simulazione (Tabella 5.4).

Parametri generali	Valore assunto	Descrizione
μ_n	$1.76 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$	viscosità dinamica dell'azoto
$ ho_n$	$1.25 \ kg/m^3$	densità dell'azoto
β_n	2.9 · 10 ⁻⁷ 1/Pa	compressibilità dell'azoto

Tabella 5.4 - Parametri dell'azoto considerati nella simulazione della prova di Zhou et al. (2010)

Tabella 5.5 - Parametri relativi ai serbatoi nella simulazione della prova di Zhou et al. (2010)

Parametro	Valore assunto	Descrizione
Ks	$10^{-2} m/s$	Conducibilità idraulica fittizia dei serbatoi
k _s	$1.435 \cdot 10^{-8} m^2$	Permeabilità fittizia dei serbatoi
n _s	0.99	Porosità fittizia dei serbatoi

Per quanto riguarda il mezzo poroso, si è adottata la medesima permeabilità della prova di Zhou et al. (2010), ovvero un valore di $n_{mp} = 0.37$.

La roccia è considerata anche qui incomprimibile $\beta_s = 0$.

Anche in questo caso c'è da considerare che i parametri relativi ai serbatoi sono dei parametri fittizi, volti cioè a rappresentare dei volumi che solo in parte sono porosi, mentre in parte sono costituiti dalle tubazioni di collegamento su cui sono localizzate le valvole (Tabella 5.5).

5.5.4 - Simulazione della prova di Zhou et al. (2010) per la determinazione della permeabilità

Partendo dai dati esposti nei paragrafi precedenti è stato realizzato il modello COMSOL Multiphysics[®] associato. Il modello presenta come incognita il valore della permeabilità del campione, il quale è stato ottenuto mediante una procedura di calibrazione che verrà di seguito descritta.

Una prima simulazione è stata condotta a partire dai dati riportati da Zhou et al. (2010), ricavando un'equazione che meglio potesse riprodurre l'andamento registrato della pressione nel serbatoio di monte. Inizialmente, tale andamento della pressione nel serbatoio di monte è stato inserito come dato di input nella simulazione.

Imponendo quindi un valore di permeabilità del mezzo poroso di primo tentativo, è stato avviato il calcolo della simulazione, per un tempo di 78000 secondi, ovvero il limite temporale per il quale sono noti i valori sperimentali. Sperimentalmente, il sistema viene considerato in condizioni stazionarie quando la pressione a valle e a monte tendono ad uguagliarsi. Per la prova realizzata da Zhou et al. (2010), la pressione di equilibrio risulta pari a circa 510 *psi*, ovvero $3.5 \cdot 10^3 kPa$.

Per poter determinare il valore corretto di permeabilità del provino, si è proceduto a una back analysis tramite cui si è cercato di trarre la massima corrispondenza tra l'andamento della pressione a valle ottenuto sperimentalmente e quello ricavato numericamente (Figura 5.14).

A seguito di tale analisi, è stato ricavato un valore di permeabilità pari a:

$$k_{mp} = 1.4 \cdot 10^{-20} m^2$$

Il quale fornisce un andamento della curva di pressione del serbatoio di valle abbastanza simile a quella determinata sperimentalmente da Zhou et al. (2010) (Figura 5.15).



Figura 5.14 - Tentativi di determinazione della permeabilità



Figura 5.15 - Confronto fra l'andamento sperimentale e quello ottenuto da simulazione della curva di pressione del serbatoio a valle

La permeabilità viene calcolata da Zhou et al. (2010) mediante l'utilizzo della formulazione di Marsala et al. (1998):

$$k = \frac{\mu_n \beta_n L}{At \left(\frac{1}{V_U} + \frac{1}{V_D}\right)} \cdot ln \left[\frac{\Delta P \left(\frac{V_D}{V_U} + V_D\right)}{P_{U(t)} - P_f}\right]$$
(5.21)

dove:

L è la lunghezza del campione;

A è l'area della sezione trasversale del campione;

 V_U è il volume del serbatoio di monte (upstream reservoir);

- V_D è il volume del serbatoio di valle (downstream reservoir);
- *t* è l'istante di tempo considerato;

 $P_{U(t)}$ è il valore della pressione nell'istante di tempo considerato;

 ΔP è la differenza di pressione iniziale;

 P_f è il valore della pressione di equilibrio.

A titolo d'esempio, Zhou et al. (2010) conducono il calcolo considerando un tempo pari a $t^* = 36000 s$, al quale corrisponde un valore $P_{U(t)} = 520 psi = 3585.27 kPa$. Considerando che la differenza di pressione iniziale vale $\Delta P = 540 - 480 = 60 psi = 413.69 kPa$ e che, come già detto, la pressione finale di equilibrio è pari a $P_f = 510 psi = 3516.33 kPa$, viene ottenuto un valore di permeabilità pari a:

$$k_{mp}^* = 3.9 \cdot 10^{-20} m^2$$

Va osservato che, adottando la relazione di Marsala et al. (1998) in corrispondenza di tempi pari a $t_1 = 24000 \ s \ e \ t_2 = 54000 \ s$, valori ai quali corrispondono graficamente delle pressioni $P_{U(t)1} =$ $525 \ psi = 3619.75 \ kPa$ e $P_{U(t)2} = 515 \ psi = 3550.8 \ kPa$, si ottengono permeabilità rispettivamente pari a $k_1 = 5.3 \cdot 10^{-20} m^2$ e $k_2 = 3.1 \cdot 10^{-20} m^2$. Tale variabilità nella determinazione della permeabilità potrebbe essere sintomo di non linearità nel comportamento che non sono state tenute in considerazione.



Figura 5.16 - Confronto fra andamento delle pressioni a monte e a valle ottenuti per via sperimentale e per via numerica

Successivamente, dopo aver ottenuto il valore di permeabilità per via numerica, si è realizzata una simulazione nella quale a monte è stata imposta al tempo t = 0 s la pressione di 540 psi = 3723.17 kPa. Dal confronto tra gli andamenti delle pressioni ottenuti numericamente con quelli ricavati sperimentalmente, si evince che la permeabilità ricavata sperimentalmente sia complessivamente corrispondente a quella reale del materiale e che la prova di Pulse Decay sia stata correttamente simulata. In Figura 5.16 è rappresentato un confronto fra i dati sperimentali e quelli ottenuti per via numerica.

5.5.5 - Analisi di sensitività sull'effetto della grandezza del serbatoio di valle

La situazione sperimentale precedentemente analizzata prevedeva la presenza di due serbatoi, uno a monte e uno a valle, di lunghezza rispettivamente pari a 1.85 cm e 1.27 cm. Per effettuare un'analisi di sensitività sull'effetto dei serbatoi si sono considerati diversi casi di lunghezza del serbatoio di valle. In particolare, le situazioni analizzate sono:

- Serbatoio a valle assente;
- Serbatoio a valle lungo 0.25 cm;
- Serbatoio a valle lungo 0.5 cm;
- Serbatoio a valle lungo 1 cm;
- Serbatoio a valle lungo 1.27 cm (caso originale);
- Serbatoio a valle lungo 2 cm.

Fatte tali assunzioni, questa seconda fase può dirsi suddivisa in diverse sottofasi.

Inizialmente si è deciso di analizzare la variabilità degli andamenti di pressione alle estremità dei campioni per differenti valori di lunghezza del serbatoio di valle, in maniera analoga a quanto visto nella simulazione preliminare (Paragrafo 5.4).

Si è studiato l'effetto che ha la lunghezza del serbatoio a valle nel caso di pressione a monte imposta al tempo t = 0 s. Il tempo di simulazione è stato posto pari a 84000 secondi. Dai grafici riportati (Figure 5.17-5.22) si nota come al crescere della lunghezza del serbatoio aumenta sempre maggiormente il discostamento dal valore di equilibrio fra le due curve, confermando l'assunzione che il tempo di raggiungimento di un perfetto equilibrio è direttamente proporzionale al valore di lunghezza del serbatoio. Si noti inoltre che anche la pressione di equilibrio cambia al variare delle dimensioni del serbatoio di valle.



Figura 5.17 - Andamento delle pressioni per una situazione di assenza del serbatoio di valle



Figura 5.18 - Andamento delle pressioni per una lunghezza del serbatoio di valle pari a 0.25 cm



Figura 5.19 - Andamento delle pressioni per una lunghezza del serbatoio di valle pari a 0.5 cm



Figura 5.20 - Andamento delle pressioni per una lunghezza del serbatoio di valle pari a 1 cm



Figura 5.21 - Andamento delle pressioni per una lunghezza del serbatoio di valle pari a 1.27 cm



Figura 5.22 - Andamento delle pressioni per una lunghezza del serbatoio di valle pari a 2 cm

Conclusa questa parte dello studio, si è deciso di andare ad indagare la variabilità dei valori di pressione all'interno del campione e dei serbatoi, per istanti di tempo ritenuti significativi. L'analisi è stata condotta ancora una volta considerando diversi valori di lunghezza del serbatoio di valle. Si sono considerati come tempi significativi i seguenti 10 istanti temporali:

- $t_1 = 0 s$
- $t_2 = 1 s$
- $t_3 = 115 s$
- $t_4 = 625 s$
- $t_5 = 1525 s$
- $t_6 = 3325 s$
- $t_7 = 10045 s$
- $t_8 = 20005 s$
- $t_9 = 50005 s$
- $t_{10} = 77995 s$

I grafici relativi all'andamento delle pressioni nel tempo e lungo il sistema serbatoio di montecampione-serbatoio di valle sono riportati nelle Figure 5.23-5.28.

Gli istanti sono stati adottati scegliendo, per quanto possibile, quelli che si è ipotizzato descrivere in maniera più uniforme il processo di ricerca dell'equilibrio del sistema. Infatti, osservando i range temporali fra un istante e l'altro, si può notare come essi risultino più fitti in fase iniziale, per poi ampliarsi nelle fasi finali della simulazione. Ciò è sintomo del fatto che la più grande variabilità della situazione di pressione del sistema si ha nei tempi iniziali dell'esperimento. Con l'andare avanti del processo, le variazioni di pressione sono meno marcate. Tale aspetto si deduce efficacemente osservando i grafici relativi all'evolversi della pressione nel tempo nei punti estremi del campione: in tali casi è possibile notare che la derivata prima della curva va a decrescere nel tempo, segnale, per l'appunto, di una variazione di pressione fra due istanti successivi meno marcata.

Altro aspetto degno di nota è il tipo di variazione delle curve di pressione in base al mezzo attraversato. Nei tratti assegnati ai serbatoi si noterà una variabilità pressocché nulla fra punto iniziale e punto finale, cosa che si traduce graficamente nella presenza di linee di pressione praticamente orizzontali. Ciò è dovuto all'elevata permeabilità fittizia assegnata ai serbatoi ($k_s = 1.435 \cdot 10^{-8} m^2$). Nel tratto relativo invece al campione si osserva una grande variazione della

pressione fra i suoi due estremi per un dato istante temporale, imputabile stavolta alla permeabilità molto più bassa che caratterizza il provino ($k_{mp} = 1.4 \cdot 10^{-20} m^2$).

Si noti inoltre come l'entità della variazione fra punto iniziale e punto finale del campione sia decrescente col passare del tempo di simulazione, proprio perché l'avvicinarsi al valore di pressione di equilibrio è accompagnata da variazioni di pressione minori.

Un aspetto che risulta graficamente evidente è la presenza di un valore di pressione più basso a tempo pari a zero $(3.3 \cdot 10^3 kPa)$ che passa improvvisamente ad un valore più alto dopo un secondo $(3.7 \cdot 10^3 kPa)$. Tale passaggio repentino è la rappresentazione grafica dell'applicazione dell'impulso di pressione, il quale è stato per l'appunto impostato come verificarsi nell'istante di tempo pari a 1 s. L'oscillazione che si può invece osservare per la curva di pressione computata al tempo $t_2 = 1 s$ in corrispondenza dell'inizio del campione è dovuta a questioni di carattere numerico.



Figura 5.23 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle assente



Figura 5.24 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle lungo 0.25 cm



Figura 5.25 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle lungo 0.5 cm



Figura 5.26 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle lungo 1 cm



Figura 5.27 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle lungo 1.27 cm



Figura 5.28 - Andamento della pressione lungo il sistema nel caso di serbatoio a valle lungo 2 cm

Un ultimo aspetto interessante da analizzare è il confronto fra gli andamenti di pressione in un dato istante e per varie grandezze del serbatoio di valle.

A tal fine si è considerato a titolo di esempio l'istante temporale $t_8 = 20005 s$. Riportando quindi in un unico grafico gli andamenti lungo il sistema è possibili comprendere l'influenza della dimensione del serbatoio sul raggiungimento dell'equilibrio. Risulta dunque evidente come il raggiungimento del valore di equilibrio è più lento all'aumentare della dimensione del serbatoio: infatti maggiore risulta essere la dimensione del serbatoio, maggiore è la distanza dal valore di pressione di equilibrio (Figura 5.29). Si noti come la pressione di equilibrio cambi al variare della dimensione del serbatoio a valle.

In conclusione, si può quindi affermare che dalle simulazioni numeriche effettuate il ruolo della presenza/grandezza di un serbatoio a valle, anche di dimensioni contenute, ha un effetto rilevante sulle tempistiche di raggiungimento dell'equilibrio da parte del sistema. In particolare, un'estensione maggiore del serbatoio porta ad un raggiungimento più lento della pressione di equilibrio del sistema soggetto ad un impulso di pressione.



Figura 5.29 - Confronto fra gli andamenti della pressione lungo il sistema per differenti valori di lunghezza assunti dal serbatoio, ad un istante temporale di 20005 secondi

CAPITOLO 6 - Conclusioni

L'incremento di emissioni di CO_2 in atmosfera risulta oggi una problematica ambientale la cui risoluzione non può più essere procrastinata. Notevoli sforzi legislativi e nella ricerca scientifica sono in atto per trovare soluzioni a breve e a lungo termine. In tale contesto, uno strumento che può contribuire a mitigare il bilancio netto di emissioni di CO_2 in atmosfera è rappresentato dalla cattura e stoccaggio di anidride carbonica nel sottosuolo.

L'efficacia dello stoccaggio di CO₂ all'interno delle formazioni geologiche è legata sia alle condizioni termiche e tensionali alle quali viene iniettato il fluido non bagnante che alle proprietà della roccia serbatoio e della roccia di copertura. A tal riguardo risulta fondamentale iniettare CO₂ in stato supercritico, in modo da riuscire a immagazzinare una quantità maggiore di anidride carbonica, a parità di volume di stoccaggio a disposizione, e contemporaneamente ottimizzare l'energia necessaria per l'iniezione.

Nello studio dei diversi meccanismi di intrappolamento della CO2 nel sottosuolo rivestono un'importanza significativa quelli di tipo chimico. In questi ultimi rientrano sia l'intrappolamento per solubilità, che consiste nella dissoluzione di CO₂ nell'acqua salmastra, sia l'intrappolamento per reazioni chimiche, che può verificarsi quando parte della CO₂ reagisce con la matrice rocciosa. La quantità di anidride carbonica che si dissolve nell'acqua salmastra dipende dalle condizioni di temperatura e pressione a cui la sostanza si trova in sito (legge di Henry). Al crescere della quantità di CO₂ che si dissolve in acqua si riduce il pH della soluzione acquosa. Sebbene le reazioni di formazione di gesso che avvengono in fase di iniezione riescano in modesta misura a tamponare l'acidità della soluzione, l'ambiente del sito mantiene un certo potenziale acido, cosa che favorisce l'attacco delle specie minerali presenti. In particolare, sono soggetti a questo tipo di attacco i minerali allumino silicati (argille e feldspati) ma si evidenzia che la velocità di dissoluzione che caratterizza tali processi comporta tempi di reazione molto lunghi, anche di centinaia di anni, aspetto che quindi limita la problematica. Un'ulteriore tematica rilevante è derivata dalla capacità della CO₂ iniettata allo stato secco di richiamare l'acqua contenuta nei caprock argillosi: l'abbassarsi del contenuto di acqua dell'argilla può causare restringimenti e cricche che influenzano le proprietà di tenuta del caprock stesso. Infine, un'interazione rilevante è quella che avviene con il cemento dei pozzi, in particolare modo nel caso di pozzi abbandonati o comunque non eseguiti a regola d'arte.

A livello meccanico si è visto che l'efficacia dello stoccaggio geologico dipende da una combinazione di meccanismi di intrappolamento di tipo fisico (statico e idrodinamico) e di tipo geochimico (per solubilità, per adsorbimento e minerale). Questi tipi di intrappolamento si verificano tendenzialmente tutti nel contesto del serbatoio di stoccaggio, sebbene in misura e finestre temporali differenti. Analizzando le caratteristiche dell'host-rock si è visto come esso deve possedere proprietà adeguate di capacità, iniettività e confinamento. Si individuano come formazioni adatte allo stoccaggio quelle sedimentarie, in particolare rocce arenarie e carbonatiche, tutti materiali che hanno la porosità necessaria per fornire la capacità di stoccaggio e una permeabilità adatta a garantire l'iniettività. Per quanto riguarda i caprock si può affermare che essi rappresentano delle vere e proprie coperture ai serbatoi di stoccaggio e come tali devono impedire la migrazione della CO₂ verso la superficie. Per adempiere a tale compito i caprock devono essere costituiti da rocce a grana fine con porosità molto basse come shales e rocce evaporitiche. Particolare attenzione è stata dedicata anche a tutte le tipologie di perdita che possono verificarsi attraverso i materiali che costituiscono il pozzo di stoccaggio: è emerso come sia basilare uno stato di conservazione dei materiali del pozzo ottimale e duraturo nel tempo, in modo tale da evitare la formazione di fessurazioni che potrebbero costituire percorsi preferenziali di perdita. Si è poi visto come l'introduzione della CO2 nel contesto geologico provochi cambiamenti nello stato tensionale e deformativo del sito, variazioni che possono propagarsi arrivando anche ad influenzare zone lontane dal punto di iniezione. Sono state introdotte relazioni che permettono di stimare analiticamente, in via approssimativa, le deformazioni riscontrabili in superficie (Fjær et al., 2008) e le variazioni tensionali (Hawkes et al., 2005). Ciononostante, risulta evidente come sia fondamentale l'utilizzo di procedure di simulazione numerica per prevedere efficacemente le variazioni dello stato tensodeformativo, le quali permettono di tenere efficacemente conto di più aspetti, come ad esempio le variazioni termiche contestuali al processo di iniezione. Le simulazioni del sito hanno anche aiutato a determinare il potenziale di sismicità sia su scala locale che su scala della faglia, potenziale che comunque risulta essere tendenzialmente molto contenuto se visto come conseguenza del processo di iniezione e stoccaggio. Si è poi posta l'attenzione sull'importanza dei sistemi di monitoraggio, fondamentali per individuare le potenziali perdite, le quali possono provocare l'inquinamento delle falde acquifere. I metodi di monitoraggio sfruttano le differenze tra le proprietà fisiche, la rilevazione di sottoprodotti da reazioni chimiche o effetti di processi accoppiati come la subsidenza o la microsismicità. È necessario prevedere una strategia di monitoraggio che consideri efficacemente l'estensione areale dei serbatoi tenendo conto della variabilità spaziale e temporale delle condizioni del sito.
Dal punto di vista idraulico lo stoccaggio geologico della CO₂ fa sì che entrino in contatto due fluidi differenti, ovvero la CO₂ in stato supercritico e l'acqua salmastra presente in sito (brine). L'iniezione di anidride carbonica genera un flusso bifase all'interno della roccia serbatoio. Dopo aver definito proprietà fondamentali per il comportamento idraulico in condizioni di parziale saturazione, come la tensione d'interfaccia e l'angolo di contatto, si è potuto definire nella sua espressione più generale il concetto di pressione capillare attraverso la formula di Laplace o di Young-Laplace. Secondo tale equazione la pressione capillare risulta direttamente proporzionale alla tensione d'interfaccia e all'angolo di contatto ma inversamente proporzionale al raggio medio dei pori del mezzo poroso, conclusione cui si giunge per analogia col concetto di tubo capillare. A questo punto si è potuta introdurre la curva di ritenzione, che costituisce la relazione tra la pressione capillare media presente in un mezzo poroso e i gradi di saturazione di due fasi fluide. Una delle formulazioni più impiegata della curva di ritenzione idrica è quella proposta da Van Genuchten (1980). È stato dunque possibile scrivere la legge di Darcy estesa al caso di flusso bifase, cosa che ha reso necessario servirsi del concetto di permeabilità relativa. Noto ciò, è stato possibile esprimere il bilancio di massa dell'acqua salmastra e della CO₂ (considerando entrambi i fluidi comprimibili). Si sono poi analizzate le capacità di tenuta dei caprock. In base al grado di tenuta che possono offrire, essi sono stati classificati in tre tipi: a tenuta capillare, a tenuta permeabile e soggetti a fratturazione idraulica. Per quanto riguarda le perdite di CO₂ che possono verificarsi in sito, esse sono distinguibili in perdite rapide e perdite lente in base alle condizioni di fratturazione del pozzo e delle rocce presenti. A queste tipologie di perdita principali si aggiungono le perdite per desorbimento del gas, le quali si verificano nel caso delle trappole per adsorbimento a causa dell'attenuarsi delle forze intramolecolari fra CO₂ e minerali. In seguito, si è passato ad analizzare le procedure sperimentali che permettono la determinazione della pressione di soglia, definita come la pressione capillare alla quale il gas viene rilevato all'uscita di un campione durante lo spostamento dell'acqua che lo satura. Si sono distinti i metodi indiretti (porosimetria al mercurio) da quelli diretti (il metodo standard, il metodo ad iniezione continua, il metodo della pressione capillare residua e il metodo della pressione di soglia dinamica). Gli aspetti principali che distinguono i vari metodi sono la modalità di prova e le condizioni al contorno impiegate. La tempistica considerevole richiesta del metodo standard è il principale motivo che ha condotto i diversi Autori a proporre metodi alternativi.

Nella fase finale della presente tesi si sono realizzate due modellazioni numeriche di flusso monofase della prova di Pulse Decay, una metodologia sperimentale tramite cui è possibile determinare la permeabilità delle rocce poco permeabili. Nella prima simulazione si è analizzata una prova Pulse Decay simile a quella di Bourbie e Walls (1982) ma adottando come fluido l'aria

anziché l'azoto. Si sono analizzati due impulsi di pressione imposti nel serbatoio di monte, uno decrescente e uno crescente, i quali hanno portato a risultati del decadimento delle pressioni (considerato sull'estremo inferiore del modello) del tutto speculari. Sono state considerate diverse condizioni di estensione del serbatoio di valle e il confronto degli esiti della simulazione ha condotto a poter affermare che il tempo necessario al conseguimento dell'equilibrio aumenta proporzionalmente all'estensione del serbatoio. Considerando inoltre quattro tipologie di mezzo poroso aventi permeabilità differenti, si è potuto notare come i tempi aumentano esponenzialmente al diminuire della permeabilità del mezzo stesso. Si è dunque potuto costruire un diagramma utilizzabile come abaco che permette, per le condizioni sperimentali considerate, la determinazione della permeabilità della roccia analizzata partendo dal tempo di raggiungimento dell'equilibrio ottenuto sperimentalmente. Nella seconda simulazione si è considerata la prova di Pulse Decay realizzata da Zhou et al. (2010). È stata avviata una procedura di calibrazione che ha permesso di ottenere la curva dell'andamento della pressione a valle del campione, la quale è stata confrontata con i dati sperimentali al fine di determinare la permeabilità del campione modellato. Successivamente si è condotta un'analisi di sensibilità sull'effetto della grandezza del serbatoio di valle. Anche in questo caso sono stati considerate diverse lunghezze di tale serbatoio per poi analizzare le tempistiche di raggiungimento dell'equilibrio all'estremo inferiore del campione modellato, cosa che ha confermato le osservazioni fatte nella simulazione preliminare. Si è dunque deciso di indagare la variabilità dei valori di pressione all'interno del campione e dei serbatoi, per dieci istanti di tempo ritenuti significativi. A partire da tali dati si è infine potuto operare un confronto fra gli andamenti di pressione in un dato istante temporale e per differenti grandezze del serbatoio di valle. Quest'ultima analisi ha confermato come il ruolo della grandezza di un serbatoio a valle ha un effetto rilevante sulle tempistiche di raggiungimento dell'equilibrio del sistema: maggiore è l'estensione del serbatoio più lento sarà il raggiungimento della pressione di equilibrio.

Riferimenti bibliografici

Bear, J., & Cheng, A. H. D., (2010). *Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport*. Springer

Benson, S., Cook, P., Anderson, J., Bachu, S., Nimir, H. B., Basu, B., Bradshaw, J., Deguchi, G.,
Gale, J., Von Goerne, G., Heidug, W., Holloway, S., Kamal, R., Keith, D., Lloyd, P., Rocha, P.,
Senior, B., Thomson, J., Torp, T., Wildenborg, T., Wilson, M., Zarlenga, F., Zhou, D., Celia, M.,
Gunter, B., King, J. E., Lindeberg, E., Lombardi, S., Oldenburg, C., Pruess, K., Rigg, A., Stevens,
S., Wilson, E., Whittaker, S., Borm, G., Hawkins, D., & Lee, A. (2005). Underground geological
storage. *Cambridge University Press*, (5), 195-276

Bourbie, T., & Walls, J. (1982). Pulse decay permeability: analytical solution and experimental test. Stanford Rock Physics Project, *Department of Geophysics of Stanford University*

Cappa, F., & Rutqvist, J. (2011b). Impact of CO₂ geological sequestration on the nucleation of earthquakes. *Geophys Res Lett*, 38:L17313

Egermann, P., Lombard, J.-M., & Bretonnier, P. (2006). A fast and accurate method to measure threshold capillary pressure of caprocks under representative conditions. *International Symposium of the Society of Core Analysts held in Trondheim*, Norway, 12-16 September

Espinoza, D. N., & Santamarina, J. C., (2010). Water-CO₂-mineral systems: Interfacial tension, contact angle, and diffusion - Implications to CO₂ geological storage. *Water Resources Research*, Vol. 46, W07537, DOI:10.1029/2009WR008634

Espinoza, D. N., Kim, S. H., & Santamarina, J. C. (2011). CO₂ Geological Storage - Geotechnical Implications. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 15(4), 707-719. DOI: 10.1007/s12205-011-0011-9

Espinoza, D. N., & Santamarina, J. C. (2017). CO₂ breakthrough - Caprock sealing efficiency and integrity for carbon geological storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 66(C), 218-229

Facciorusso, J., Madiai, C., & Vannucchi, G. (2011). Capitolo 10: Terreni insaturi. Dispense di geotecnica dell'Università di Firenze, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, sezione Geotecnica. 1-14

Fjær, E., Holt, R.M., Raaen, A.M., & Horsrud, P. (2008). Petroleum Related Rock Mechanics. *Oxford: Elsevier Science & Technology*. 2nd ed., Vol. 53., Developments in petroleum science

Gaus, I. (2010). Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1), 73-89

Hawkes, C.D., McLellan, P.J., & Bachu, S. (2005). Geomechanical factors affecting geological storage of CO2 in depleted oil and gas reservoirs. *J Can Pet Technol*, 44:52–61

Hildenbrand, A., Schlömer, S., & Krooss, B. M. (2002). Gas breakthrough experiments on finegrained sedimentary rocks. *Geofluids*, 2(1), 3-23

Ingram, G.M, Urai, J.L, & Naylor, M.A. (1997). Sealing processes and top seal assessment. *Norwegian Petroleum Society Special Publications*, 7, 165-174

Kanamori, H., & Anderson, D.L. (1975). Theoretical basis of some empirical relations in seismology. *Bull Seism Soc Am*, 65:1073–1095

Marsala, A.F. & Figoni, A. & Brignoli, M. (1998). Transient method implemented under unsteady-State conditions for low and very low permeability measurements on cuttings. *SPE/ISRM Eurock'98*, Norway, July 1998. DOI: 10.2118/47202-MS

Natale, F., (2020). *Eea: l'obiettivo 20% di energia rinnovabile entro il 2020 è ora raggiungibile*. Alleanza italiana per lo sviluppo sostenibile. https://asvis.it/goal7/home/402-4964/eea-lobiettivo-20di-energia-rinnovabile-entro-il-2020-e-ora-raggiungibile-#

Nelson, C. R., Evans, J. M., Sorensen, J. A., Steadman, E. N., & Harju, J. A. (2005). Factors affecting the potential for CO2 leakage from geologic sinks. *Energy & Environment Research Center & University of North Dakota*, 1-36

Rutqvist, J., Liu, H.-H., Vasco, D.W., Pan, L., Kappler, K., & Majer, E. (2011a). Coupled nonisothermal, multiphase fluid flow, and geomechanical modeling of ground surface deformations and potential for induced micro-seismicity at the In Salah CO₂ storage operation. *Energy Procedia*, 4:3542–3549

VV.AA. (2020). *Concentrazione atmosferica di CO₂: nuovo picco nonostante la crisi*. Rinnovabili. Il quotidiano sulla sostenibilità ambientale. https://www.rinnovabili.it/ambiente/ cambiamenti-climatici/concentrazione-atmosferica-di-co2/

VV.AA. (consultato nel maggio 2021) *Cattura e stoccaggio del biossido di carbonio*. Ministero dello Sviluppo Economico italiano. https://unmig.mise.gov.it/index.php/it/dati/altre-attivita/cattura-e-stoccaggio-del-biossido-di-carbonio

VV. AA. (2020). Introduction to COMSOL Multiphysics. https://cdn.comsol.com/doc/5.6/InductionToCOMSOLMultiphysics.pdf

Wu, T., Pan, Z., Connell, L. D., Liu, B., Fu, X., & Xue, Z. (2020). Gas breakthrough pressure of tight rocks: A review of experimental methods and data. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 81, 103408

Zhou, X., Zeng, Z., & Liu, H. (2010). Laboratory Testing on Pierre Shale for CO₂ Sequestration under Clayey Caprock. *American Rock Mechanics Association*, 44th U.S. Rock Mechanics Symposium & 5th U.S. - Canada Rock Mechanics Symposium, Salt Lake City, Utah

Ringraziamenti

In primo luogo, desidero ringraziare il mio relatore, il professore Guido Musso, per la costante disponibilità e la grande comprensione dimostratami. Ringrazio inoltre il mio correlatore, l'ingegner Vincenzo Sergio Vespo, per l'aiuto e la cortesia che mi ha riservato.

Grazie ai miei genitori e a mio fratello Emanuele per essermi stati vicini, per la pazienza che hanno dimostrato nei momenti di difficoltà che ho attraversato. Sono e rimarranno per sempre un punto di riferimento fondamentale della mia vita.

Grazie ai miei nonni e i miei zii per la loro presenza e per avermi sostenuto nei modi in cui era loro permesso nel momento in cui ne ho avuto bisogno. In particolare, ci tengo a ringraziare mio zio Nino per le nostre conversazioni e i preziosi consigli, per essere non solo uno zio acquisito ma un caro amico e un mentore.

Voglio ringraziare alcuni dei miei amici più cari, la cui presenza mi ha aiutato a superare i momenti più difficili di questo mio percorso di studi. Ringrazio Alberto per tutte le volte che è rimasto pazientemente ad ascoltarmi e sostenermi. Ringrazio Alessio per esserci stato nonostante le difficoltà, in un modo o nell'altro. Ringrazio Daniele perché so di poter contare su di lui nonostante la lontananza, anche solo con una delle sue telefonate incoraggianti e piene di consigli. Ringrazio Stefano per l'aiuto che mi ha dato durante i miei studi e per tutte quelle volte che si è interessato a me, chiedendomi notizie regolarmente. Ringrazio anche il mio collega e compagno di (dis)avventure Andrea, per l'aiuto fondamentale datomi nel nostro ultimo periodo universitario.

Infine, ringrazio tutte quelle persone che avrebbero voluto fare di più ma che per un motivo o per un altro non hanno potuto e tutti coloro che hanno sinceramente creduto in me.