



**Politecnico  
di Torino**

POLITECNICO DI TORINO

INGEGNERIA MATEMATICA

**Un modello accoppiato  
geochemo-meccanico per il  
trasporto di CO<sub>2</sub> nei mezzi porosi**

Autore: Marta Del Negro

Relatore: Guido Musso

Correlatori: Liliana Gramegna

Mauro Aimar

Vincenzo Sergio Vespo

Anno Accademico 2023/2024



# Abstract

L'obiettivo di questo studio è quello di modellare il problema interdisciplinare del trasporto reattivo in mezzi porosi. Questo problema riguarda lo studio dell'interazione chimica tra un fluido e il mezzo attraverso cui questo si muove. La sua modellazione è fondamentale in numerosi campi dell'ingegneria, della geologia e dell'industria.

L'importanza del problema del trasporto reattivo è legata a diversi fattori. Esso permette di prevedere come le sostanze chimiche si muovono e reagiscono in sistemi complessi; fattori indispensabili per la valutazione dell'evoluzione temporale e spaziale della distribuzione di inquinanti o nutrienti. Nell'industria, la modellazione del trasporto reattivo è utilizzata per ottimizzare processi come la purificazione di sostanze e il trattamento delle acque reflue. I minerali presenti nel sottosuolo possono inoltre influenzare la qualità e la composizione delle risorse idriche sotterranee in seguito a fratturazione o dissoluzione.

Grande importanza riveste dunque la modellizzazione del trasporto reattivo in mezzi porosi e lo studio dei conseguenti cambiamenti di porosità e permeabilità. A questo scopo, è stato sviluppato un modello numerico in grado di riprodurre l'iniezione di un acido in un mezzo poroso saturo e di investigare i suoi effetti sulle proprietà del materiale. L'implementazione del modello è realizzata tramite il software multi-fisico COMSOL Multiphysics e validato tramite la simulazione del benchmark di Lu et al. [20] e la successiva analisi di sensitività del modello. Sono infatti state eseguite diverse simulazioni per analizzare gli effetti dalla variazione di concentrazione di acido iniettata, frazione volumetrica iniziale di calcite, differenza di pressione e tipo di acido.

Nei mezzi porosi il trasporto di soluti è spesso influenzato non solo da reazioni chimiche, ma anche da forze meccaniche come la pressione del fluido e carichi esterni. Per questo motivo è stato implementato, a partire dal modello di trasporto reattivo, un modello numerico di accoppiamento chimico, idraulico e meccanico. In particolare, i processi meccanici dipendono dalla variazione di porosità causata da reazioni di precipitazione/dissoluzione, mentre il trasporto reattivo è influenzato dalle variazioni di porosità dovute a deformazioni indotte da carichi di pressione e sforzi agenti sul mezzo. Questo approccio interdisciplinare è essenziale per ottenere risultati affidabili in molte applicazioni pratiche.

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica</b>	<b>6</b>
2.1	Rischi della cattura e stoccaggio di CO <sub>2</sub>	7
<b>3</b>	<b>Modello matematico del trasporto reattivo</b>	<b>9</b>
3.1	Meccanismi di trasporto di un soluto in un mezzo poroso	10
3.1.1	Convezione	10
3.1.2	Diffusione molecolare	10
3.1.3	Dispersione meccanica	11
3.1.4	Dispersione idrodinamica	11
3.1.5	Reazioni chimiche	11
3.2	Equazione di bilancio di massa del soluto	11
3.3	Speciazione chimica	13
3.4	Equazione di bilancio di massa della fase liquida	15
3.5	Equazione di bilancio di massa della fase solida	15
3.6	Condizioni al contorno	15
3.7	Modello di permeabilità	16
<b>4</b>	<b>Implementazione numerica del modello di trasporto reattivo</b>	<b>17</b>
4.1	Descrizione del problema	17
4.2	Implementazione delle equazioni del modello	19
<b>5</b>	<b>Risultati della simulazione numerica</b>	<b>25</b>
<b>6</b>	<b>Analisi di sensitività del modello</b>	<b>29</b>
6.1	Effetti della variazione di concentrazione di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> iniettata	29
6.2	Effetto della variazione di porosità iniziale	33
6.3	Effetti della variazione di pressione ad un estremo del campione	37
<b>7</b>	<b>Simulazione dell'iniezione di HCl in un campione contenente calcite</b>	<b>42</b>
7.1	Descrizione del problema	42
7.2	Implementazione delle equazioni del modello	42
7.2.1	Risultati della simulazione	45
<b>8</b>	<b>Simulazione dell'iniezione di CO<sub>2</sub> in un campione contenente calcite</b>	<b>48</b>
8.1	Descrizione del problema	48
8.2	Risultati della simulazione	48
<b>9</b>	<b>Confronto tra i risultati ottenuti con iniezione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl e CO<sub>2</sub></b>	<b>51</b>
<b>10</b>	<b>Iniezione di diversi acidi per valori diversi di pH in un campione contenente calcite ovunque</b>	<b>54</b>
10.1	Descrizione del problema	54
10.2	Iniezione di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a diversi pH	54
10.3	Iniezione di HCl a diversi pH	57
10.4	Iniezione di CO <sub>2</sub> a diversi pH	59

<b>11 Accoppiamento idromeccanico</b>	<b>62</b>
11.1 Teoria della consolidazione monodimensionale di Terzaghi . . . . .	62
11.2 Simulazione numerica di un problema di consolidazione monodimensionale	67
11.2.1 Descrizione del problema . . . . .	67
11.2.2 Risultati della simulazione . . . . .	67
11.3 Ulteriori validazioni del modello . . . . .	70
11.3.1 Variazione di pressione ad un solo estremo del campione . . . . .	70
11.3.2 Presenza di una frontiera non drenante . . . . .	71
<b>12 Accoppiamento idraulico-chimico-meccanico</b>	<b>73</b>
12.1 Simulazione del modello di accoppiamento chimico-idraulico-meccanico	74
12.1.1 Descrizione del problema . . . . .	74
12.1.2 Risultati della simulazione . . . . .	75
12.1.3 Effetto della variazione di pressione ad un estremo . . . . .	78
<b>13 Simulazione di una prova sperimentale di iniezione di una soluzione acida in un campione argilloso</b>	<b>80</b>
13.1 Descrizione della prova sperimentale . . . . .	80
13.2 Risultati della simulazione . . . . .	82
<b>14 Conclusioni</b>	<b>86</b>
<b>A Teoria dell'elasticità lineare e della poroelasticità</b>	<b>90</b>

# 1 Introduzione

In questo lavoro vengono studiati nel dettaglio gli effetti dell'iniezione di acidi in un mezzo poroso, con l'obiettivo principale di modellare il trasporto di fluidi e soluti e le conseguenti variazioni di porosità e permeabilità del materiale. L'interesse di questa ricerca è rivolto in particolare a comprendere se e in quale misura l'acidificazione dell'acqua nei pori, derivante dall'iniezione dell'acido, possa compromettere l'integrità del terreno.

Le applicazioni pratiche di questa modellazione sono numerose e variegata, ma una delle più rilevanti è legata allo stoccaggio dell'anidride carbonica. Studiare l'effetto dell'iniezione di un acido in un mezzo poroso saturo consente infatti di valutare l'efficacia della tecnologia di cattura e stoccaggio della  $\text{CO}_2$ , fornendo informazioni utili a stabilire se il deposito di anidride carbonica in formazioni sotterranee possa rappresentare una soluzione sicura e sostenibile per ridurre le emissioni di gas serra.

Per raggiungere questo obiettivo, è stato sviluppato un modello di trasporto reattivo che integra interazioni chimiche e idrauliche per simulare l'iniezione di acido in un mezzo poroso saturo. Tale modello consente di analizzare l'impatto dell'iniezione sulle proprietà del materiale, in particolare sulla porosità e sulla permeabilità. La modellazione numerica è stata realizzata utilizzando COMSOL Multiphysics e validata attraverso il confronto con il benchmark di Lu et al. [20] sull'iniezione di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in un campione contenente calcite. Inoltre, è stata condotta un'analisi di sensitività per esaminare l'effetto di diverse variabili, come la concentrazione dell'acido iniettato, la porosità iniziale del campione e la differenza di pressione applicata ai bordi del campione.

In una fase successiva, utilizzando lo stesso campione impiegato per la validazione del modello, è stato esaminato l'effetto dell'iniezione di altri due acidi, nello specifico l'acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ) e l'anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ). I risultati ottenuti da queste simulazioni sono stati confrontati con quelli del benchmark di Lu, consentendo un'analisi comparativa degli effetti prodotti dai diversi acidi su un mezzo poroso contenente calcite. È stato inoltre studiato l'effetto del pH della soluzione iniettata, variando il tipo di acido utilizzato tra  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{CO}_2$ , per valutare come la forza dell'acido influenzi il comportamento complessivo del sistema e le proprietà del mezzo.

Con l'obiettivo di sviluppare una modellazione più complessa, che includa l'effetto di interazioni meccaniche, è stato successivamente realizzato un modello di accoppiamento idro-meccanico. Questo modello è stato applicato al problema della consolidazione monodimensionale di Terzaghi, e i risultati sono stati confrontati con le soluzioni teoriche e i dati della letteratura, permettendo di validare l'affidabilità del modello.

Una volta verificata la validità dei modelli di accoppiamento chimico-idraulico e idro-meccanico, è stato infine implementato un modello completo, in grado di simulare gli effetti di tutte le interazioni fisiche considerate, incluse le deformazioni meccaniche dovute alle reazioni chimiche tra i soluti e la matrice solida e alla variazione di pressione interstiziale. Il modello sviluppato rappresenta un approccio preliminare per uno studio approfondito delle deformazioni che si sviluppano nel campione in risposta all'interazione tra fenomeni chimici, idraulici e meccanici.

## 2 Cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica

Una delle sfide più urgenti e complesse del nostro tempo è il riscaldamento globale, principalmente causato dalle emissioni di gas serra derivanti dalle attività umane, come la combustione di combustibili fossili (carbone, petrolio e gas naturale), la deforestazione e l'agricoltura intensiva. Questo processo sta alterando l'equilibrio del nostro sistema climatico, con conseguenze profonde e di vasta portata per l'ambiente, la biodiversità e la società umana.

Il periodo 2011-2020 è stato il decennio più caldo mai registrato, con una temperatura media globale di  $1,1^{\circ}\text{C}$  al di sopra dei livelli preindustriali nel 2019. Il riscaldamento globale indotto dalle attività umane è attualmente in aumento a un ritmo di  $0,2^{\circ}\text{C}$  per decennio.

La causa principale dei cambiamenti climatici è l'effetto serra. Alcuni gas presenti nell'atmosfera terrestre agiscono un po' come il vetro di una serra catturando il calore del sole, impedendogli di ritornare nello spazio e provocando il riscaldamento globale.

Molti di questi gas sono presenti in natura, ma le attività umane fanno aumentare le concentrazioni di alcuni di essi nell'atmosfera, in particolare:

- l'anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ )
- il metano
- l'ossido di azoto
- i gas fluorurati.

La  $\text{CO}_2$  prodotta dalle attività umane è il principale fattore del riscaldamento globale. Nel 2020 la concentrazione nell'atmosfera superava del 48% il livello preindustriale (prima del 1750). Si stima che le cause naturali, come i cambiamenti della radiazione solare o dell'attività vulcanica, abbiano contribuito al riscaldamento totale in misura minore di  $0,1^{\circ}\text{C}$  tra il 1890 e il 2010 [1].

Per questo motivo si sono rese necessarie strategie di riduzione delle emissioni di gas serra, tra cui sembra essere una tecnologia promettente la cattura e lo stoccaggio dell'anidride carbonica.

La cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica (CCS, dall'inglese Carbon Capture and Storage) rappresenta uno strumento indispensabile per raggiungere gli obiettivi di zero emissioni nette a livello nazionale, regionale e persino aziendale. Ad esempio, la città di Copenaghen sta implementando le tecnologie CCS nei suoi sistemi di smaltimento dei rifiuti con l'obiettivo di diventare la prima città al mondo a zero emissioni. Inoltre, anche aziende come Microsoft e United Airlines hanno investito in tecnologie CCS per raggiungere i loro obiettivi climatici aziendali [2].

Questa tecnica consiste nel catturare la  $\text{CO}_2$  prodotta da grandi fonti industriali, come impianti di produzione energetica e cementifici, e nel trasferirla in strutture sotterranee sicure per prevenire il rilascio in atmosfera. Le tecnologie di cattura possono essere classificate in tre categorie principali:

- post-combustione, che consiste nella rimozione della  $\text{CO}_2$  dai fumi, a valle del processo di combustione
- pre-combustione, che consiste nella rimozione del carbonio dai combustibili fossili;
- ossicombustione, una tecnica di combustione in ossigeno puro, che permette di ottenere un flusso di gas; combustibili costituiti principalmente da anidride carbonica e acqua [3].

Il trasporto avviene generalmente tramite condutture o, per distanze più brevi, per via ferroviaria o marittima, fino a giacimenti sotterranei adatti. Questi siti di stoccaggio, che includono formazioni saline profonde, giacimenti di petrolio e gas esauriti e bacini di carbone non sfruttabili, sono scelti per la loro capacità di confinare la  $\text{CO}_2$  in condizioni di sicurezza. Diversi studi dimostrano che lo stoccaggio geologico, se correttamente gestito, può garantire una stabilità della  $\text{CO}_2$  per migliaia di anni, riducendo notevolmente il rischio di fughe verso la superficie [4]. Tuttavia, il successo di questa tecnologia dipende da un rigoroso monitoraggio e dalla valutazione costante dei rischi, poiché la fuoriuscita accidentale di  $\text{CO}_2$  potrebbe compromettere l'efficacia e la sicurezza della CCS. Inoltre, nonostante il suo potenziale, la CCS deve affrontare sfide significative in termini di costi e di accettabilità sociale.

## 2.1 Rischi della cattura e stoccaggio di $\text{CO}_2$

La CCS (Cattura e Stoccaggio del Carbonio) è considerata un'opzione tecnologica promettente per la riduzione delle emissioni di gas serra, ma il suo impiego comporta una serie di rischi associati sia alle fasi operative di cattura, trasporto e deposito della  $\text{CO}_2$ , sia alla necessità di mantenere il carbonio stoccato in modo sicuro per periodi estremamente lunghi.

Un primo rischio ambientale è rappresentato dalla possibilità di perdite di  $\text{CO}_2$  dai serbatoi geologici in cui viene stoccata. La  $\text{CO}_2$ , una volta iniettata in profondità, necessita di rimanere intrappolata per evitare che si disperda nuovamente in atmosfera, il che risulterebbe in un fallimento del processo [5]. Le fughe potrebbero verificarsi per diverse cause, come il deterioramento delle strutture sigillanti, eventi sismici o perforazioni accidentali, ognuna delle quali potrebbe avere impatti negativi e talvolta disastrosi sugli ecosistemi locali. Inoltre, una perdita di  $\text{CO}_2$  accidentale potrebbe creare una situazione di pericolo per la salute, dal momento che questo gas, essendo più pesante dell'aria, tende ad accumularsi nelle aree depresse. Un tale accumulo ridurrebbe la concentrazione di ossigeno, portando a potenziali episodi di asfissia per la fauna e per gli esseri umani presenti nell'area [6]. Di conseguenza, per minimizzare tali rischi, diventa fondamentale un monitoraggio continuo e accurato dei serbatoi di stoccaggio.

Anche la fase di trasporto della  $\text{CO}_2$ , generalmente sotto forma liquida attraverso gasdotti dedicati, rappresenta una sfida. Eventuali rotture o perdite nelle condutture potrebbero causare il rilascio di grandi quantità di  $\text{CO}_2$ , con conseguenze dannose sia per l'ambiente sia per la salute pubblica [4]. Per prevenire tali incidenti, è necessario stabilire protocolli di sicurezza elevati e svolgere manutenzioni frequenti, soprattutto in aree geografiche difficili da gestire o molto popolate, dove i rischi per la sicurezza aumentano.

In aggiunta ai rischi ambientali e alla complessità operativa, la tecnologia CCS richiede ingenti investimenti finanziari, rendendola economicamente impegnativa. Ogni fase richiede infrastrutture dedicate e costose. Alcuni studi stimano che il costo complessivo della CCS possa rappresentare una porzione significativa dei costi totali di produzione energetica, soprattutto in assenza di incentivi o sussidi governativi [7]. Questa limitazione economica implica che l'adozione della tecnologia CCS sia realizzabile solo in alcuni paesi e settori, riducendone così il potenziale di applicazione a livello globale. Tale difficoltà è particolarmente sentita nei paesi in via di sviluppo, che spesso dispongono di risorse finanziarie limitate da destinare a tecnologie avanzate per la riduzione delle emissioni [8].

### 3 Modello matematico del trasporto reattivo

Il problema del trasporto reattivo in mezzi porosi riguarda lo studio di come un fluido contenente specie chimiche si muove attraverso un materiale poroso. Queste specie chimiche possono reagire tra loro e con la fase solida dando luogo a processi termici, idraulici, meccanici e chimici che si influenzano a vicenda. Si usa in questo caso il termine *processi accoppiati*, in quanto i parametri di un processo dipendono dalla soluzione di un altro (Niemi et al, 2017). I modelli accoppiati richiedono in input un gran numero di parametri che possono non essere prontamente disponibili, come i parametri associati alle interazioni geomeccaniche-geochimiche.

A causa della complessità matematica di questi modelli e della difficoltà riscontrata nell'ottenere valori affidabili dei parametri, spesso è utile eseguire modelli parziali anziché uno singolo, comprensivo di ogni aspetto del problema. In accordo con questo approccio svilupperemo modelli numerici con crescente complessità e numero di termini accoppiati. Il software scelto per implementare questi modelli è COMSOL Multiphysics.

Particolare attenzione sarà riservata all'interazione chimica tra l'acido disciolto in acqua e la fase solida. Per lo studio quantitativo dell'interazione tra l'acido iniettato e il campione di riferimento è importante l'analisi delle reazioni geochimiche e della loro relazione con il trasporto di fluido e soluti. Nei sistemi aperti hanno luogo numerosi esempi di interazione tra acqua e grani solidi delle rocce, nei quali il tasso di alterazione della roccia dipende dal tasso di trasporto del fluido. Per questo motivo, è necessario considerare esplicitamente il trasporto di fluido e soluti per una predizione dei tassi di reazione.

Uno degli aspetti più importanti per lo sviluppo di modelli che descrivono il trasporto reattivo è se assumere che la fase fluida sia in equilibrio locale con i minerali del campione roccioso o se utilizzare una formulazione cinetica. L'ipotesi di equilibrio tra le diverse specie acquose permette di ridurre significativamente il numero di incognite del sistema, ma può introdurre alcuni errori nei calcoli [9, 10, 11]. Le reazioni omogenee, *i.e.* quelle che avvengono tra specie acquose, sono solitamente molto più rapide rispetto al trasporto dovuto al flusso del fluido. Al contrario, la maggior parte delle reazioni eterogenee, *i.e.* che avvengono tra acqua e minerali, sono molto lente [12] e l'ipotesi di equilibrio locale può non essere giustificata [13]. Una formulazione cinetica è sempre l'approccio più generale per descrivere le reazioni che avvengono tra specie acquose e minerali. Introduciamo dunque una formulazione di questo tipo per tutte le reazioni eterogenee e considereremo in equilibrio tra loro le varie specie acquose [14].

Il trasporto reattivo in mezzi porosi è di grande importanza in molti campi. In ingegneria ambientale per studiare la dispersione di contaminanti nel sottosuolo e nelle acque sotterranee; in idrologia per modellare il trasporto di nutrienti e sali nelle falde acquifere; nell'industria petrolifera per comprendere come gli iniettori chimici interagiscono con i giacimenti durante l'estrazione del petrolio e in geochimica per la formazione di minerali e la trasformazione dei sedimenti non consolidati in rocce sedimentarie.

Le equazioni di base del modello del trasporto reattivo, necessarie per simulare il problema dell'iniezione di un acido all'interno di un mezzo poroso sono

- equazione di bilancio di massa del soluto
- speciazione chimica
- equazione di bilancio di massa della fase liquida (solvente)
- equazione di bilancio di massa della fase solida.

### 3.1 Meccanismi di trasporto di un soluto in un mezzo poroso

Il trasporto di un soluto in un mezzo poroso avviene attraverso diversi meccanismi fisici e chimici. Questi meccanismi dipendono sia dalle proprietà del soluto e del fluido che riempie i pori, sia dalla struttura del mezzo poroso stesso. I principali meccanismi di trasporto sono la convezione, per la quale il soluto si muove con il fluido e la dispersione idrodinamica, che comprende diffusione molecolare e dispersione meccanica.

Nel seguito si adotterà una descrizione euleriana [26].

#### 3.1.1 Convezione

La convezione è il trasporto di un soluto dovuto al moto del fluido attraverso il mezzo poroso. Se esiste un gradiente di pressione, il fluido si muove spinto da questa differenza, trascinando il soluto con sé. Questo meccanismo è descritto dalla legge di Darcy

$$\mathbf{q} = -\frac{k}{\mu}(\nabla p - \rho_l \mathbf{g}) \quad (1)$$

dove  $k$  è la permeabilità intrinseca del mezzo poroso,  $\mu$  la viscosità dinamica del fluido,  $\nabla p$  il gradiente di pressione,  $\rho_l$  la densità di massa del solvente (acqua liquida),  $\mathbf{g}$  il vettore accelerazione di gravità e  $\mathbf{q}$  il flusso di Darcy, ovvero il flusso del fluido nel mezzo poroso per unità di area. La velocità alla quale avviene il trasporto di specie chimiche disciolte è definita come la velocità media del fluido attraverso i pori

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{q}}{\phi} \quad (2)$$

dove  $\phi$  è la porosità.

Il flusso di convezione  $\mathbf{J}_c$  è dunque dato da

$$\mathbf{J}_{convezione} = \phi \mathbf{u} c \quad (3)$$

e descrive il trasporto di specie disciolte ad una determinata concentrazione  $c$  per unità di area e di tempo.

#### 3.1.2 Diffusione molecolare

La diffusione molecolare si verifica quando il soluto si sposta da zone di alta concentrazione a zone di bassa concentrazione, ed è quindi conseguenza del solo gradiente di concentrazione. Questo processo è dovuto al movimento casuale delle molecole ed è tipicamente più rilevante quando il flusso di fluido è lento o assente.

Il flusso diffusivo è definito dalla legge di Fick

$$\mathbf{J}_{diffusione} = -\phi D_m \nabla c \quad (4)$$

dove  $D_m$  è il coefficiente di diffusione molecolare,  $\phi$  la porosità e  $\nabla c$  il gradiente di concentrazione.

### 3.1.3 Dispersione meccanica

La dispersione è un processo che combina sia la diffusione che la convezione e segue dal movimento del fluido nello spazio dei pori. Questo fenomeno è dovuto alle variazioni locali di velocità all'interno del fluido, causate dalle irregolarità della struttura porosa. La dispersione avviene sia lungo l'asse del flusso (dispersione longitudinale) che perpendicolarmente ad esso (dispersione trasversale).

Il flusso di dispersione è definito dalla legge

$$\mathbf{J}_{dispersione} = -D_d \nabla c = -\alpha \mathbf{u} \nabla c \quad (5)$$

dove  $D_d$  è il coefficiente di dispersione meccanica,  $\alpha$  è la dispersività,  $\mathbf{u}$  è la velocità media del fluido e  $\nabla c$  è il gradiente di concentrazione.

### 3.1.4 Dispersione idrodinamica

Come già accennato, la dispersione idrodinamica è il risultato della combinazione di diffusione molecolare e dispersione meccanica. Di conseguenza il flusso di dispersione idrodinamica è definito come

$$\mathbf{J}_i = -\phi \mathbf{D} \nabla c = (\phi D_m + D_d) \nabla c \quad (6)$$

dove  $\mathbf{D}$  è il tensore di dispersione idrodinamica, che tiene conto sia della diffusione che della dispersione meccanica. Questo tensore è infatti dato da

$$\mathbf{D} = D_p \mathbf{I} + \alpha_T |\mathbf{u}| \mathbf{I} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{\mathbf{u}^T \mathbf{u}}{|\mathbf{u}|}$$

dove  $D_p$  è il coefficiente di diffusione nei pori,  $\alpha_L$  e  $\alpha_T$  sono i coefficienti di dispersione longitudinale e trasversale e  $\mathbf{u}$  la velocità del fluido nei pori (2).

### 3.1.5 Reazioni chimiche

Oltre ai processi fisici, il soluto può subire trasformazioni chimiche durante il trasporto. Ad esempio, un soluto reattivo può precipitare, decomporsi o reagire con altri componenti presenti nel fluido o nel mezzo poroso. Queste reazioni alterano la concentrazione del soluto e influenzano il trasporto.

## 3.2 Equazione di bilancio di massa del soluto

Il modello matematico del trasporto di un soluto in un mezzo poroso deriva dall'equazione di bilancio di massa del soluto, relativamente al *REV* (Volume Elementare Rappresentativo), ossia

$$\begin{aligned} \left[ J_x - \left( J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} \right) \right] dydz + \left[ J_y - \left( J_y + \frac{\partial J_y}{\partial y} \right) \right] dx dz + \left[ J_z - \left( J_z + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right) \right] dx dy &= \frac{\partial \phi c}{\partial t} dx dy dz \\ \Rightarrow - \left( \frac{J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right) dx dy dz &= \frac{\partial \phi c}{\partial t} dx dy dz \\ \Rightarrow -\nabla \cdot \mathbf{J} &= \frac{\partial \phi c}{\partial t}, \end{aligned} \quad (7)$$

che è sintetizzabile come

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Massa di soluto} \\ \text{accumulata nel REV} \\ \text{in un lasso di tempo } \Delta t \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Quantita' netta di} \\ \text{massa in ingresso} \\ \text{nel tempo } \Delta t \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Quantita' netta di} \\ \text{massa in uscita} \\ \text{nel tempo } \Delta t \end{array} \right\}.$$

Dati i meccanismi di trasporto descritti precedentemente, il termine di flusso  $\mathbf{J}$  è dato da

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{convezione} + \mathbf{J}_{diffusione} + \mathbf{J}_{dispersione} \quad (8)$$

che sostituendo equivale a

$$\mathbf{J} = \phi \mathbf{u} c - \phi \mathbf{D} \nabla c = \mathbf{q} c - \phi \mathbf{D} \nabla c. \quad (9)$$

Introducendo (9) in (7) si ottiene l'equazione di convezione-dispersione

$$\frac{\partial \phi c}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q} c + \phi \mathbf{D} \nabla c) = 0. \quad (10)$$

Finora non abbiamo tenuto conto delle reazioni chimiche, che come descritto in 3.1.5 possono alterare il trasporto. Nel problema del trasporto reattivo è necessario tenere conto della presenza di queste reazioni e dunque aggiungere un tasso di reazione all'equazione (10).

Infine, assumendo il mezzo poroso saturo, l'equazione di bilancio di massa per una specie chimica  $i$  disciolta in acqua si può scrivere come

$$\frac{\partial \phi c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q} c_i + \phi \mathbf{D} \nabla c_i) + R_i = 0 \quad i = 0, \dots, N \quad (11)$$

dove  $c_i$  è la concentrazione di massa di una specie chimica  $i$ , espressa in termini di numero di moli per unità di volume di soluzione e  $R_i$  il tasso totale di reazione che tiene conto del meccanismo chimico di trasporto. All'interno del termine di divergenza sono considerate sia la convezione che la dispersione idrodinamica, essendo  $\mathbf{q}$  la velocità di Darcy e  $\mathbf{D}$  il tensore di dispersione. Il termine sorgente  $R_i$  è il tasso totale di reazione della specie  $i$  in soluzione, espressa in termini di moli per unità di volume totale e per unità di tempo.

Il problema del trasporto reattivo relativo ad un sistema con  $N$  specie acquose, può essere semplificato introducendo la suddivisione in specie primarie e specie secondarie. In particolare, il numero  $N_p$  di componenti indipendenti, specie primarie, si ottiene come

$$N_p = N - N_s$$

dove  $N_s$  indica il numero di specie secondarie, risultato di reazioni chimiche tra le specie primarie.

Data questa distinzione, le  $N$  equazioni di bilancio di massa del soluto possono essere scritte come  $N_p$  equazioni per le specie primarie  $\alpha$

$$\frac{\partial \phi c_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q} c_\alpha + \phi \mathbf{D} \nabla c_\alpha) + R_\alpha^{min} + R_\alpha^{aq} = 0$$

e  $N_s$  equazioni per le specie secondarie  $\beta$

$$\frac{\partial \phi c_\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q} c_\beta + \phi \mathbf{D} \nabla c_\beta) + R_\beta^{min} + R_\beta^{aq} = 0.$$

Sotto l'ipotesi che  $\mathbf{D}$  sia lo stesso per ogni soluzione acquosa è possibile dimostrare (Lichtner, 1985) che sono necessarie solo  $N_p$  equazioni differenziali, espresse in termini di concentrazione totale  $c_{T\alpha}$  delle specie primarie  $\alpha$

$$\frac{\partial \phi c_{T\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q}c_{T\alpha} + \phi \mathbf{D} \nabla c_{T\alpha}) + R_{\alpha}^{min} + R_{\alpha}^{aq} = 0, \quad (12)$$

dove la concentrazione totale  $c_{T\alpha}$  è definita da

$$c_{T\alpha} = c_{\alpha} + \sum_{\beta=1}^{N_s} \nu_{\beta\alpha} c_{\beta}. \quad (13)$$

Si noti che la concentrazione totale non ha un significato fisico chiaro e può talvolta assumere valori negativi.

Nelle equazioni precedenti,  $R_{\alpha}^{aq}$  rappresenta le reazioni acquose (omogenee), mentre  $R_{\alpha}^{min}$  descrive le reazioni di dissoluzione-precipitazione (eterogenee).

Il termine  $R_{\alpha}^{min}$  è la somma di tutte le singole reazioni di dissoluzione-precipitazione che coinvolgono la specie  $\alpha$

$$R_{\alpha}^{min} = \sum_{m=1}^{N_m} \nu_{m\alpha} r_m A_m \quad (14)$$

dove  $N_m$  è il numero di minerali  $m$  costituenti la fase solida,  $r_m$  è il tasso di precipitazione/dissoluzione del minerale  $m$  per unità di area,  $A_m$  è la superficie reattiva e  $\nu_{m\alpha}$  è il coefficiente stechiometrico della specie  $\alpha$  nella reazione di dissoluzione-precipitazione considerata.

Il termine  $R_{\alpha}^{aq}$  descrive invece le reazioni acquose omogenee, che sono solitamente molto rapide rispetto al tasso di trasporto dovuto al flusso del fluido. Queste reazioni sono assunte in equilibrio e il loro contributo può essere trascurato, portando alla formulazione finale dell'equazione (12)

$$\frac{\partial \phi c_{T\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q}c_{T\alpha} + \phi \mathbf{D} \nabla c_{T\alpha}) + R_{\alpha}^{min} = 0. \quad (15)$$

La distinzione delle specie acquose in specie primarie e secondarie permette dunque di ridurre il numero di equazioni alle derivate parziali necessarie per risolvere il problema del trasporto reattivo. Le equazioni di bilancio di massa del soluto (15) vengono risolte solo per le specie primarie, mentre le specie secondarie sono correlate alle primarie mediante la legge di azione di massa. Le concentrazioni di tutte le specie coinvolte nel problema sono calcolate seguendo l'approccio proposto da Lòpez-Vizcaino et al. [15].

### 3.3 Speciazione chimica

La speciazione chimica consiste nella definizione delle concentrazioni delle specie primarie e secondarie di un sistema.

Le reazioni chimiche reversibili tra specie primarie e secondarie sono della forma

$$A_{\beta} \rightleftharpoons \sum_{\alpha=1}^{N_p} \nu_{\beta\alpha} A_{\alpha} \quad (16)$$

dove  $A_\beta$  e  $A_\alpha$  indicano le formule chimiche delle specie secondarie  $\beta$  e delle specie primarie  $\alpha$ , e  $\nu_{\beta\alpha}$  è il coefficiente stechiometrico della specie primaria  $\alpha$  in una reazione con la specie secondaria  $\beta$ . Le reazioni reversibili stabiliscono un legame algebrico tra le specie primarie e quelle secondarie, mediante la legge di azione di massa, una legge chimica che afferma che la velocità di una reazione è proporzionale alla concentrazione delle sostanze partecipanti. In un equilibrio omogeneo, per una generica reazione con componenti  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  e coefficienti stechiometrici  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$



la legge di azione di massa si traduce in

$$K_{eq} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

dove  $a_A, a_B, a_C$  e  $a_D$  sono le attività dei componenti della reazione. La costante di equilibrio  $K_{eq}$  indica la direzione della reazione. In particolare, questa costante indica se c'è produzione di  $A$  e di  $B$  per eccesso di  $C$  e di  $D$ , o viceversa. Da un punto di vista quantitativo, l'attività  $a_\beta$  della specie secondaria  $\beta$  è legata all'attività  $a_\alpha$  della specie primaria  $\alpha$  tramite la legge di azione di massa per ogni reazione

$$K_{eq,\beta} = a_\beta \prod_{\alpha=1}^{N_p} a_\alpha \nu_{\beta\alpha}$$

che può essere scritta in forma logaritmica come

$$\log(a_\beta) = \log(K_{eq,\beta}) + \sum_{\alpha=1}^{N_p} \nu_{\beta\alpha} \log(a_\alpha). \quad (17)$$

L'attività chimica è in generale definita come

$$a = \gamma \frac{c}{c^\theta} \quad (18)$$

dove  $c^\theta$  è una concentrazione standard pari a  $1 \text{ mol/l}$  e  $\gamma$  è il coefficiente di attività, che lega attività e concentrazione. Di conseguenza, le concentrazioni delle specie secondarie si ricavano a partire dalle attività come

$$c_\beta = \frac{a_\beta}{\gamma_\beta} c^\theta.$$

Il coefficiente di attività si calcola invece come

$$\log(\gamma_\beta) = \frac{-A \cdot z_\beta^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + B a_\beta^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s} \quad (19)$$

dove  $z_\beta$  è la valenza della specie  $\beta$ ,  $a_\beta^0$  rappresenta il numero di molecole d'acqua che circondano uno ione  $\beta$ ,  $A, B$  e  $B^0$  sono parametri dipendenti dalla temperatura e  $I_s$  è la forza ionica definita come

$$I_s = \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^{N_s} \frac{c_\beta}{c^\theta} z_\beta^2 \quad (20)$$

dove  $c_\beta$  è la concentrazione della specie secondaria  $\beta$ .

### 3.4 Equazione di bilancio di massa della fase liquida

Per un mezzo poroso saturo, trascurando la variabilità spaziale della densità di massa, l'equazione di bilancio della fase liquida può essere espressa come

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\phi}{\rho_l} \frac{\partial \rho_l}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} + Q_p = 0 \quad (21)$$

dove  $\phi$  è la porosità,  $t$  il tempo,  $\rho_l$  la densità del fluido,  $p$  la sua pressione,  $\mathbf{q}$  il vettore velocità di Darcy e  $Q_p$  il termine sorgente.

Considerando l'interazione tra le specie chimiche disciolte in acqua e la matrice solida, la porosità  $\phi$  non è solo legata alla pressione  $p$ , ma anche a cinetiche di reazione

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial \phi}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} + \sum_{m=1}^{N_m} A_m r_m V_m. \quad (22)$$

Sostituendo (22) in (21), l'equazione di bilancio di massa della fase fluida può essere riscritta come

$$S_s \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} + Q_p + \sum_{m=1}^{N_m} A_m r_m V_m = 0$$

dove  $S_s = \frac{\partial \phi}{\partial p} + \frac{\phi}{\rho_l} \frac{\partial \rho_l}{\partial p}$  tiene conto della deformazione della matrice porosa dovuta alle variazioni di pressione nei pori e della comprimibilità del fluido. Dal momento che le reazioni chimiche sono in genere molto più lente del trasporto del fluido, i termini di reazione sono solitamente trascurati. Le variazioni di porosità indotte da reazioni geochimiche possono invece influenzare molto il flusso del fluido per mezzo di possibili alterazioni della permeabilità intrinseca  $k$ .

### 3.5 Equazione di bilancio di massa della fase solida

L'iniezione di un acido in un mezzo poroso può causare la dissoluzione di alcuni costituenti della fase solida, alla quale a sua volta segue una variazione di massa descritta da

$$\frac{\partial m_s}{\partial t} = -K. \quad (23)$$

dove  $m_s$  è la massa della fase solida e  $K$  il termine sorgente.

### 3.6 Condizioni al contorno

Nei problemi di trasporto reattivo si adottano sia condizioni di Dirichlet che di Neumann sul bordo  $\Gamma$  del dominio:

$$\begin{aligned} p &= \bar{p} & \text{su } \Gamma_D^p \\ -\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} &= \bar{q} & \text{su } \Gamma_N^p \\ c_{T\alpha} &= \bar{c}_{T\alpha} & \text{su } \Gamma_D^\alpha \\ -(\mathbf{q} c_{T\alpha} - \phi \mathbf{D} \nabla c_{T\alpha}) \cdot \mathbf{n} &= \bar{J}_\alpha & \text{su } \Gamma_N^\alpha \end{aligned}$$

dove  $\bar{p}$  e  $\bar{c}_{T\alpha}$  sono la pressione idraulica e la concentrazione totale della specie primaria  $\alpha$  sul bordo di Dirichlet, mentre  $\bar{q}$  e  $\bar{J}_\alpha$  sono la velocità di filtrazione e il flusso totale di massa e  $\mathbf{n}$  è il versore normale uscente da  $\Gamma_N$ , bordo su cui sono applicate le condizioni di Neumann.

### 3.7 Modello di permeabilità

In questo studio viene utilizzato il modello di permeabilità dipendente dalla porosità proposto da Kozeny-Carman, per riprodurre l'influenza dell'iniezione dell'acido sulle proprietà idrauliche del mezzo poroso

$$\mathbf{k} = k_0 \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^3 \left( \frac{1 - \phi_0}{1 - \phi} \right)^2 \mathbf{I} \quad (24)$$

dove  $k_0$  è un parametro scalare corrispondente al coefficiente di permeabilità per  $\phi = \phi_0$ , porosità iniziale.

Siccome la porosità e la permeabilità cambiano simultaneamente nei mezzi porosi [17, 18, 19], sono state sviluppate numerose teorie per esaminare il loro legame. Tra queste, negli ultimi anni il modello di Kozeny-Carman (KC) è diventato uno strumento per comprendere lo sviluppo della permeabilità nello studio del flusso di un fluido attraverso un mezzo poroso. La sua rilevanza risiede nell'applicabilità a diversi campi dell'ingegneria e dell'industria, come dimostra la Figura , nella quale è riportato il numero di pubblicazioni sulle applicazioni del modello di permeabilità dipendente dalla porosità KC in diverse aree.

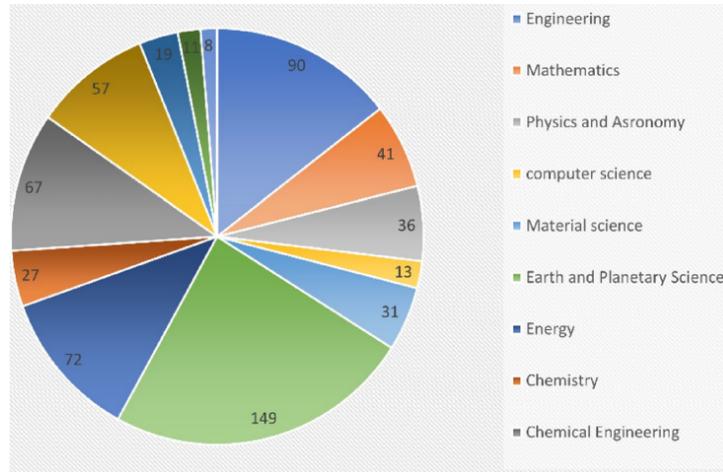


Figura 1: Numero di pubblicazioni sulle applicazioni del modello di permeabilità dipendente dalla porosità KC in diversi campi [16].

Alcune applicazioni del modello di Kozeny-Carman comprendono la lavorazione delle membrane, la previsione delle proprietà acustiche delle fibre di poliestere e la valutazione delle qualità di un terreno per la costruzione delle fondamenta di un edificio [16].

Il modello di permeabilità KC non è in realtà privo di limitazioni a causa delle ipotesi semplificative su cui si basa. Nonostante ciò, l'equazione di Kozeny-Carman è di grande importanza per il suo vasto utilizzo in diversi campi dell'ingegneria e non solo [16].

## 4 Implementazione numerica del modello di trasporto reattivo

Presentiamo un approccio numerico per la soluzione al problema del trasporto reattivo. Le equazioni del modello sopra esposte sono formulate nel contesto del trasporto reattivo di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) disciolto in un materiale ricco di calcite. Si deve dunque tener conto della dissoluzione della calcite e delle relative variazioni di porosità e permeabilità.

### 4.1 Descrizione del problema

Il modello numerico è stato implementato in COMSOL Multiphysics per simulare il benchmark proposto da Lu et al. [20], che hanno eseguito un'analisi numerica per riprodurre l'evoluzione della porosità e della permeabilità di uno strato contenente calcite, sotto l'attacco dell'acido solforico. Di conseguenza, è stato adottato lo stesso insieme di parametri da loro utilizzati (Tabella 1).

Parametro	Simbolo	Valore
Coefficiente di diffusione dei pori	$D_p$	$10^{-9} m^2/s$
Volume molare di calcite	$V_m$	$3,693 \cdot 10^{-5} m^3/mol$
Tassi di dissoluzione specifica	$k^{acid}$	$0,50119 mol \cdot s/m^2$
	$k^{neutral}$	$1,55 \cdot 10^{-6} mol \cdot s/m^2$
	$k^{carbonate}$	$3,31 \cdot 10^{-4} mol \cdot s/m^2$
Superficie specifica di calcite	$S_s$	$20 m^2/m^3$
Viscosità dinamica	$\mu$	$10^{-3} Pa \cdot s$
Densità del fluido	$\rho^l$	$10^3 kg/m^3$
Coefficiente di dispersione longitudinale	$\alpha_L$	$10^{-4} m$

Tabella 1: Parametri del modello.

Il campione considerato nelle simulazioni è un reattore cilindrico di altezza 0,07 m e diametro 0,0099 m (Fig. 2). Uno strato di miscela sabbia-calcite è impacchettato tra due strati di sabbia di quarzo posti nella parte superiore e inferiore del cilindro. Gli strati sono di lunghezza 0,024 m, 0,022 m e 0,024 m rispettivamente e sono caratterizzati da proprietà diverse (elencate in Tabella 2).

Strato	$\phi_0$	$\phi_0^{calcite}$	$\phi_0^{quarzo}$	$k_0$
Sabbia di quarzo	0,4277	/	0,5723	$2,95 \cdot 10^{-12} m^2$
Miscela sabbia-calcite	0,3255	0,2185	0,4560	$1,52 \cdot 10^{-12} m^2$
Sabbia di quarzo	0,4685	/	0,5315	$3,21 \cdot 10^{-12} m^2$

Tabella 2: Proprietà degli strati del campione in termini di porosità, frazioni volumetriche e permeabilità iniziali.

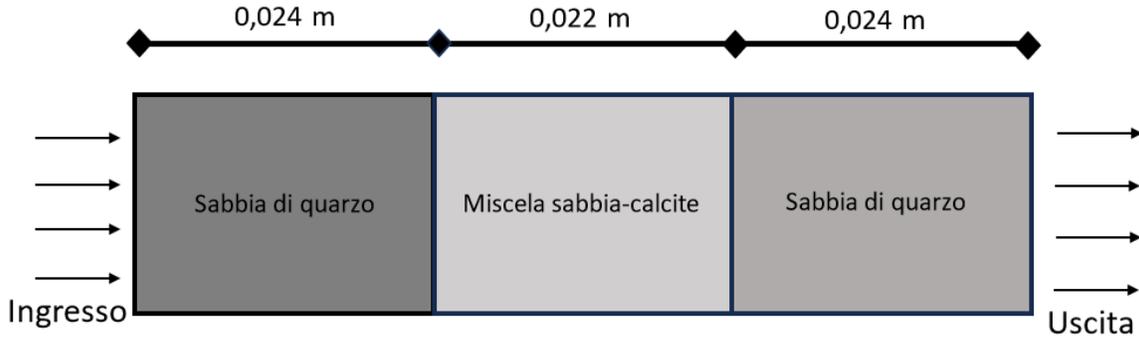


Figura 2: Descrizione schematica del campione considerato nelle simulazioni.

All'inizio del test, la cui durata complessiva è di 400 h, il mezzo poroso è completamente saturo e una soluzione di acido solforico 0,005 M viene iniettata. L'afflusso idraulico avviene ad una portata volumetrica costante di  $Q = 1,67 \cdot 10^{-10} m^3/s$ , corrispondente ad una velocità di Darcy pari a

$$q = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\pi r^2} = 2.1695 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s}. \quad (25)$$

Sul bordo di uscita del campione è imposta una pressione di  $1 \cdot 10^5$  Pa, mentre sul bordo di ingresso dell'acido una pressione di  $1,0006 \cdot 10^5$  Pa per ottenere il flusso di Darcy dato dall'equazione (25).

La concentrazione di ioni  $H^+$  iniettati nel campione è definita a partire dal pH della soluzione, pari a 2,128, secondo la relazione

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,128} = 7,45 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{l} = 7,45 \frac{mol}{m^3}. \quad (26)$$

L'acido solforico va incontro ad una completa dissociazione in acqua



e questo implica che la concentrazione di ioni  $H^+$  è doppia rispetto alla concentrazione di ioni  $SO_4^{2-}$  dopo la dissociazione, in particolare

$$[SO_4^{2-}] = \frac{[H^+]}{2} = 3,725 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{l} = 3,725 \frac{mol}{m^3}. \quad (28)$$

In COMSOL Multiphysics l'iniezione dell'acido solforico è implementata imponendo un flusso ( $J = q \cdot c$ ) di ioni  $H^+$  e  $SO_4^{2-}$  in ingresso, calcolato moltiplicando le loro concentrazioni per il flusso di Darcy

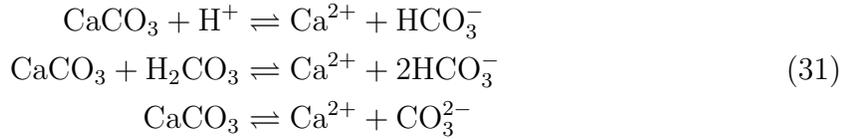
$$J_{[H^+]} = 7,45 \frac{mol}{m^3} \cdot 2,1695 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s} = 1,65 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{m^2s} \quad (29)$$

$$J_{[SO_4^{2-}]} = 3,725 \frac{mol}{m^3} \cdot 2,1695 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s} = 0,825 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{m^2s}. \quad (30)$$

La soluzione di  $H_2SO_4$  iniettata causa la dissoluzione di parte della calcite contenuta nello strato intermedio, anticipando l'evoluzione della porosità e causando una variazione della massa del solido descritta dall'equazione (23).

## 4.2 Implementazione delle equazioni del modello

La dissoluzione della calcite è descritta dalle seguenti reazioni



Questa dissoluzione causa la variazione di massa del solido e il termine sorgente in (23) è il tasso di dissoluzione della calcite  $r_{CaCO_3}$ , dato da

$$r_{CaCO_3} = (k^{acid} a_{H^+} + k^{neutral} + k^{carb} a_{H_2CO_3}) \left( 1 - \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_{eq,CaCO_3}} \right) \quad (32)$$

dove  $k^{acid}$ ,  $k^{neutral}$ ,  $k^{carb}$  sono tassi di dissoluzione empirici che dipendono dalla temperatura e

$$K_{eq,CaCO_3} = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-8,49}$$

è la costante di equilibrio della dissoluzione della calcite in acqua.

La variazione della frazione di volume della calcite si calcola dunque come

$$\frac{d\phi^{CaCO_3}}{dt} = -r_{CaCO_3} \cdot S_s \cdot V_m \cdot \phi^{CaCO_3},$$

dove  $S_s$  è la superficie specifica di calcite e  $V_m$  il suo volume molare.

Nell'ipotesi di deformazione volumetrica trascurabile, la porosità del materiale ricco di calcite può essere ottenuta come

$$\phi = 1 - \sum_{m=1}^N \phi^m$$

dove  $\phi^m$  rappresenta la frazione volumetrica dei costituenti solidi, che in questa analisi è pari a

$$\phi = 1 - \phi^{non-reagente} - \phi^{CaCO_3}$$

siccome la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) è assunta essere l'unico minerale reagente. Se si ipotizza che solo il volume di calcite può variare in seguito a reazioni di dissoluzione e precipitazione, la porosità del materiale evolve secondo

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{d\phi^{\text{CaCO}_3}}{dt}.$$

Come già accennato, un sistema geochimico può essere completamente descritto selezionando un numero appropriato di specie primarie. Per questa prima analisi selezioniamo come specie primarie  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nel modello numerico monodimensionale sviluppato risolviamo dunque le seguenti equazioni di bilancio di massa

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi c_{TH^+}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q}_{c_{TH^+}} + \phi \mathbf{D} \nabla c_{TH^+}) + R_{H^+}^{\text{CaCO}_3} &= 0 \\ \frac{\partial \phi c_{TCa^{2+}}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q}_{c_{TCa^{2+}}} + \phi \mathbf{D} \nabla c_{TCa^{2+}}) + R_{Ca^{2+}}^{\text{CaCO}_3} &= 0 \\ \frac{\partial \phi c_{TSO_4^{2-}}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q}_{c_{TSO_4^{2-}}} + \phi \mathbf{D} \nabla c_{TSO_4^{2-}}) + R_{SO_4^{2-}}^{\text{CaCO}_3} &= 0, \end{aligned}$$

dove i termini di reazione sono dati dall'equazione (14),

$$\begin{aligned} R_{H^+}^{\text{CaCO}_3} &= -1 \cdot r_{\text{CaCO}_3} A_{\text{CaCO}_3} \\ R_{Ca^{2+}}^{\text{CaCO}_3} &= 1 \cdot r_{\text{CaCO}_3} A_{\text{CaCO}_3} \\ R_{SO_4^{2-}}^{\text{CaCO}_3} &= 0 \cdot r_{\text{CaCO}_3} A_{\text{CaCO}_3}, \end{aligned}$$

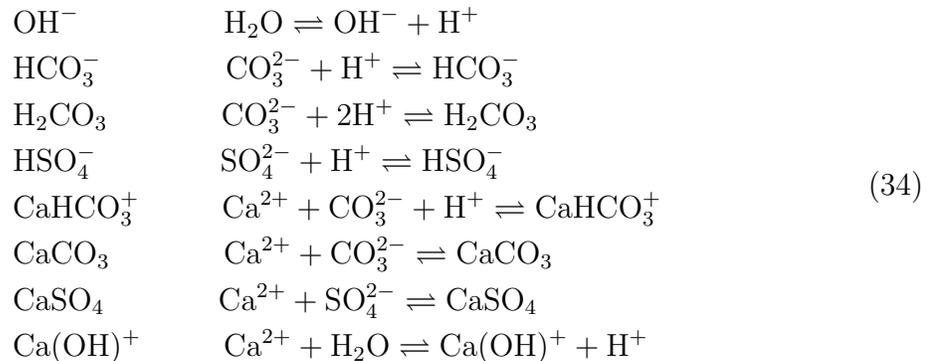
in cui  $A_{\text{CaCO}_3}$  è la superficie reattiva di calcite.

Per il calcolo della concentrazione della specie primaria  $\text{CO}_3^{2-}$ , applichiamo la condizione di elettroneutralità

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{1}{z_{\text{CO}_3^{2-}}} \sum_{i=1}^N c_i z_i, \quad (33)$$

dove  $z_i$  è il valore di carica elettrica di ciascuna specie coinvolta nel problema (Tabella 3). I valori iniziali di concentrazione di  $\text{H}^+$  e di  $\text{SO}_4^{2-}$  sono posti a  $c_{H^+} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  e  $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^3$ , mentre le concentrazioni iniziali delle altre specie primarie sono impostate su un valore basso, ma diverso da zero per assicurare stabilità numerica all'inizio della simulazione. In particolare,  $c_{TCa^{2+}} = c_{TCO_3^{2-}} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/m}^3$ .

Le specie secondarie sono definite considerando le reazioni acquose reversibili che coinvolgono le specie primarie ( $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )



Per ciascuna specie coinvolta nel problema, le proprietà necessarie al calcolo delle attività e delle concentrazioni delle specie primarie sono elencate in Tabella 3.

Specie	Carica elettrica	Diametro del nucleo rigido	Logaritmo della costante di equilibrio
H <sub>2</sub> O	0	3.4	0
H <sup>+</sup>	+1	4.1	0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-2	4.7	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-2	4.7	0
Ca <sup>2+</sup>	+2	5.7	0
OH <sup>-</sup>	-1	3.6	-14
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1	3.6	10.33
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *	0	3.4	16.68
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1	3.6	1.98
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	+1	4.1	11.43
CaCO <sub>3</sub>	0	3.4	3.22
CaOH <sup>+</sup>	+1	4.1	-12.78

Tabella 3: Proprietà delle specie coinvolte nel modello implementato (Lopez-Vizcaino et al., 2021).

Date le equazioni (34), è possibile ottenere i coefficienti stechiometrici necessari per il calcolo delle concentrazioni totali delle specie primarie (Tabella 4). Infatti, ricordando le equazioni (13) e (33), le concentrazioni delle specie primarie si possono definire come

$$c_{TH^+} = (-1) \frac{a_{CaOH^+}}{\gamma_{CaOH^+}} + (1) \frac{a_{HSO_4^-}}{\gamma_{HSO_4^-}} + (1) \frac{a_{HCO_3^-}}{\gamma_{HCO_3^-}} + (2) \frac{a_{H_2CO_3^*}}{\gamma_{H_2CO_3^*}} + (-1) \frac{a_{OH^-}}{\gamma_{OH^-}} + (1) \frac{a_{H^+}}{\gamma_{H^+}} \quad (35)$$

$$c_{TSO_4^{2-}} = (1) \frac{a_{CaSO_4}}{\gamma_{CaSO_4}} + (1) \frac{a_{HSO_4^-}}{\gamma_{HSO_4^-}} + (1) \frac{a_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{SO_4^{2-}}} + (2) \frac{a_{H_2CO_3^*}}{\gamma_{H_2CO_3^*}} + (-1) \frac{a_{OH^-}}{\gamma_{OH^-}} + (1) \frac{a_{H^+}}{\gamma_{H^+}} \quad (36)$$

$$c_{TCa^{2+}} = (1) \frac{a_{CaOH^+}}{\gamma_{CaOH^+}} + (1) \frac{a_{CaSO_4}}{\gamma_{CaSO_4}} + (1) \frac{a_{CaCO_3}}{\gamma_{CaCO_3}} + (1) \frac{a_{CaHCO_3^+}}{\gamma_{CaHCO_3^+}} + (1) \frac{a_{Ca^{2+}}}{\gamma_{Ca^{2+}}} + (1) \frac{a_{H^+}}{\gamma_{H^+}} \quad (37)$$

$$\begin{aligned}
c_{TCO_3^{2-}} = \frac{1}{2} & \left[ \frac{a_{CaOH^+}}{\gamma_{CaOH^+}} z_{CaOH^+} + \frac{a_{CaSO_4}}{\gamma_{CaSO_4}} z_{CaSO_4} + \frac{a_{CaCO_3}}{\gamma_{CaCO_3}} z_{CaCO_3} + \frac{a_{CaHCO_3^+}}{\gamma_{CaHCO_3^+}} z_{CaHCO_3^+} \right. \\
& + \frac{a_{HSO_4^-}}{\gamma_{HSO_4^-}} z_{HSO_4^-} + \frac{a_{HCO_3^-}}{\gamma_{HCO_3^-}} z_{HCO_3^-} + \frac{a_{H_2CO_3^*}}{\gamma_{H_2CO_3^*}} z_{H_2CO_3^*} + \frac{a_{OH^-}}{\gamma_{OH^-}} z_{OH^-} \\
& \left. + \frac{a_{Ca^{2+}}}{\gamma_{Ca^{2+}}} z_{Ca^{2+}} + \frac{a_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{SO_4^{2-}}} z_{SO_4^{2-}} + \frac{a_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{CO_3^{2-}}} z_{CO_3^{2-}} + \frac{a_{H^+}}{\gamma_{H^+}} z_{H^+} \right].
\end{aligned} \tag{38}$$

	H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>
OH <sup>-</sup> ⇌ 1H <sub>2</sub> O - 1H <sup>+</sup>	1	-1	0	0	0
1CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 1H <sup>+</sup> ⇌ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	1	1	0	0
1CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> ⇌ H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	2	1	0	0
1SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 1H <sup>+</sup> ⇌ HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0	1	0	1	0
1Ca <sup>2+</sup> + 1CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 1H <sup>+</sup> ⇌ CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0	1	1	0	1
1Ca <sup>2+</sup> + 1CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ CaCO <sub>3</sub>	0	0	1	0	1
1Ca <sup>2+</sup> + 1SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ CaSO <sub>4</sub>	0	0	0	1	1
1Ca <sup>2+</sup> + 1H <sub>2</sub> O - 1H <sup>+</sup> ⇌ Ca(OH) <sup>+</sup>	1	-1	0	0	1

Tabella 4: Coefficienti stechiometrici delle equazioni acquose reversibili tra specie primarie e secondarie.

L'attività dell'acqua è assunta pari a  $a_{H_2O} = 1$ , mentre le attività delle specie secondarie che compaiono nelle equazioni precedenti sono definite a partire dall'equazione (17),

$$\log(a_{OH^-}) = \log(K_{eq,OH^-}) + [(-1)\log(a_{H^+}) + (1)\log(a_{H_2O})] \tag{39}$$

$$\log(a_{HSO_4^-}) = \log(K_{eq,HSO_4^-}) + [(1)\log(a_{H^+}) + (1)\log(a_{SO_4^{2-}})] \tag{40}$$

$$\log(a_{HCO_3^-}) = \log(K_{eq,HCO_3^-}) + [(1)\log(a_{H^+}) + (1)\log(a_{CO_3^{2-}})] \tag{41}$$

$$\log(a_{H_2CO_3^*}) = \log(K_{eq,H_2CO_3^*}) + [(2)\log(a_{H^+}) + (1)\log(a_{CO_3^{2-}})] \tag{42}$$

$$\log(a_{CaHCO_3^+}) = \log(K_{eq,CaHCO_3^+}) + [(1)\log(a_{H^+}) + (1)\log(a_{Ca^{2+}}) + (1)\log(a_{CO_3^{2-}})] \tag{43}$$

$$\log(a_{CaCO_3}) = \log(K_{eq,CaCO_3}) + [(1) \log(a_{Ca^{2+}}) + (1) \log(a_{CO_3^{2-}})] \quad (44)$$

$$\log(a_{CaSO_4}) = \log(K_{eq,CaSO_4}) + [(1) \log(a_{Ca^{2+}}) + (1) \log(a_{SO_4^{2-}})] \quad (45)$$

$$\log(a_{CaOH^+}) = \log(K_{eq,CaOH^+}) + [(-1) \log(a_{H^+}) + (1) \log(a_{Ca^{2+}}) + (1) \log(a_{H_2O})], \quad (46)$$

come

$$a_{OH^-} = \frac{(K_{eq,OH^-})}{(a_{H^+})} \quad (47)$$

$$a_{HSO_4^-} = (K_{eq,HSO_4^-}) \cdot (a_{H^+}) \cdot (a_{SO_4^{2-}}) \quad (48)$$

$$a_{HCO_3^-} = (K_{eq,HCO_3^-}) \cdot (a_{H^+}) \cdot (a_{CO_3^{2-}}) \quad (49)$$

$$a_{H_2CO_3^*} = (K_{eq,H_2CO_3^*}) \cdot (a_{H^+})^2 \cdot (a_{CO_3^{2-}}) \quad (50)$$

$$a_{CaHCO_3^+} = (K_{eq,CaHCO_3^+}) \cdot (a_{H^+}) \cdot (a_{Ca^{2+}}) \cdot (a_{CO_3^{2-}}) \quad (51)$$

$$a_{CaCO_3} = (K_{eq,CaCO_3}) \cdot (a_{Ca^{2+}}) \cdot (a_{CO_3^{2-}}) \quad (52)$$

$$a_{CaSO_4} = (K_{eq,CaSO_4}) \cdot (a_{Ca^{2+}}) \cdot (a_{SO_4^{2-}}) \quad (53)$$

$$a_{CaOH^+} = \frac{(K_{eq,CaOH^+}) \cdot (a_{Ca^{2+}})}{(a_{H^+})}. \quad (54)$$

I logaritmi dei coefficienti di attività delle specie secondarie, e di conseguenza i coefficienti stessi, sono calcolati utilizzando l'equazione (19),

$$\log(\gamma_{H_2O}) = \frac{-A \cdot z_{H_2O}^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + B a_{H_2O}^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s} \quad (55)$$

$$\log(\gamma_{HSO_4^-}) = \frac{-A \cdot z_{HSO_4^-}^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + B a_{HSO_4^-}^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s} \quad (56)$$

$$\log(\gamma_{OH^-}) = \frac{-A \cdot z_{OH^-}^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + B a_{OH^-}^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s} \quad (57)$$

$$\log(\gamma_{HCO_3^-}) = \frac{-A \cdot z_{HCO_3^-}^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + Ba_{HCO_3^-}^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s} \quad (58)$$

$$\log(\gamma_{H_2CO_3^*}) = \frac{-A \cdot z_{H_2CO_3^*}^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + Ba_{H_2CO_3^*}^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s} \quad (59)$$

$$\log(\gamma_{CaHCO_3^+}) = \frac{-A \cdot z_{CaHCO_3^+}^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + Ba_{CaHCO_3^+}^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s} \quad (60)$$

$$\log(\gamma_{CaCO_3}) = \frac{-A \cdot z_{CaCO_3}^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + Ba_{CaCO_3}^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s} \quad (61)$$

$$\log(\gamma_{CaSO_4}) = \frac{-A \cdot z_{CaSO_4}^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + Ba_{CaSO_4}^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s} \quad (62)$$

$$\log(\gamma_{CaOH^+}) = \frac{-A \cdot z_{CaOH^+}^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + Ba_{CaOH^+}^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s}. \quad (63)$$

La forza ionica  $I_s$  è poi data dalle relazione (20),

$$I_s = \frac{1}{2} \left[ c_{H^+} (z_{H^+})^2 + c_{OH^-} (z_{OH^-})^2 + c_{Ca^{2+}} (z_{Ca^{2+}})^2 + c_{SO_4^{2-}} (z_{SO_4^{2-}})^2 + c_{CO_3^{2-}} (z_{CO_3^{2-}})^2 \right. \\ \left. + c_{HCO_3^-} (z_{HCO_3^-})^2 + c_{HSO_4^-} (z_{HSO_4^-})^2 + c_{H_2CO_3^*} (z_{H_2CO_3^*})^2 + c_{CaHCO_3^+} (z_{CaHCO_3^+})^2 \right. \\ \left. + c_{CaCO_3} (z_{CaCO_3})^2 + c_{CaSO_4} (z_{CaSO_4})^2 + c_{CaOH^+} (z_{CaOH^+})^2 \right]. \quad (64)$$

In alcune delle simulazioni descritte nelle sezioni che seguono considereremo l'iniezione di acido cloridrico HCl e la presenza di dolomite ( $CaMg(CO_3)_2$ ) nel campione. Di conseguenza sarà necessaria l'implementazione di nuove equazioni, che saranno descritte nelle sezioni dedicate a questi diversi test.

## 5 Risultati della simulazione numerica

Le simulazioni effettuate da Lu et al. [20] mostrano la variazione di frazione volumetrica di calcite nello strato intermedio a seguito della dissoluzione della stessa, dovuta all'interazione con l'acido solforico iniettato. Dalla definizione della porosità

$$\phi = 1 - \phi^{\text{quarzo}} - \phi^{\text{calcite}} \quad (65)$$

segue la sua variazione nello strato del campione contenente calcite che a sua volta porta alla variazione di permeabilità, legata alla porosità dalla relazione di Kozeny-Carman (24). In accordo con questa relazione, la porosità e la permeabilità evolveranno con un andamento simile; in particolare, a causa della dissoluzione di calcite, nella parte iniziale dello strato centrale si verifica un incremento sia di porosità che di permeabilità rispetto ai loro valori iniziali (Fig. 3(a)(b)). Un comportamento opposto è invece riscontrato per la frazione volumetrica di calcite, che nella prima parte del dominio centrale decresce rispetto al suo valore iniziale (Fig. 3(c)).

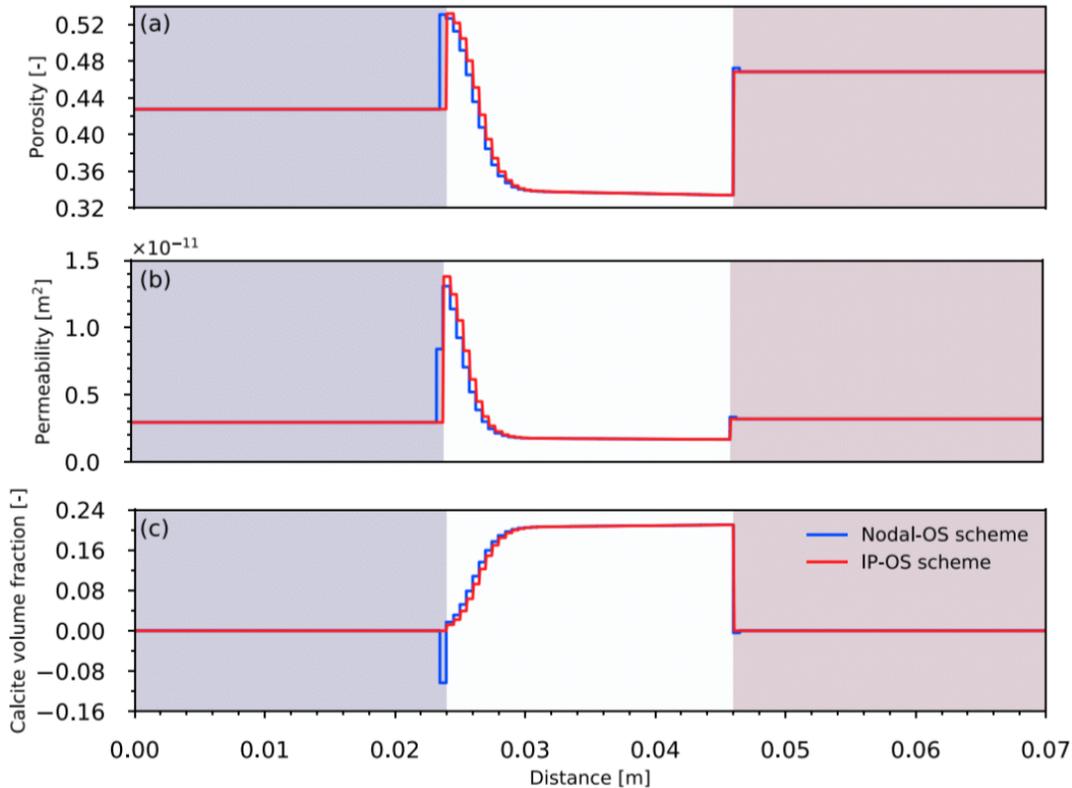


Figura 3: Confronto dei risultati numerici relativi a (a) porosità, (b) permeabilità e (c) frazione volumetrica di calcite ottenuti da Lu et al. [20] con due diversi metodi numerici agli elementi finiti.

I risultati della simulazione effettuata con COMSOL Multiphysics sono in accordo con quanto presentato da Lu et al. [20]. Negli strati di sola sabbia di quarzo, l'iniezione di acido solforico non ha alcun effetto, mentre nello strato intermedio contenente calcite causa la sua dissoluzione. Nella zona iniziale dello strato contenente calcite, dove l'effetto dell'acido è massimo, si osserva una grossa diminuzione della frazione volumetrica

di calcite rispetto al suo valore iniziale (Fig. 4(a)). Superata questa prima parte, la quantità di calcite disciolta diminuisce e la frazione volumetrica di calcite rimane pari al suo valore iniziale.

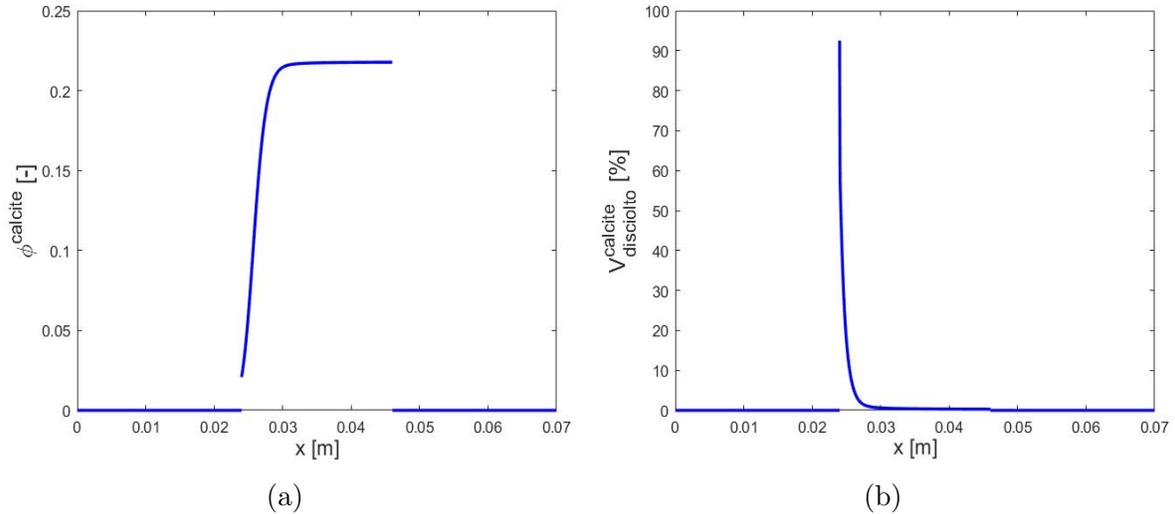


Figura 4: (a) Frazione volumetrica della calcite al tempo  $t = 400$  h. (b) Percentuale di calcite disciolta al tempo  $t = 400$  h.

La porosità del campione subisce variazioni nello strato intermedio a seguito della dissoluzione della calcite, mentre rimane invariata negli strati esterni (Fig. 5(a)). Siccome la permeabilità è legata alla porosità tramite la relazione di Kozeny-Carman (24), anche la permeabilità subirà dei cambiamenti nello strato centrale e rimarrà invariata in quelli esterni. In particolare, durante l'attacco da parte dell'acido solforico la dissoluzione della calcite causa la crescita della porosità nella parte iniziale del dominio centrale e dunque anche della permeabilità (5(b)).

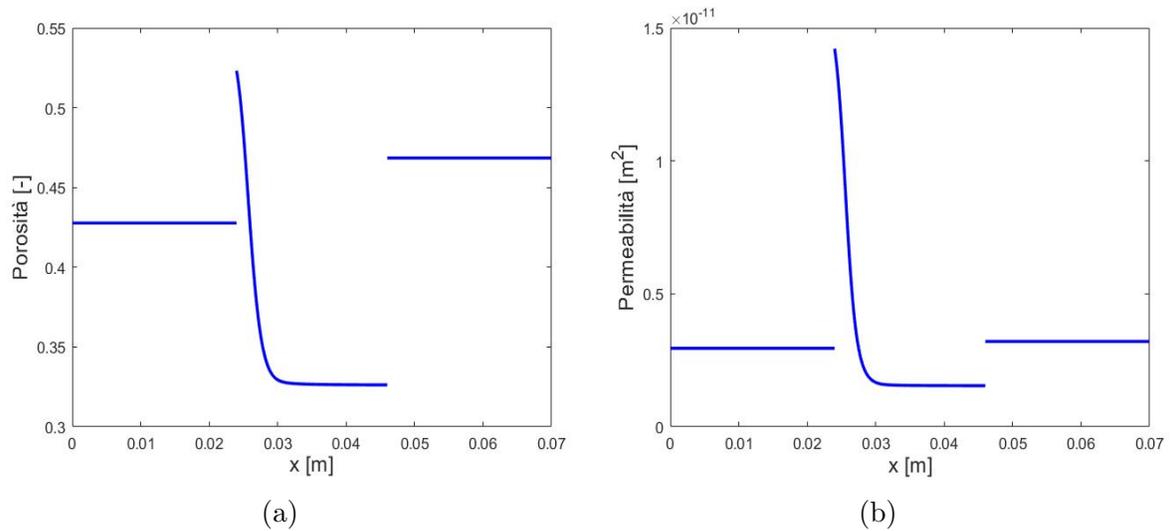


Figura 5: (a) Porosità al tempo  $t = 400$  h. (b) Permeabilità al tempo  $t = 400$  h.

Come si può osservare in Figura 6, una piccola frazione di calcite disciolta precipita nuovamente. Questo fenomeno può essere spiegato analizzando il tasso di dissoluzione della calcite (32).

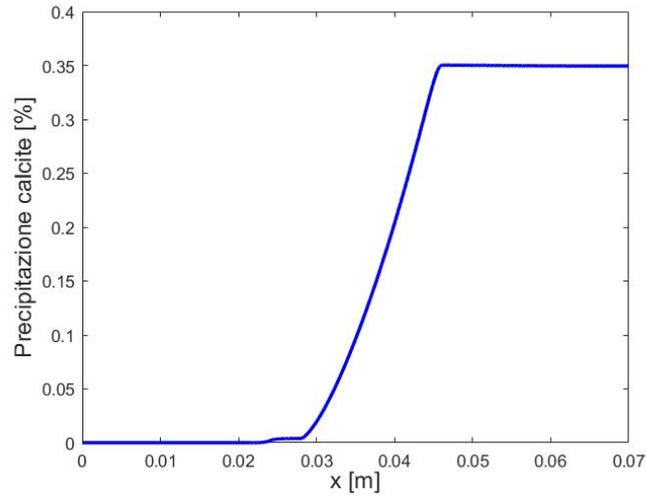


Figura 6: Quantità percentuale di calcite che precipita in seguito a dissoluzione.

Il primo termine dell'equazione (32) dipende dalle attività  $a_{H^+}$  e  $a_{H_2CO_3}$  (Fig. 7) ed è associato alla dissoluzione della calcite, mentre il secondo termine di (32) è legato alla precipitazione e dipende dalle attività  $a_{Ca^{2+}}$  e  $a_{CO_3^{2-}}$ . Le attività  $a_{Ca^{2+}}$  e  $a_{CO_3^{2-}}$  sono nulle nel primo strato del campione, ma quando l'acido giunge nello strato intermedio contenente calcite e ne causa la sua dissoluzione queste attività cominciano a crescere. L'andamento delle attività di  $Ca^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$  (8) definisce l'andamento della precipitazione della calcite, inizialmente nulla e poi crescente fino ad un valore percentuale comunque molto basso.

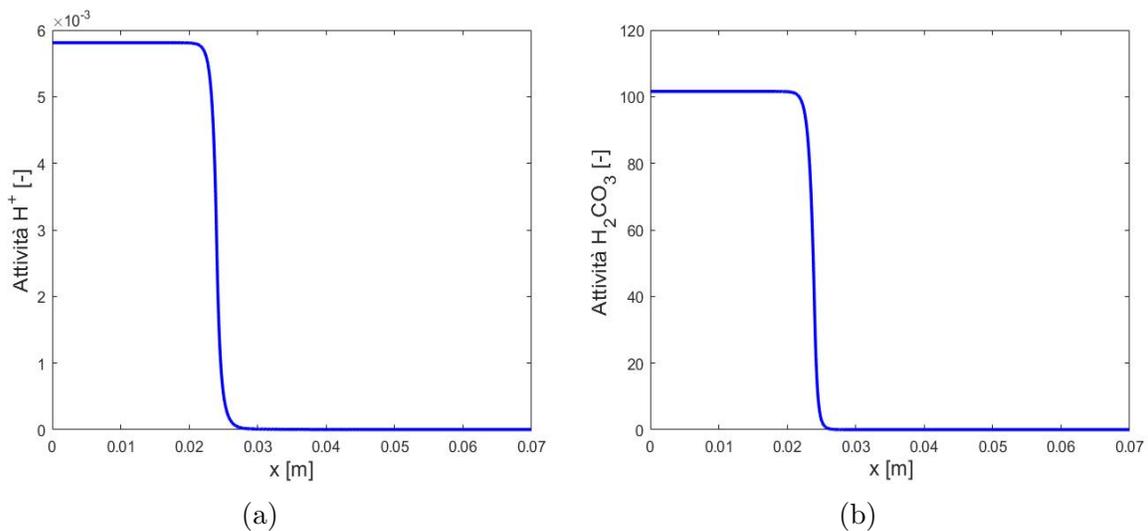
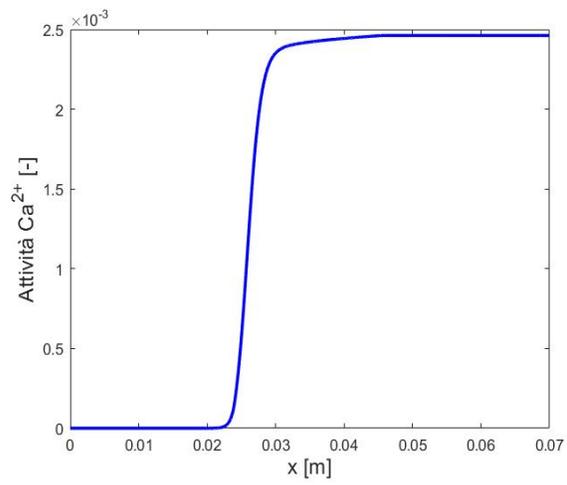
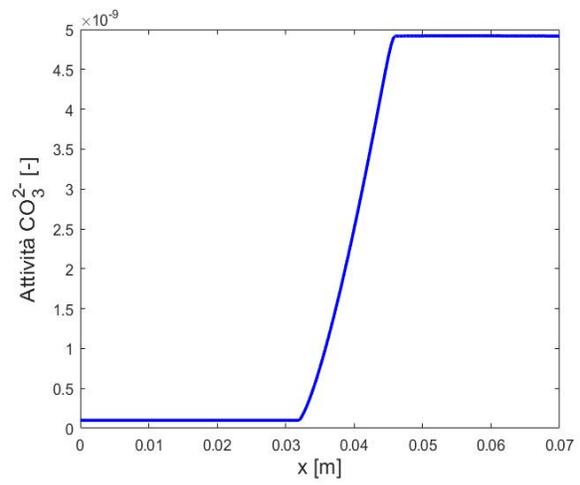


Figura 7: Attività delle specie  $H^+$  e  $H_2CO_3$  al tempo  $t = 400$  h.



(a)



(b)

Figura 8: Attività delle specie  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  al tempo  $t = 400$  h.

## 6 Analisi di sensitività del modello

### 6.1 Effetti della variazione di concentrazione di $\text{H}_2\text{SO}_4$ iniettata

La simulazione descritta precedentemente è stata eseguita variando la concentrazione di acido solforico iniettato. I valori delle concentrazioni di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizzate e i relativi flussi di ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  sono riportati in Tabella 5.

A partire da questa sezione i grafici di porosità, permeabilità, frazione volumetrica di calcite e calcite disciolta saranno relativi al solo strato intermedio del campione, siccome non si assiste ad alcuna variazione di queste grandezze fisiche negli strati di sola sabbia di quarzo.

Concentrazione [M]	$J_{[\text{H}^+]}$ [mol/m <sup>2</sup> s]	$J_{[\text{SO}_4^{2-}]}$ [mol/m <sup>2</sup> s]
0,0016	$6,94 \cdot 10^{-6}$	$3,47 \cdot 10^{-6}$
0,0025	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$5,42 \cdot 10^{-6}$
0,005	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$0,825 \cdot 10^{-5}$
0,01	$4,34 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-5}$
0,02	$8,68 \cdot 10^{-5}$	$4,34 \cdot 10^{-5}$
0,05	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$

Tabella 5: Concentrazioni di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  iniettate e relativi flussi di ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Aumentando la concentrazione di acido solforico iniettato nel campione si assiste ad una più alta dissoluzione della calcite nello strato intermedio dove di conseguenza si osserva un aumento della porosità (Fig. 9(a)). Data la relazione di Kozeny-Carman (24) anche la permeabilità avrà lo stesso andamento della porosità, crescendo nello strato intermedio del dominio di simulazione (Fig. 9(b)).

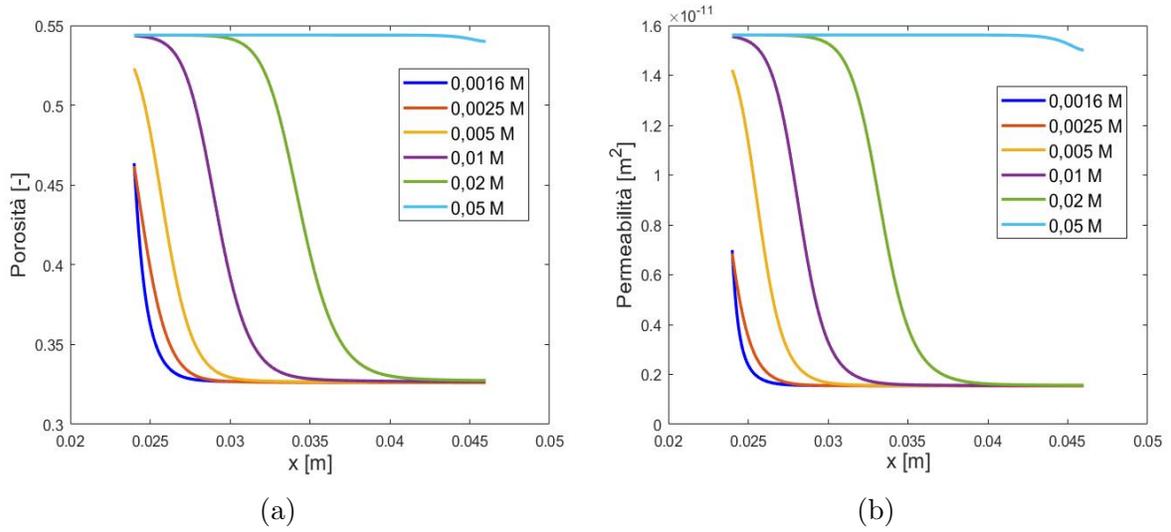


Figura 9: (a) Porosità relativa a diverse concentrazioni al tempo  $t = 400$  h. (b) Permeabilità relativa a diverse concentrazioni al tempo  $t = 400$  h.

Dalla legge di Darcy e dal valore costante del flusso  $\mathbf{q}$

$$\mathbf{q} = -\frac{k}{\mu}(\nabla p - \rho_t \mathbf{g}) \quad (66)$$

si può dedurre che all'incremento di permeabilità segue una diminuzione del gradiente di pressione. Al crescere della concentrazione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  iniettata, la pendenza della curva di pressione decresce infatti nello strato intermedio del campione (Fig. 10).

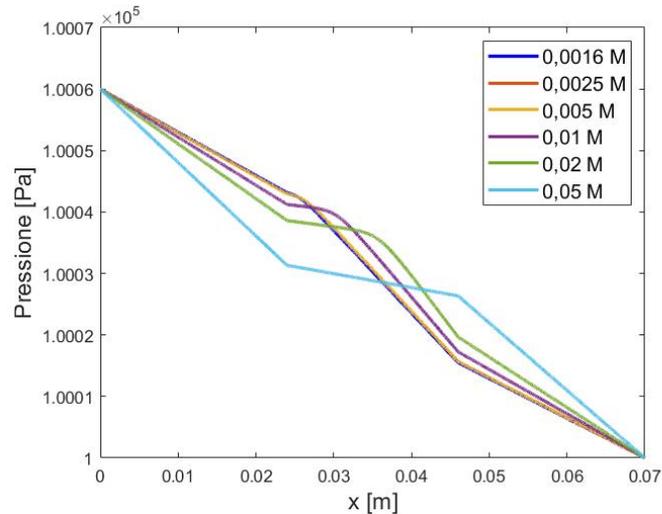


Figura 10: Pressione al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di concentrazione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  iniettato.

Per valori crescenti di concentrazione di acido solforico iniettato, una parte sempre maggiore dello strato contenente calcite viene erosa. Come si può osservare in Fig. 11, in corrispondenza della concentrazione più bassa di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  si ha la completa dissoluzione

della calcite solo nella parte iniziale dello strato intermedio del campione. In corrispondenza invece della maggiore concentrazione di acido solforico iniettata si assiste alla completa dissoluzione della calcite per un tratto decisamente maggiore dello strato centrale.

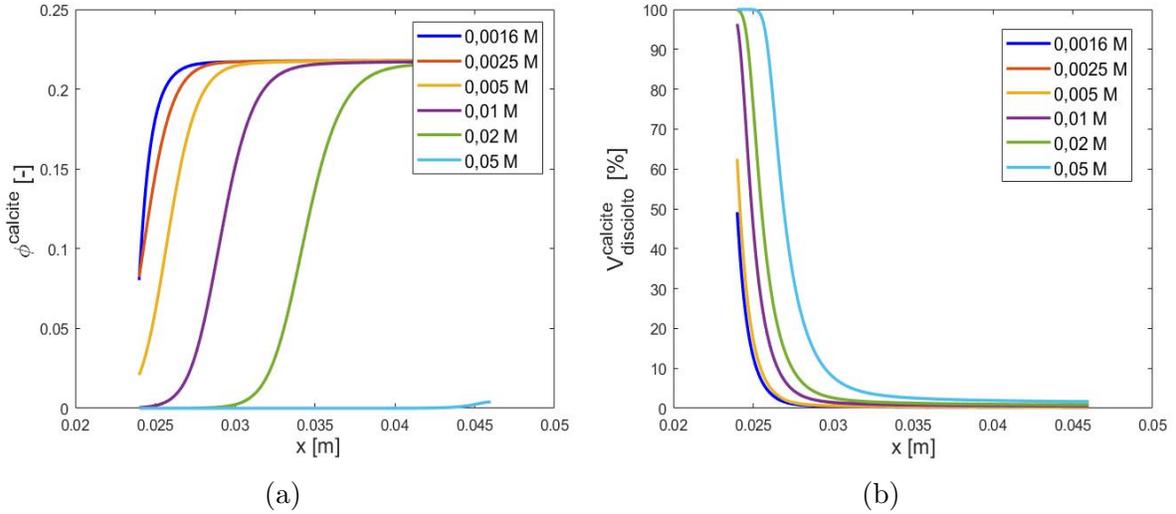


Figura 11: (a) Frazione volumetrica della calcite al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di concentrazione di acido solforico iniettato. (b) Volume di calcite disciolta al tempo  $t = 400$  h per diverse concentrazioni di acido iniettato.

Dal primo termine dell'equazione (32) deriva la dipendenza della dissoluzione della calcite dalle attività  $a_{\text{H}^+}$  e  $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ , che dunque aumentano al crescere della concentrazione iniettata (Fig. 12), proprio come la quantità di calcite disciolta.

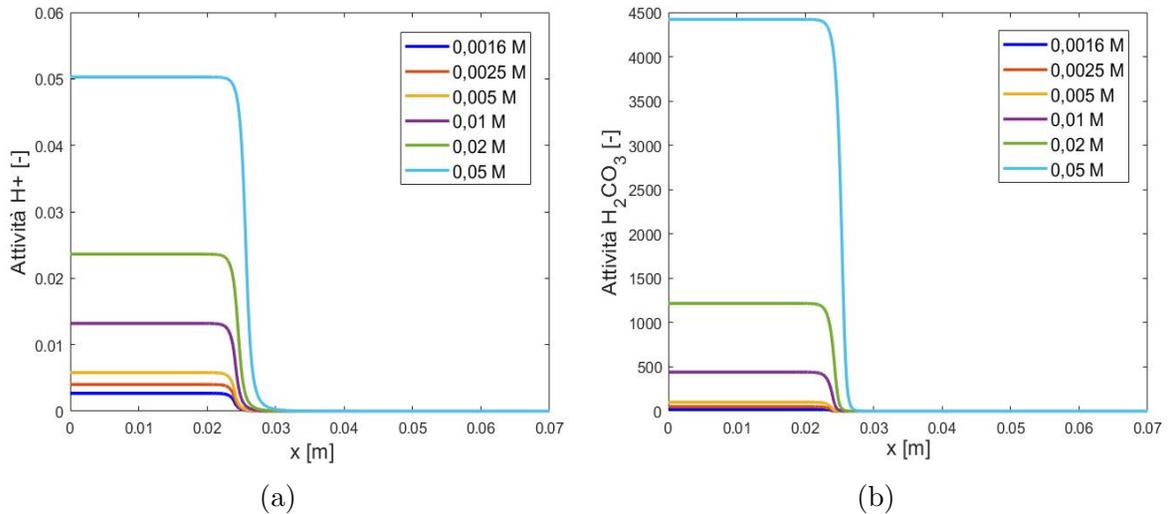


Figura 12: (a)  $a_{\text{H}^+}$  relativa a diverse concentrazioni al tempo  $t = 400$  h. (b)  $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  relativa a diverse concentrazioni al tempo  $t = 400$  h.

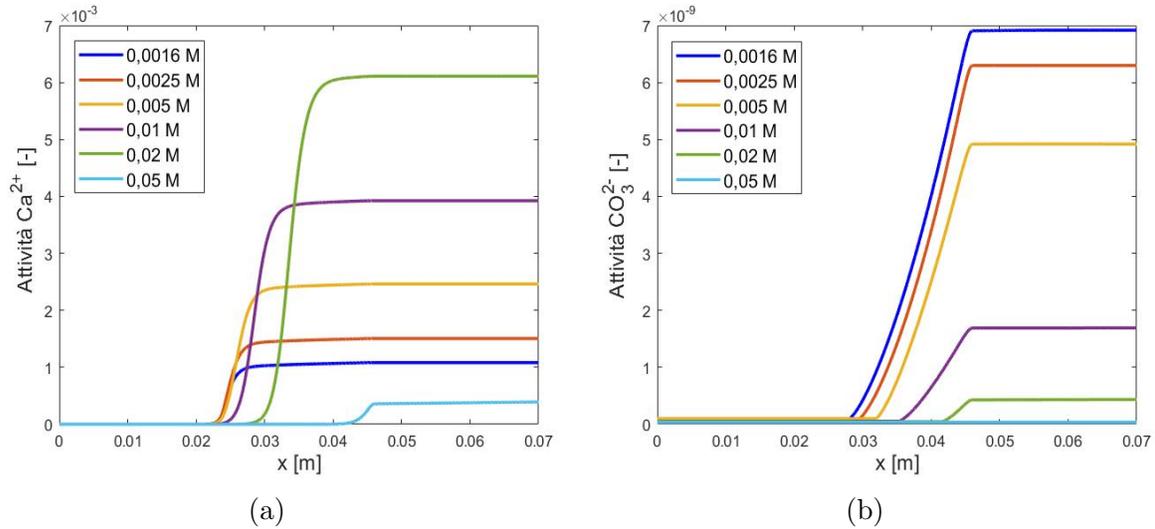


Figura 13: (a)  $a_{\text{Ca}^{2+}}$  relativa a diverse concentrazioni al tempo  $t = 400$  h. (b)  $a_{\text{CO}_3^{2-}}$  relativa a diverse concentrazioni al tempo  $t = 400$  h.

I valori delle attività  $a_{\text{Ca}^{2+}}$  e  $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ , che determinano la precipitazione della calcite (32), sono invece riportati in Figura 13. Dai bassi valori di queste attività si può supporre che la precipitazione della calcite non sarà un fenomeno di grande portata. Si osserva infatti in Figura 14 che la quantità di calcite che precipita è molto piccola, fino ad essere praticamente nulla in corrispondenza della più alta concentrazione di acido considerata nelle simulazioni (0,05 M).

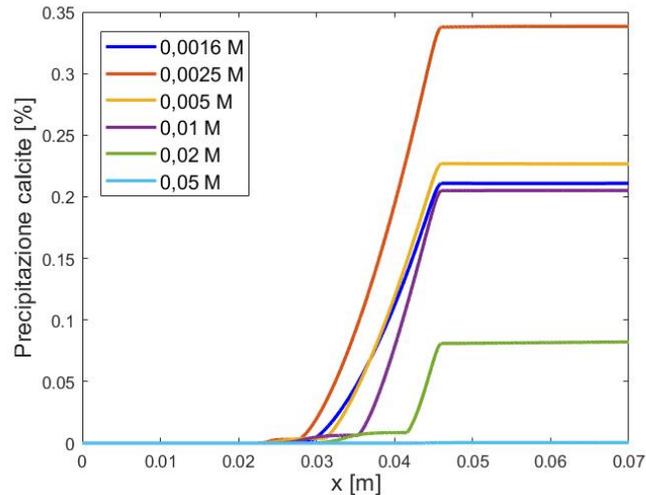


Figura 14: Precipitazione della calcite relativa a diverse concentrazioni al tempo  $t = 400$  h.

## 6.2 Effetto della variazione di porosità iniziale

Considerando nuovamente l'iniezione di una soluzione di acido solforico 0,005 M, analizziamo l'effetto della variazione della frazione volumetrica iniziale di calcite nello strato centrale del campione. Nelle simulazioni effettuate è mantenuta costante la frazione volumetrica di quarzo nello strato intermedio e di conseguenza, alla variazione di quantità iniziale di calcite, segue quella della porosità iniziale dello strato centrale secondo la relazione

$$\phi_0 = 1 - \phi_0^{\text{calcite}} - \phi_0^{\text{quarzo}}. \quad (67)$$

In particolare, simuliamo il problema precedentemente descritto considerando i valori di frazione volumetrica di calcite e di porosità iniziale riportati in Tabella 6.

$\phi_0^{\text{calcite}}$	$\phi_0$
0,15	0,394
0,2185	0,3255
0,25	0,294
0,31	0,234

Tabella 6: Frazioni volumetriche di calcite e relative porosità iniziali.

Le simulazioni mostrano che l'iniezione di acido solforico causa la dissoluzione della calcite nello strato intermedio e che al crescere della frazione iniziale di calcite cresce la quantità di calcite nel dominio centrale (Fig. 15(a)) mentre desce il volume di calcite che si discioglie (Fig. 15(b)). Una frazione iniziale di calcite maggiore corrisponde dunque ad una minore dissoluzione.

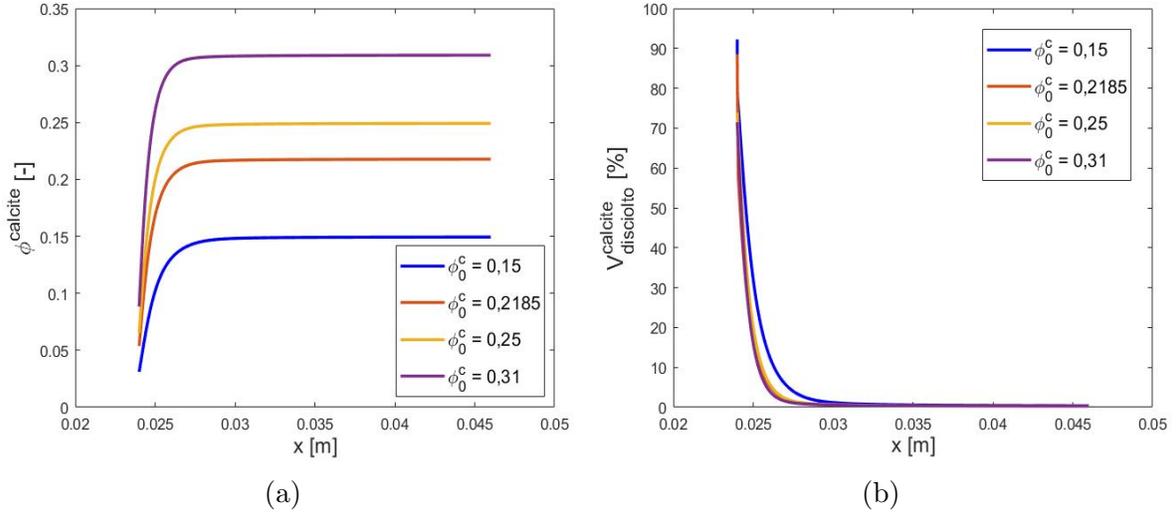


Figura 15: (a) Frazione volumetrica di calcite al tempo  $t = 400$  h relativa a diversi valori di porosità iniziale nello strato centrale del campione. (b) Percentuale di calcite disciolta al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di porosità iniziale nel dominio intermedio.

Ricordando l'espressione del tasso di dissoluzione-precipitazione della calcite (32), è possibile giustificare la diminuzione del volume di calcite che si scioglie al crescere della frazione volumetrica iniziale di calcite. Infatti, secondo questa relazione, la dissoluzione della calcite dipende dalle attività delle specie  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , che, seppur in modo quasi impercettibile, decrescono al crescere di  $\phi_0^{\text{calcite}}$  (Fig. 16).

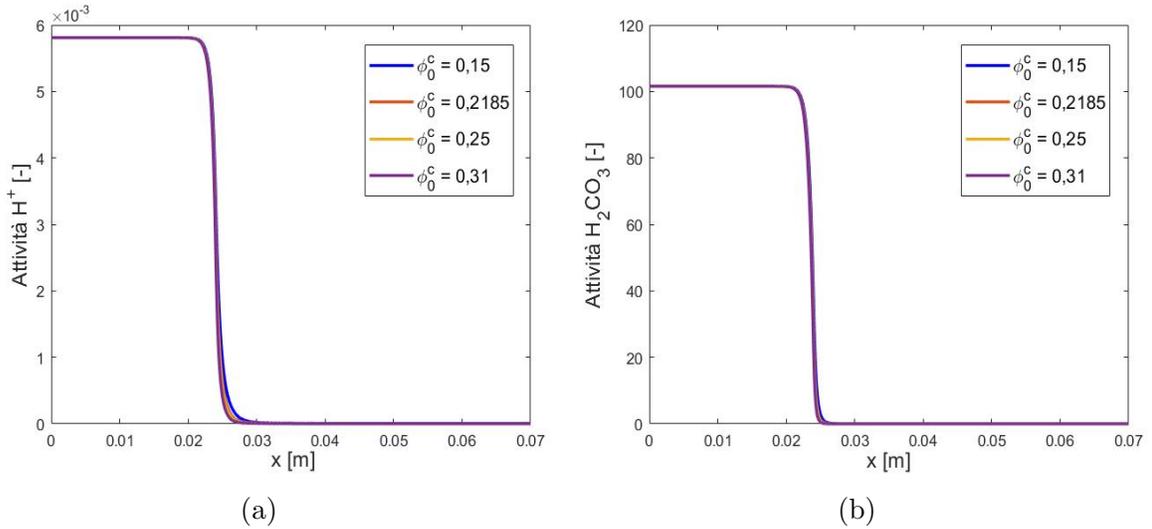


Figura 16: (a)  $a_{\text{H}^+}$  al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di porosità iniziale. (b)  $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di porosità iniziale.

Dall'andamento della frazione volumetrica di calcite segue direttamente quello dalla porosità

$$\phi = 1 - \phi^{\text{calcite}} - \phi^{\text{quarzo}},$$

che nel dominio centrale del campione diminuisce all'aumentare della quantità iniziale di calcite (Fig. 17(a)).

La permeabilità subisce una variazione molto piccola al variare del volume di calcite presente nello strato intermedio del campione, come si osserva in Figura 17(b).

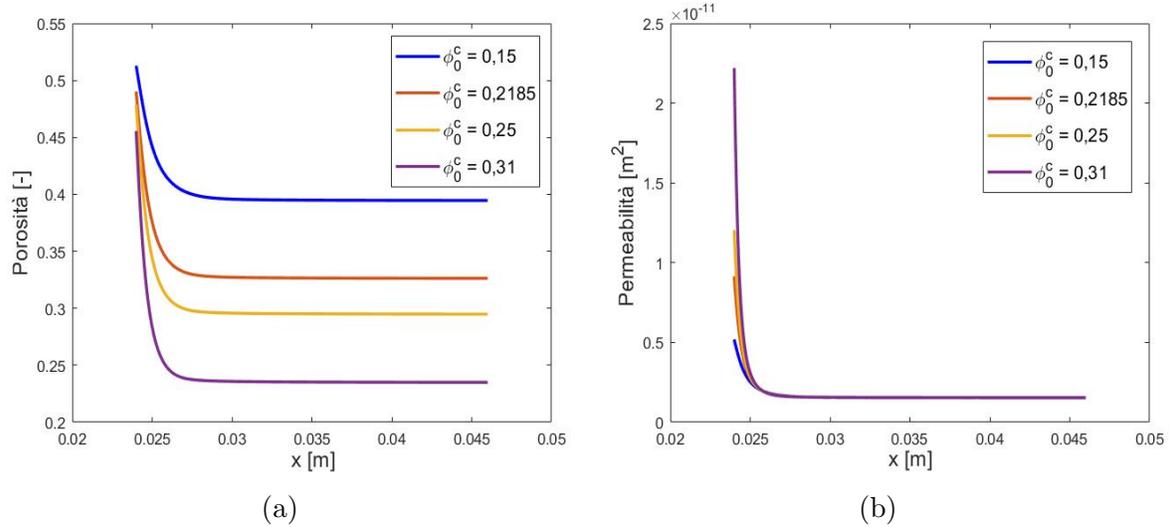


Figura 17: (a) Porosità al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di porosità iniziale. (b) Permeabilità al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di porosità iniziale.

Dalla legge di Darcy

$$\mathbf{q} = -\frac{k}{\mu}(\nabla p - \rho_l \mathbf{g})$$

segue che la quasi trascurabile variazione di permeabilità a cui si assiste nello strato intermedio del campione si riflette in una impercettibile diversità del gradiente di pressione, siccome il flusso di Darcy  $\mathbf{q}$  è costante nelle diverse simulazioni. In Figura 18 si può effettivamente osservare che la curva di pressione alla fine delle simulazioni rimane praticamente invariata per valori diversi di frazione volumetrica iniziale di calcite.

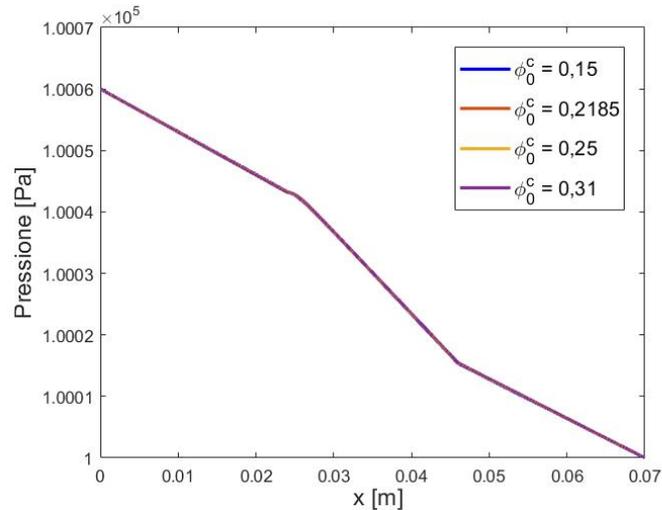


Figura 18: Pressione al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di porosità iniziale.

La quantità di calcite che precipita in seguito alla dissoluzione cresce al diminuire della porosità iniziale in quanto definita dalle attività delle specie  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . Queste infatti aumentano con la frazione volumetrica iniziale di calcite, come mostrato in Figura 19.

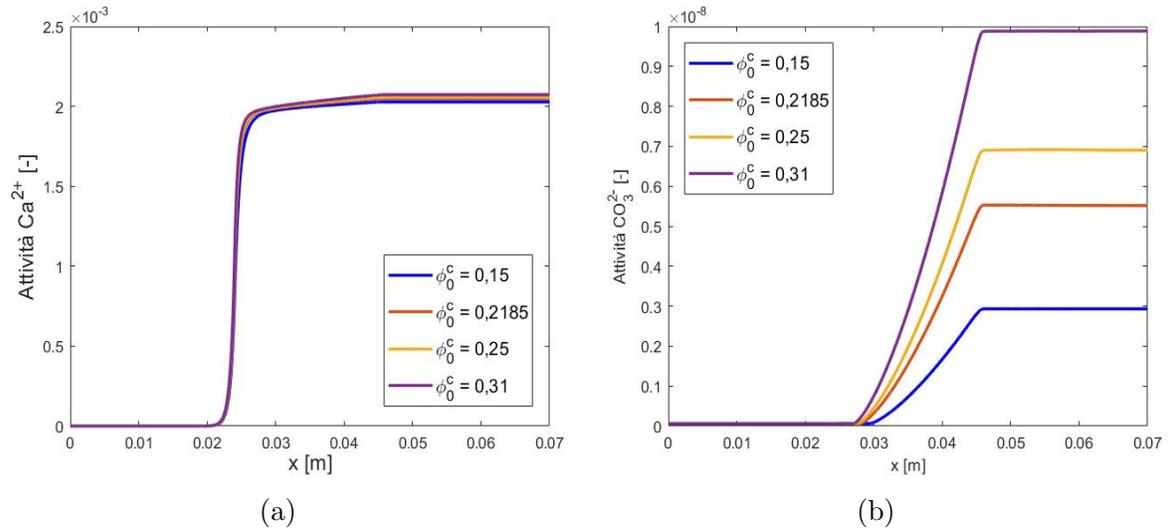


Figura 19: (a)  $a_{\text{Ca}^{2+}}$  al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di porosità iniziale. (b)  $a_{\text{CO}_3^{2-}}$  al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di porosità iniziale.

### 6.3 Effetti della variazione di pressione ad un estremo del campione

Il modello fino ad ora utilizzato è implementato considerando diversi valori di pressione al bordo di iniezione dell'acido nel campione. Differenti valori di pressione agli estremi corrispondono ad una variazione delle condizioni al contorno e in base alla legge di Darcy (25) a diversi valori del flusso. Di conseguenza, per ogni valore di  $\Delta p$ , è stato calcolato il flusso di ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$

$$J_{[\text{H}^+]} = \mathbf{q} \cdot c_{\text{H}^+}$$

$$J_{[\text{SO}_4^{2-}]} = \mathbf{q} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

necessario per mantenere costante la concentrazione di acido iniettata.

In particolare, i risultati delle simulazioni mostrati di seguito fanno riferimento ai valori di differenza di pressione agli estremi riportati in Tabella 7, dove sono indicati anche i relativi flussi di ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

$\Delta p$ [Pa]	$J_{[\text{H}^+]}$ [mol/m <sup>2</sup> s]	$J_{[\text{SO}_4^{2-}]}$ [mol/m <sup>2</sup> s]	$\mathbf{q}$ [m/s]
$6 \cdot 10^3$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$0,825 \cdot 10^{-3}$	$2,1695 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$3,62 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$6,75 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$3,62 \cdot 10^{-3}$

Tabella 7: Differenze di pressione agli estremi del campione e relativi flussi di ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

All'aumentare della differenza di pressione  $\Delta p$  agli estremi del campione, si osserva una progressiva diminuzione della frazione volumetrica di calcite contenuta nello strato intermedio del campione oggetto di studio (Fig. 20). Una quantità crescente di calcite andrà dunque incontro a dissoluzione al crescere della differenza di pressione agli estremi. Questa crescente dissoluzione è dovuta al fatto che all'aumento della differenza di pressione corrisponde un aumento del flusso convettivo (3), che implica un maggiore trasporto dell'acido disciolto in acqua, responsabile dell'erosione e dissoluzione dello strato centrale del campione.

Già in corrispondenza del più piccolo valore di differenza di pressione considerato, la dissoluzione di calcite interessa tutto quanto lo strato centrale, ma in maniera ridotta rispetto a valori crescenti di  $\Delta p$ .

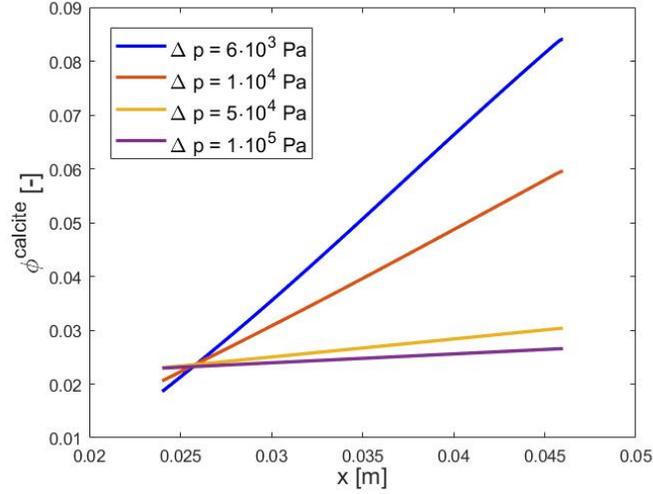


Figura 20: Frazione volumetrica di calcite al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di pressione agli estremi del campione.

Diretta conseguenza dell'aumento della quantità di calcite disciolta è l'aumento della porosità dello strato intermedio del campione al crescere della pressione ad un estremo (Fig. 21(a)). Ricordando la relazione tra permeabilità e porosità di Kozeny-Carman

$$\mathbf{k} = k_0 \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^3 \left( \frac{1 - \phi_0}{1 - \phi} \right)^2 \mathbf{I}$$

ci aspettiamo che anche la permeabilità cresca all'aumentare del valore di  $\Delta p$ . La Figura 21(b) mostra che effettivamente la permeabilità si comporta nello stesso modo della porosità, aumentando al crescere della differenza di pressione.

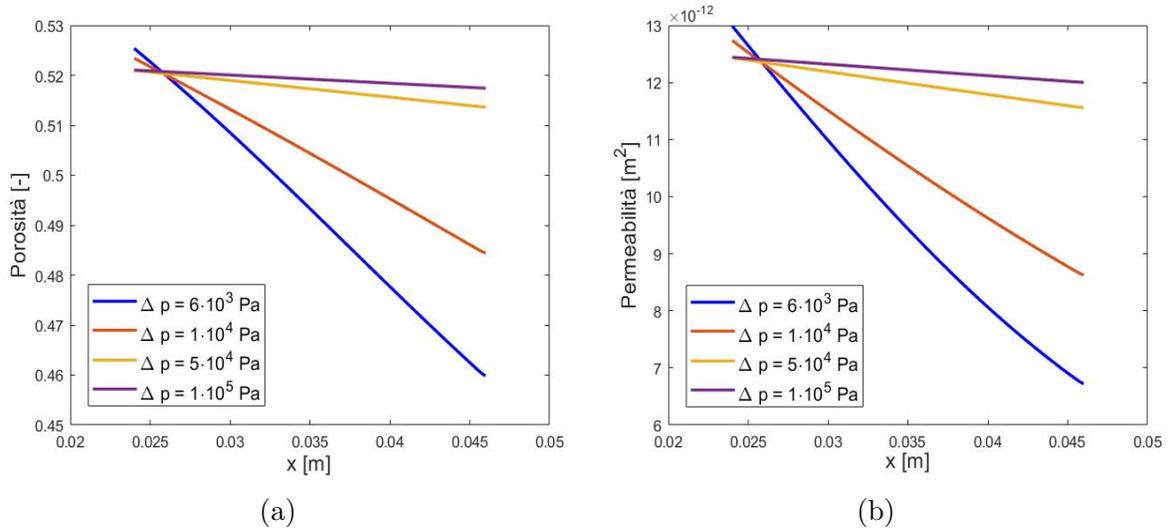


Figura 21: (a) Porosità dello strato intermedio del campione al tempo  $t = 400$  h per diversi  $\Delta p$ . (b) Permeabilità dello strato intermedio del campione al tempo  $t = 400$  h per diversi  $\Delta p$ .

L'andamento delle attività delle specie  $H^+$ ,  $H_2CO_3$ ,  $Ca^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$ , responsabili della dissoluzione e della precipitazione della calcite, è mostrato nelle Figure 23 e 24. Ci saremmo aspettati di vedere nel primo strato del provino un uguale profilo per ciascuna delle attività in corrispondenza dei diversi valori di  $\Delta p$ , data l'imposizione di un diverso flusso di ioni per simulare l'iniezione di una soluzione ugualmente concentrata di  $H_2SO_4$ . Nel corso della simulazione però, la dissoluzione della calcite provoca la variazione della permeabilità del campione e di conseguenza della velocità di Darcy come si osserva in Figura 22, in cui è rappresentato l'andamento nel tempo del rapporto  $q/q_0$ , dove  $q_0$  è la velocità di Darcy iniziale.

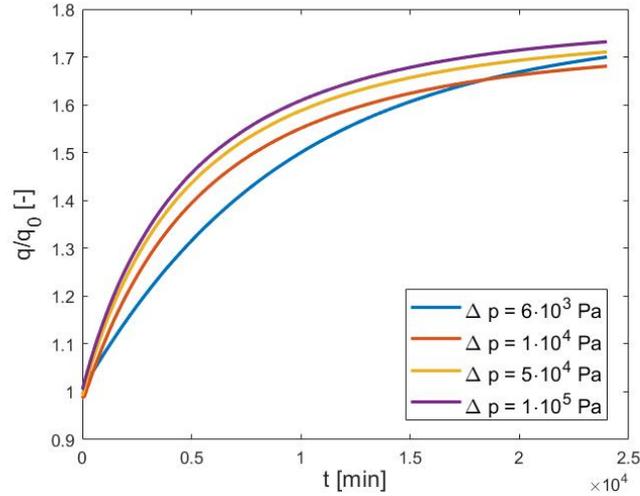


Figura 22: Andamento nel tempo del rapporto  $q/q_0$ .

Data l'equazione del flusso

$$J = \mathbf{q} \cdot c$$

e la relazione tra concentrazione e attività (18), il diverso valore delle attività  $a_{H^+}$  e  $a_{H_2CO_3}$  è giustificato da queste variazioni di velocità.

In Figura 25, si possono osservare i profili di pressione all'interno del campione alla fine delle simulazioni, effettuate considerando i valori di differenza di pressione agli estremi riportati in Tabella 7.

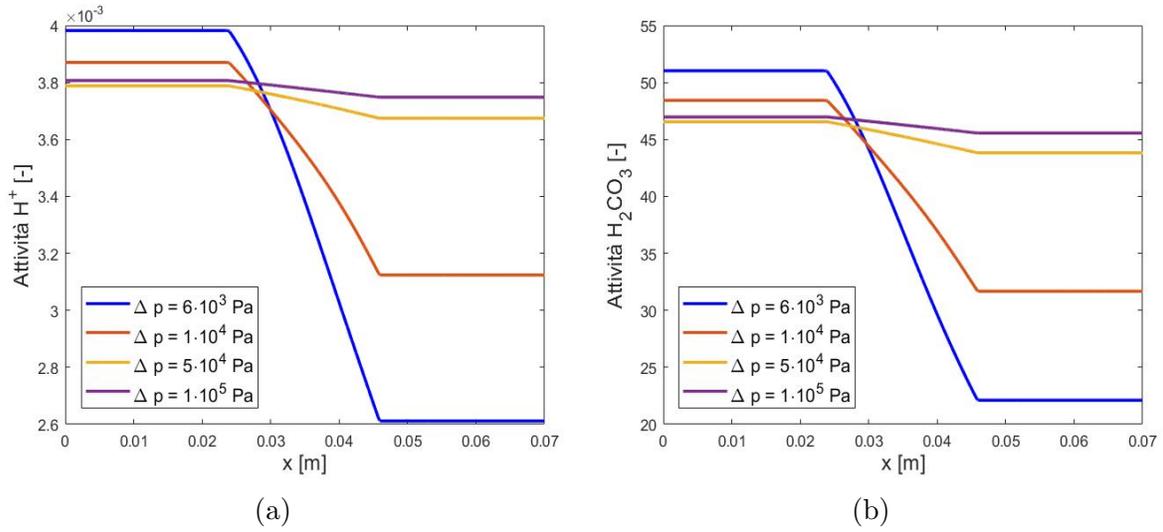


Figura 23: (a)  $a_{H^+}$  al tempo  $t = 400$  h in corrispondenza di diversi valori di pressione agli estremi. (b)  $a_{H_2CO_3}$  per diversi  $\Delta p$  al tempo  $t = 400$  h.

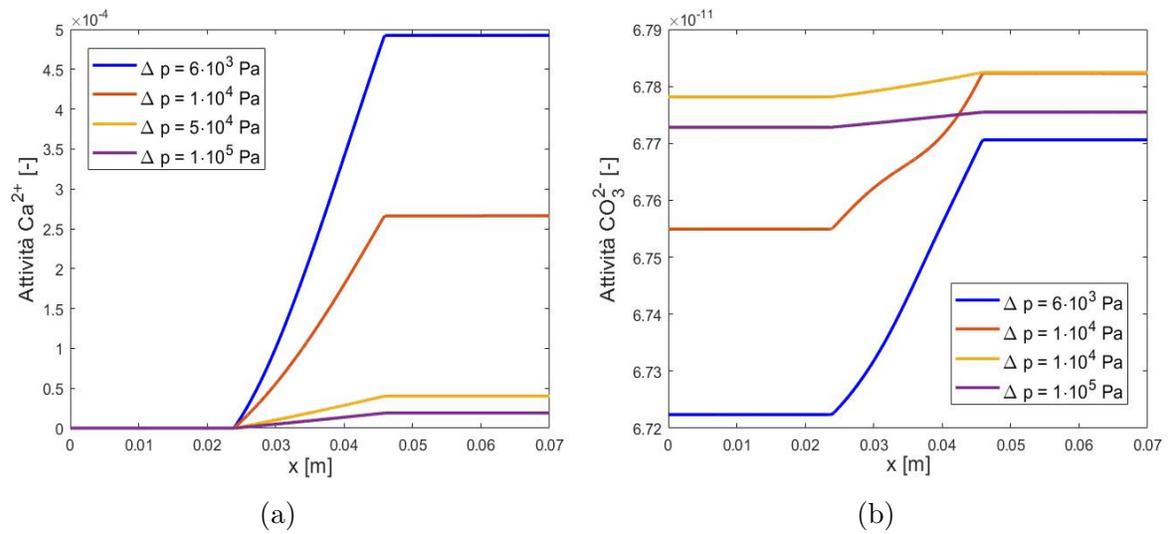


Figura 24: (a)  $a_{Ca^{2+}}$  al tempo  $t = 400$  h in corrispondenza di diversi valori di pressione agli estremi. (b)  $a_{CO_3^{2-}}$  per diversi  $\Delta p$  al tempo  $t = 400$  h.

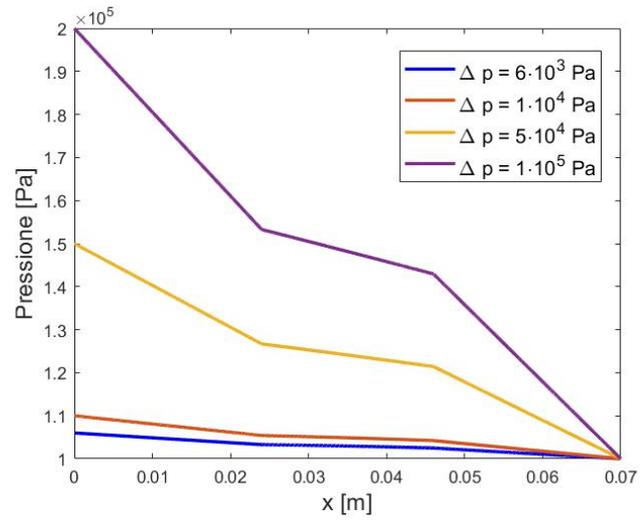


Figura 25: Profili di pressione al tempo  $t = 400$  h, per diversi valori di  $\Delta p$ .

## 7 Simulazione dell'iniezione di HCl in un campione contenente calcite

Il modello implementato su COMSOL Multiphysics per simulare il benchmark di Lu et al. [20] è stato leggermente modificato per studiare gli effetti dell'iniezione di acido cloridrico (HCl) sullo stesso campione.

### 7.1 Descrizione del problema

Le proprietà dei tre strati del campione e i parametri del modello sono riportati nelle Tabelle 1 e 2.

L'iniezione di HCl nel campione avviene ad una portata volumetrica pari a  $Q = 1,67 \cdot 10^{-10} m^3/s$  che risulta in un flusso di Darcy di  $q = 2,1695 \cdot 10^{-6} m/s$ . Sui bordi del dominio sono imposte condizioni di Dirichlet per la pressione  $p$ . In particolare, si assume  $p = 1,0006 \cdot 10^5$  al bordo di ingresso e  $p = 1 \cdot 10^5$  al bordo di uscita del flusso. Questa differenza di pressione è stabilita per ottenere il flusso di Darcy  $\mathbf{q}$  desiderato.

L'acido cloridrico è un composto relativamente stabile che anidro non è molto attivo, mentre lo è decisamente di più in soluzione acquosa, dove tende a dissociarsi secondo la reazione



Di conseguenza, l'iniezione di acido cloridrico nel campione è riprodotta in COMSOL imponendo un flusso in ingresso di ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . La concentrazione di ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$  iniettati deriva dal pH dell'acido, anche in questo caso posto pari a 2,128 per poter confrontare i risultati con quelli ottenuti dalla simulazione dell'iniezione di acido solforico nello stesso campione,

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,128} = 7,45 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 7,45 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}.$$

Il flusso imposto sarà dunque pari a

$$J_{[\text{H}^+]} = J_{[\text{Cl}^-]} = 7,45 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 2,1695 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}} = 1,65 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}.$$

### 7.2 Implementazione delle equazioni del modello

Il sistema geochimico considerato è descritto dalle specie primarie  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ . Di conseguenza, nel modello numerico sviluppato per risolvere il problema dell'iniezione di acido cloridrico, risolviamo le seguenti equazioni di bilancio di massa

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi c_{\text{TH}^+}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q}_{\text{TH}^+} + \phi \mathbf{D} \nabla c_{\text{TH}^+}) + R_{\text{H}^+}^{\text{CaCO}_3} &= 0 \\ \frac{\partial \phi c_{\text{TCa}^{2+}}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q}_{\text{TCa}^{2+}} + \phi \mathbf{D} \nabla c_{\text{TCa}^{2+}}) + R_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{CaCO}_3} &= 0 \\ \frac{\partial \phi c_{\text{TCl}^-}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q}_{\text{TCl}^-} + \phi \mathbf{D} \nabla c_{\text{TCl}^-}) + R_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{CaCO}_3} &= 0, \end{aligned}$$

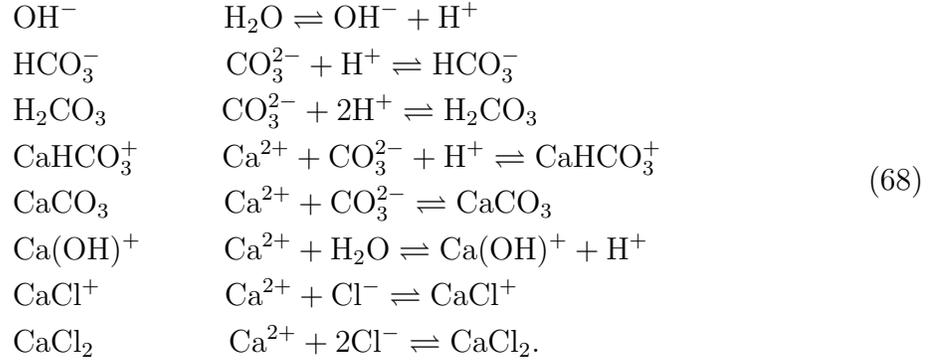
dove i termini di reazione sono dati dall'equazione (14),

$$\begin{aligned} R_{H^+}^{CaCO_3} &= -1 \cdot r_{CaCO_3} A_{CaCO_3} \\ R_{Ca^{2+}}^{CaCO_3} &= 1 \cdot r_{CaCO_3} A_{CaCO_3} \\ R_{Cl^-}^{CaCO_3} &= 0 \cdot r_{CaCO_3} A_{CaCO_3}. \end{aligned}$$

La concentrazione della specie primaria  $CO_3^{2-}$  è calcolata utilizzando la condizione di elettroneutralità (33).

I valori iniziali di concentrazione di  $H^+$  e di  $Cl^-$  sono posti a  $c_{H^+} = c_{Cl^-} = 1 \cdot 10^{-4} mol/m^3$ , mentre le concentrazioni iniziali delle altre specie primarie sono impostate su un valore basso, ma diverso da zero per assicurare stabilità numerica all'inizio della simulazione. In particolare,  $c_{TCa^{2+}} = c_{TCO_3^{2-}} = 1 \cdot 10^{-10} mol/m^3$ .

Le specie secondarie sono definite considerando le reazioni che coinvolgono le specie primarie ( $H^+$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ )



Le proprietà necessarie al calcolo delle attività e delle concentrazioni delle specie primarie sono riportate nelle Tabelle 3 e 8. In quest'ultima tabella sono riportate le proprietà delle specie secondarie ( $CaCl^+$  e  $CaCl_2$ ) che nascono dalla presenza della specie primaria  $Cl^-$ , assente nel modello implementato per simulare il benchmark di Lu et al. [20].

Specie	Carica elettrica	Diametro del nucleo rigido	Logaritmo della costante di equilibrio
$CaCl^+$	1	4,1	-0,29
$CaCl_2$	0	3,4	-0,64

Tabella 8: Proprietà delle specie secondarie  $CaCl^+$  e  $CaCl_2$  necessarie per risolvere il modello implementato (Lopez-Vizcaino et al. (2021)).

Dalle equazioni(68) si possono facilmente ottenere i coefficienti stechiometrici delle specie primarie in ciascuna delle reazioni acquose reversibili in cui sono coinvolte (Tabella 9).

	H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>
OH <sup>-</sup> ⇌ 1H <sub>2</sub> O - 1H <sup>+</sup>	1	-1	0	0	0
1CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 1H <sup>+</sup> ⇌ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	1	1	0	0
1CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> ⇌ H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	2	1	0	0
1Ca <sup>2+</sup> + 1CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 1H <sup>+</sup> ⇌ CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0	1	1	0	1
1Ca <sup>2+</sup> + 1CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ CaCO <sub>3</sub>	0	0	1	0	1
1Ca <sup>2+</sup> + 1H <sub>2</sub> O - 1H <sup>+</sup> ⇌ Ca(OH) <sup>+</sup>	1	-1	0	0	1
1Ca <sup>2+</sup> + 1Cl <sup>-</sup> ⇌ CaCl <sup>+</sup>	0	0	0	1	1
1Ca <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ⇌ CaCl <sub>2</sub>	0	0	0	2	1

Tabella 9: Coefficienti stechiometrici delle equazioni acquose reversibili tra specie primarie e secondarie coinvolte nel problema di iniezione di acido cloridrico.

Le concentrazioni totali delle specie primarie H<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup> sono date dalle equazioni (35)-(37)-(38), mentre l'equazione (36) è sostituita dalla seguente

$$c_{Cl^-} = (1) \frac{a_{CaCl^+}}{\gamma_{CaCl^+}} + (2) \frac{a_{CaCl_2}}{\gamma_{CaCl_2}} + (1) \frac{a_{Cl^-}}{\gamma_{Cl^-}}. \quad (69)$$

Le attività delle specie secondarie sono date dalla serie di equazioni da (47) a (54), dove però anziché la (48) e la (53) compaiono le equazioni

$$a_{CaCl^+} = (K_{eq,CaCl^+}) \cdot (a_{Ca^{2+}}) \cdot (a_{Cl^-}) \quad (70)$$

$$a_{CaCl_2} = (K_{eq,CaCl_2}) \cdot (a_{Ca^{2+}}) \cdot (a_{Cl^-})^2. \quad (71)$$

I coefficienti di attività si ricavano dall'insieme di equazioni (55)-(63), escluse le (56) e (53) che sono sostituite da

$$\log(\gamma_{CaCl^+}) = \frac{-A \cdot z_{CaCl^+}^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + B a_{CaCl^+}^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s} \quad (72)$$

$$\log(\gamma_{CaCl_2}) = \frac{-A \cdot z_{CaCl_2}^2 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + B a_{CaCl_2}^0 \cdot \sqrt{I_s}} + B^0 \cdot \sqrt{I_s}, \quad (73)$$

nelle quali compare la forza ionica  $I_s$  definita, in base alla (20), come

$$I_s = \frac{1}{2} \left[ c_{H^+} (z_{H^+})^2 + c_{OH^-} (z_{OH^-})^2 + c_{Ca^{2+}} (z_{Ca^{2+}})^2 + c_{Cl^-} (z_{Cl^-})^2 + c_{CO_3^{2-}} (z_{CO_3^{2-}})^2 \right. \\ \left. + c_{HCO_3^-} (z_{HCO_3^-})^2 + c_{H_2CO_3^*} (z_{H_2CO_3^*})^2 + c_{CaHCO_3^+} (z_{CaHCO_3^+})^2 \right. \\ \left. + c_{CaCO_3} (z_{CaCO_3})^2 + c_{CaOH^-} (z_{CaOH^-})^2 + c_{CaCl^+} (z_{CaCl^+})^2 + c_{CaCl_2} (z_{CaCl_2})^2 \right]. \quad (74)$$

### 7.2.1 Risultati della simulazione

La simulazione dell'iniezione di acido cloridrico in un campione contenente calcite ha prodotto risultati simili a quelli ottenuti simulando il benchmark di Lu et al. [20], ma con alcune piccole differenze che andiamo ad analizzare. Mostriamo innanzitutto i risultati relativi all'iniezione di HCl e successivamente li confrontiamo con quelli ottenuti considerando l'iniezione di acido solforico.

Gli effetti della presenza dell'acido cloridrico sulla porosità e sulla permeabilità del campione sono visibili solo nel suo strato intermedio contenente calcite. Nella porzione iniziale di questo strato si osserva che una grande quantità di calcite si discioglie (Fig. 26(b)), con conseguente diminuzione della sua frazione volumetrica (Fig. 26(a)).

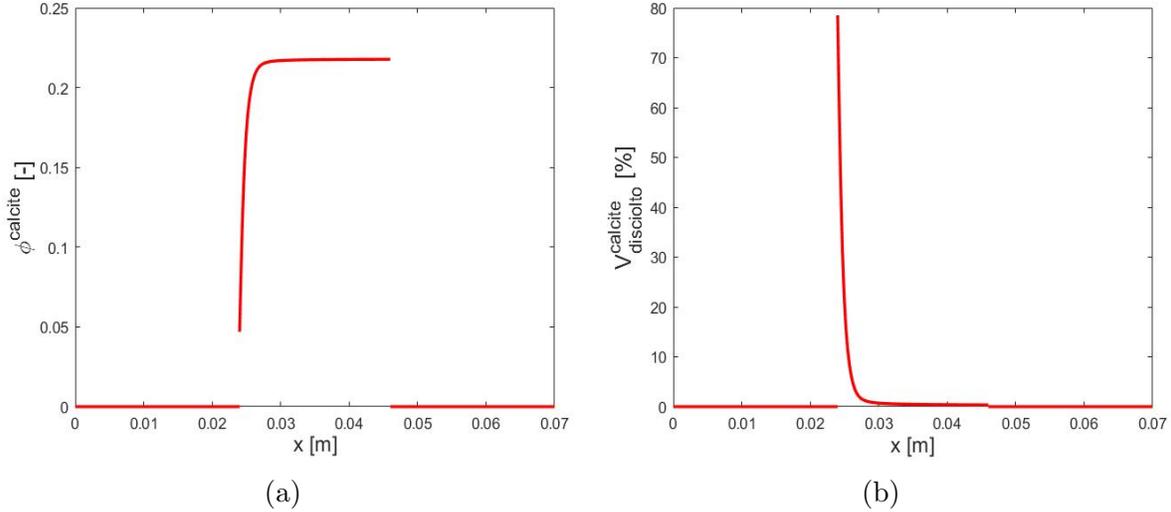


Figura 26: (a) Frazione volumetrica di calcite al tempo  $t = 400$  h. (b) Percentuale di volume di calcite disciolta al tempo  $t = 400$  h.

Siccome

$$\phi = 1 - \phi^{calcite} - \phi^{quarzo}, \quad (75)$$

in corrispondenza della zona del campione interessata dalla dissoluzione della calcite, si assiste ad un aumento della porosità, come mostra la Figura 27(a). Data la relazione di Kozeny-Carman (24), la permeabilità e la porosità seguono trend analoghi, dunque anche la permeabilità aumenta nella zona iniziale dello strato centrale del campione (Fig. 27(b)).

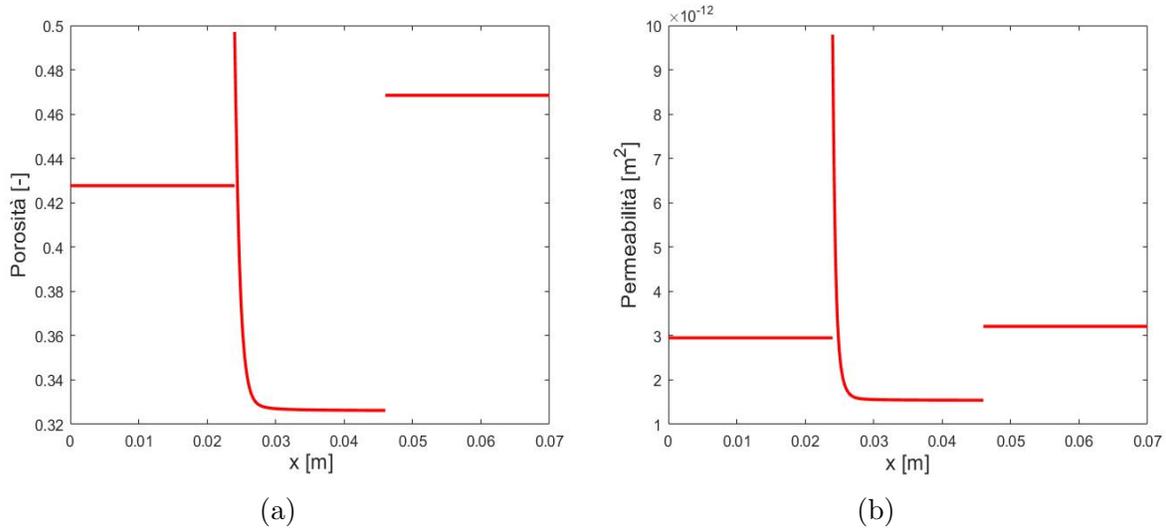


Figura 27: (a) Porosità al tempo  $t = 400$  h. (b) Permeabilità al tempo  $t = 400$  h.

Le attività  $a_{H^+}$  e  $a_{H_2CO_3}$  (mostrate in Fig. 28) hanno valori leggermente più bassi di quelli ottenuti nella simulazione di iniezione di  $H_2SO_4$  e questo si riflette in una minore dissoluzione di calcite in base a (32).

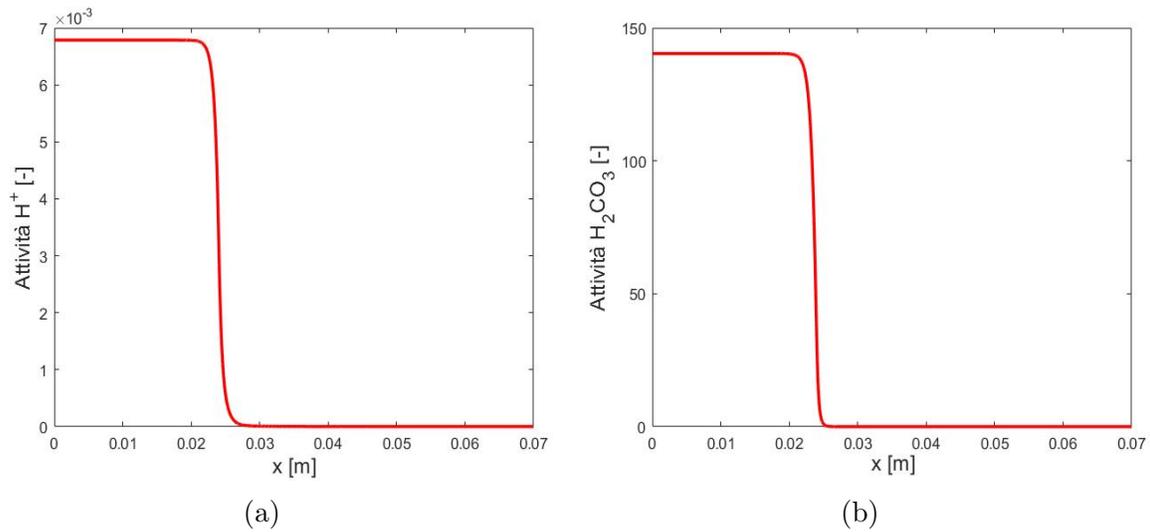


Figura 28: (a)  $a_{H^+}$  al tempo  $t = 400$  h. (b)  $a_{H_2CO_3}$  al tempo  $t = 400$  h.

La quantità di calcite che precipita in seguito alla dissoluzione non sarà molto grande, dati i valori bassi delle attività  $a_{Ca^{2+}}$  e  $a_{CO_3^{2-}}$  (Fig. 29) che definiscono la precipitazione in base a (32).

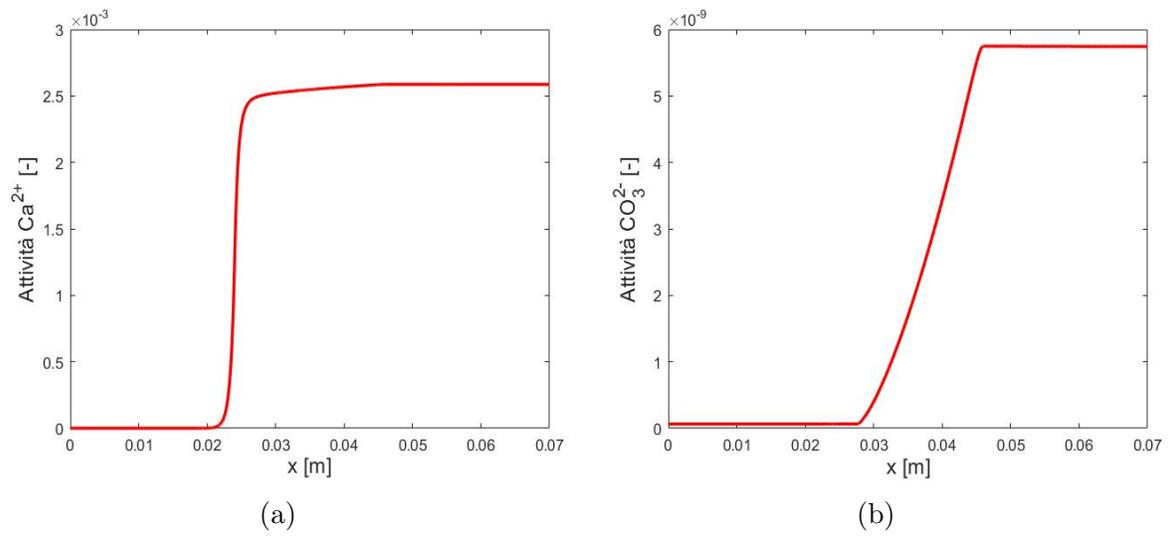


Figura 29: (a)  $a_{Ca^{2+}}$  al tempo  $t = 400$  h. (b)  $a_{CO_3^{2-}}$  al tempo  $t = 400$  h.

## 8 Simulazione dell'iniezione di CO<sub>2</sub> in un campione contenente calcite

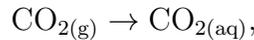
Il modello numerico implementato è stato inoltre utilizzato per simulare l'iniezione di CO<sub>2</sub> in un campione contenente calcite.

### 8.1 Descrizione del problema

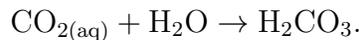
Il campione oggetto dell'esperimento è lo stesso considerato nelle simulazioni del benchmark di Lu et al. [20] (Fig. 2). Le proprietà dei tre strati del campione e i parametri del modello sono riportati nelle Tabelle 1 e 2.

L'iniezione di CO<sub>2</sub> nel campione avviene ad una portata volumetrica costante pari a  $Q = 1,67 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$  che risulta in un flusso di Darcy di  $q = 2,1695 \cdot 10^{-6} \text{ m}/\text{s}$ . Ai bordi del dominio sono applicate condizioni di Dirichlet sulla pressione  $p$ . In particolare, al bordo di ingresso si impone  $p = 1,0006 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , mentre al bordo di uscita  $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  in modo tale da generare il flusso di Darcy  $\mathbf{q}$  desiderato nel campione.

Quando l'anidride carbonica viene iniettata in un mezzo poroso saturo, la presenza dell'acqua porta alla trasformazione della CO<sub>2(g)</sub> gassosa in CO<sub>2(aq)</sub>



che reagisce con l'acqua per formare l'acido carbonico



L'acido carbonico si dissocia poi in



Di conseguenza, l'iniezione di CO<sub>2</sub> è simulata in COMSOL Multiphysics con l'imposizione di un flusso di ioni H<sup>+</sup> dato dall'equazione (29).

### 8.2 Risultati della simulazione

La concentrazione di ioni H<sup>+</sup> iniettata per simulare l'iniezione di CO<sub>2</sub> è determinata a partire dal pH, il cui valore è assunto pari a pH=2,128, per poter poi confrontare i risultati ottenuti con quelli derivanti dall'iniezione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 7,45 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}.$$

Gli effetti dell'iniezione di anidride carbonica risultano minimi rispetto a quelli ottenuti simulando l'iniezione di acido solforico e cloridrico. In particolare, la frazione volumetrica di calcite mostra una variazione quasi impercettibile solo nella parte iniziale dello strato intermedio del campione, mantenendosi invece invariata nel resto dello strato (Fig. 30(a)). Questo equivale a dire che la quantità di calcite che si discioglie è minima, come si può vedere in Figura 30(b).

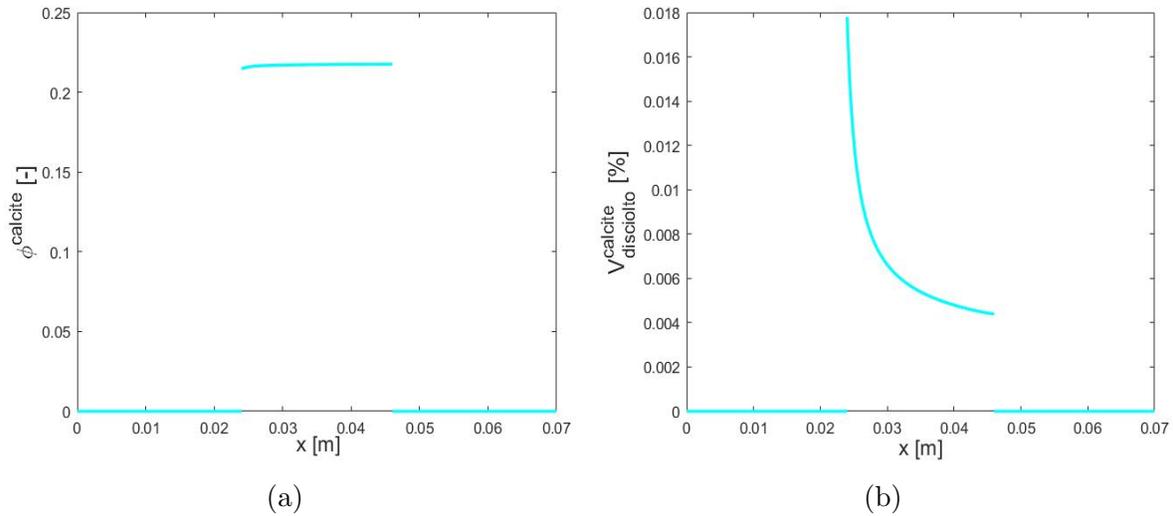


Figura 30: (a) Frazione volumetrica di calcite al tempo  $t = 400$  h. (b) Percentuale di volume di calcite disciolta al tempo  $t = 400$  h.

Poichè la dissoluzione di calcite è modesta, l'incremento di porosità (uguale ed opposta) è anch'esso modesto, e di conseguenza l'incremento di permeabilità espresso dalla relazione di Kozeny-Carman (24).

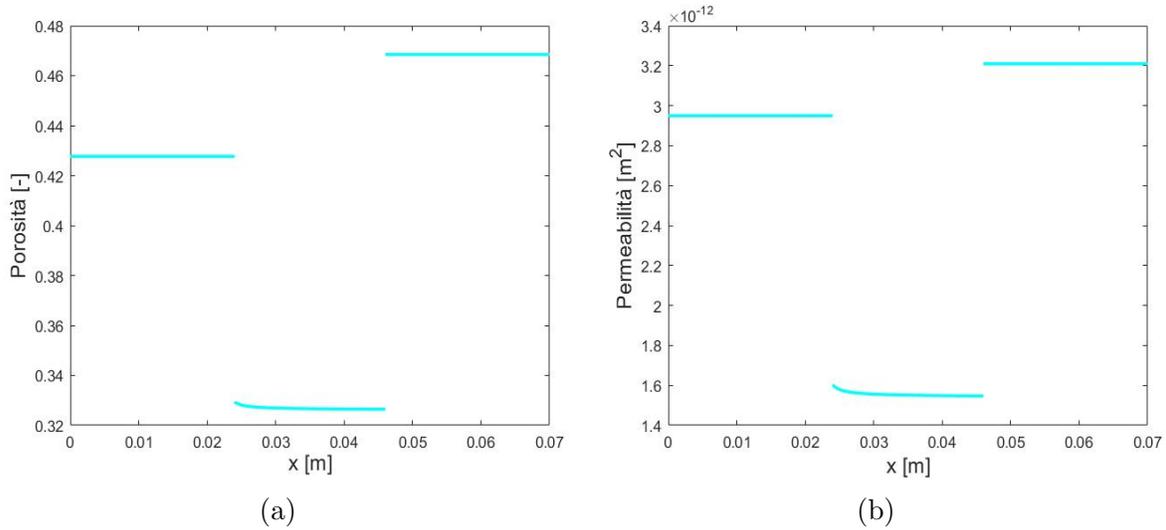


Figura 31: (a) Porosità al tempo  $t = 400$  h. (b) Permeabilità al tempo  $t = 400$  h.

La piccola percentuale di calcite disciolta comporta livelli molto bassi delle attività delle specie  $H^+$  e  $H_2CO_3$ , che sono i principali responsabili della dissoluzione della calcite secondo (32) (Fig. 32).

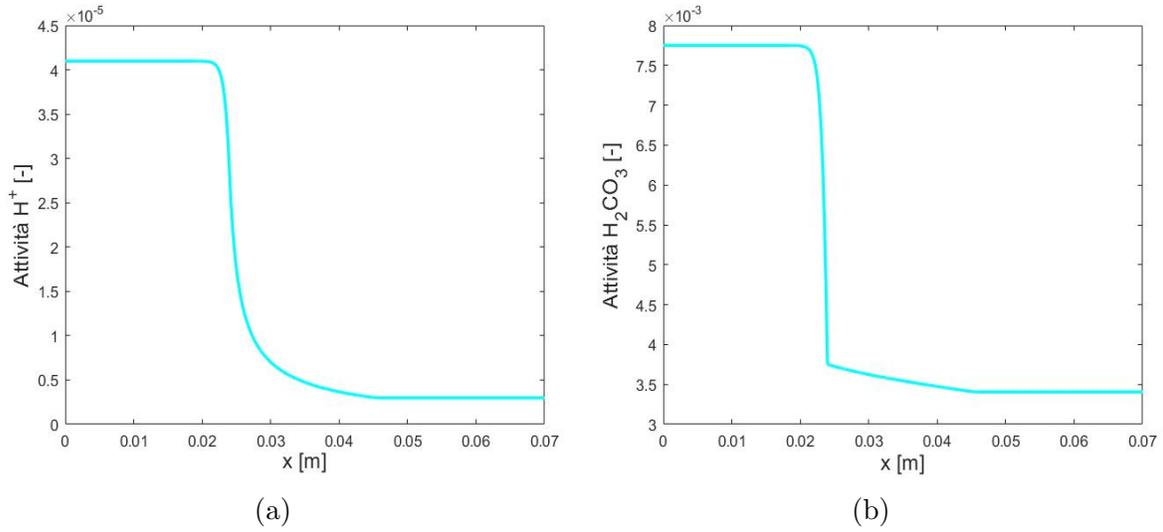


Figura 32: (a)  $a_{H^+}$  al tempo  $t = 400$  h. (b)  $a_{H_2CO_3}$  al tempo  $t = 400$  h.

La quantità di calcite che precipita in seguito a dissoluzione è determinata invece dalle attività delle specie  $Ca^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$  (Fig. 33). I valori ridotti di queste attività indicano che il fenomeno di precipitazione è altrettanto limitato.

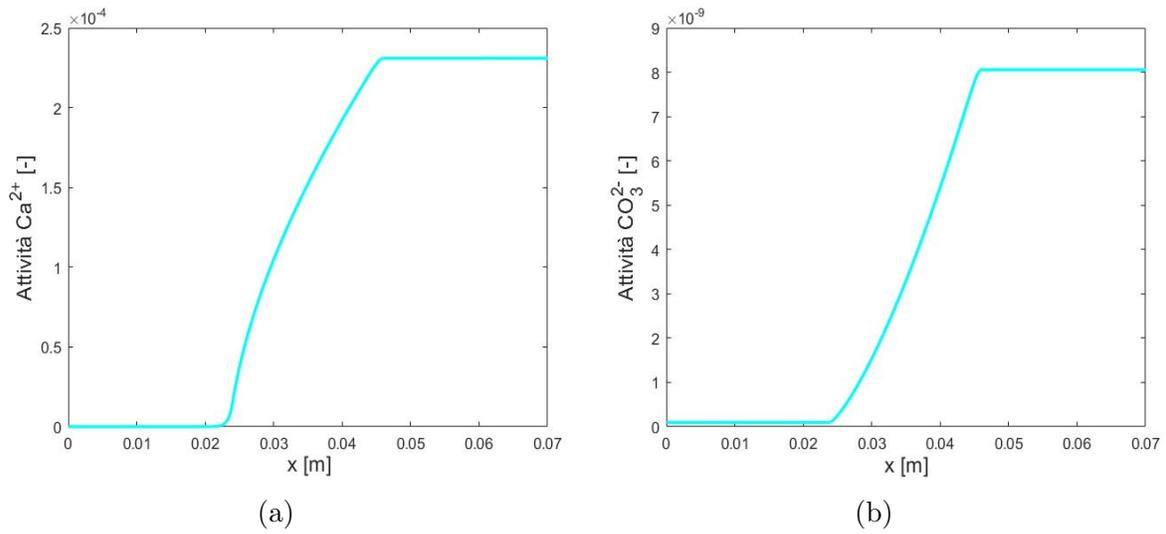


Figura 33: (a)  $a_{Ca^{2+}}$  al tempo  $t = 400$  h. (b)  $a_{CO_3^{2-}}$  al tempo  $t = 400$  h.

## 9 Confronto tra i risultati ottenuti con iniezione di $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HCl}$ e $\text{CO}_2$

Nelle simulazioni effettuate abbiamo considerato l'iniezione di una soluzione di acido cloridrico e anidride carbonica con lo stesso pH della soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  iniettata nella simulazione del benchmark di Lu per poter realizzare un confronto coerente tra gli effetti provocati dai tre diversi acidi.

Osserviamo innanzitutto che il tratto dello strato intermedio interessato da dissoluzione è decisamente maggiore nel caso dell'iniezione di acido solforico e cloridrico rispetto a quella di  $\text{CO}_2$ , così come il volume di calcite che si discioglie (Fig. 34(a),(b)).

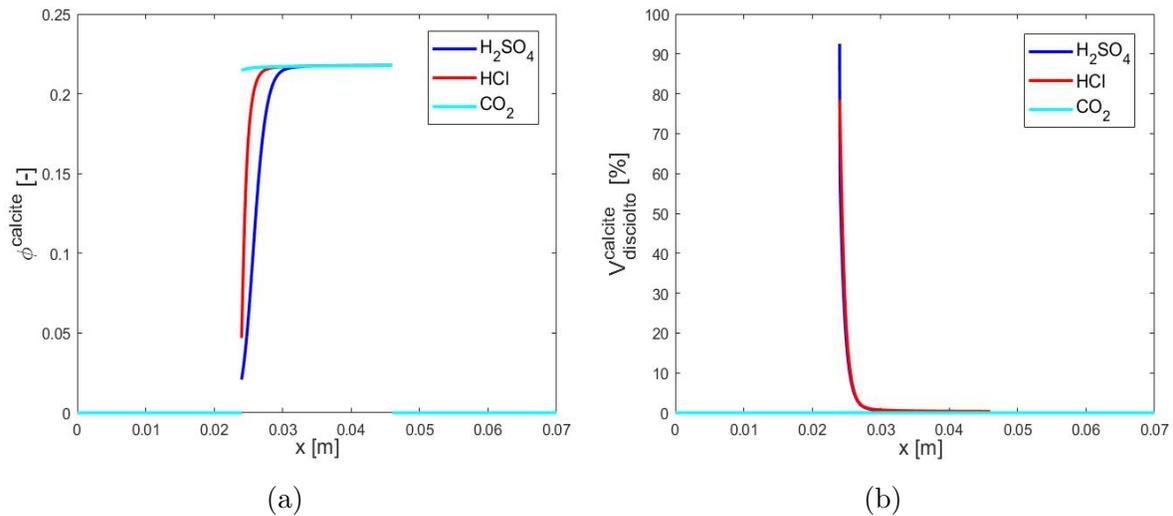


Figura 34: (a) Frazione volumetrica di calcite al tempo  $t = 400$  h nelle simulazioni di iniezione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{CO}_2$ . (b) Percentuale di volume di calcite disciolta al tempo  $t = 400$  h in seguito a iniezione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{CO}_2$ .

Questo si riflette in un più significativo aumento della porosità nel caso di iniezione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$ , rispetto all'iniezione di anidride carbonica, come si osserva in Figura 35(a). Data la relazione che lega porosità e permeabilità (24), lo stesso varrà anche per la permeabilità (Fig. 35(b)).

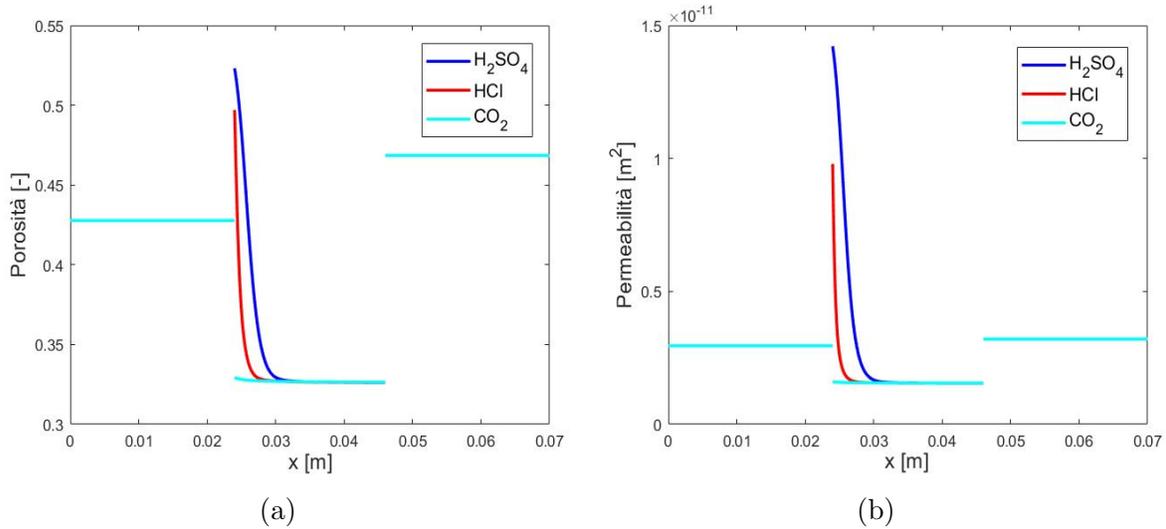


Figura 35: (a) Porosità al tempo  $t = 400$  h nelle simulazioni di iniezione di  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  e  $CO_2$ . (b) Confronto tra le permeabilità ottenute in seguito a iniezione di  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  e  $CO_2$  al tempo  $t = 400$  h.

Il valore delle attività delle specie  $H^+$  e  $H_2CO_3$  è praticamente trascurabile nel caso in cui l'acido iniettato sia quello carbonico (Fig. 36). Questo, siccome  $a_{H^+}$  e  $a_{H_2CO_3}$  definiscono la dissoluzione della calcite (32), è coerente con il fatto che la quantità di calcite che si discioglie in seguito all'iniezione di anidride carbonica è decisamente minore di quella relativa all'iniezione di  $H_2SO_4$  e  $HCl$  (Fig. 34(b)).

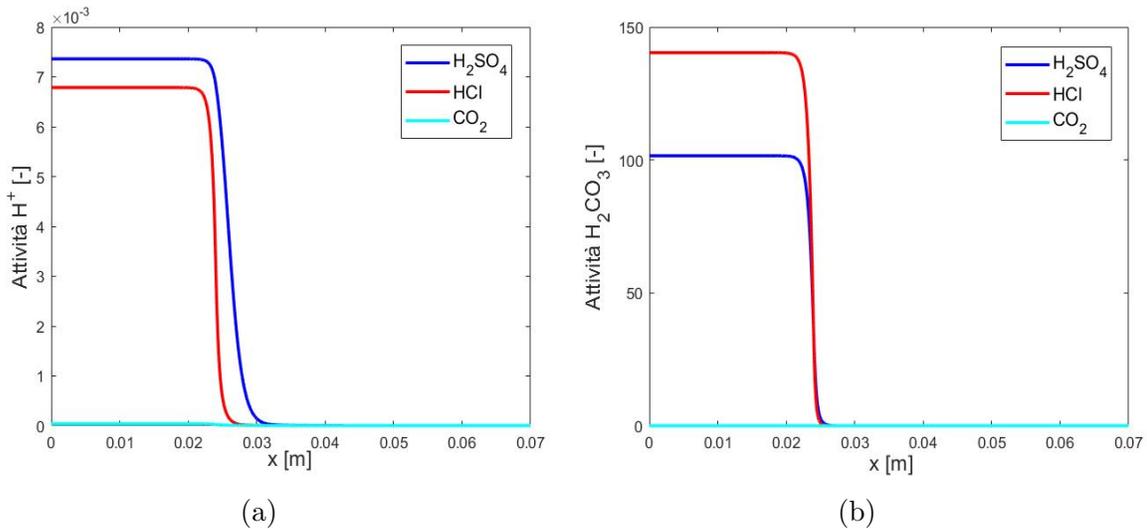


Figura 36: (a)  $a_{H^+}$  al tempo  $t = 400$  h nelle simulazioni di iniezione di  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  e  $CO_2$ . (b)  $a_{H_2CO_3}$  al tempo  $t = 400$  h nelle simulazioni di iniezione di  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  e  $CO_2$ .

Dal confronto tra i valori molto bassi delle attività delle specie  $Ca^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$  relativi alle iniezioni dei tre diversi acidi (Fig. 37), si evince che la quantità di calcite che precipita in seguito alla dissoluzione è in tutti i casi molto bassa.

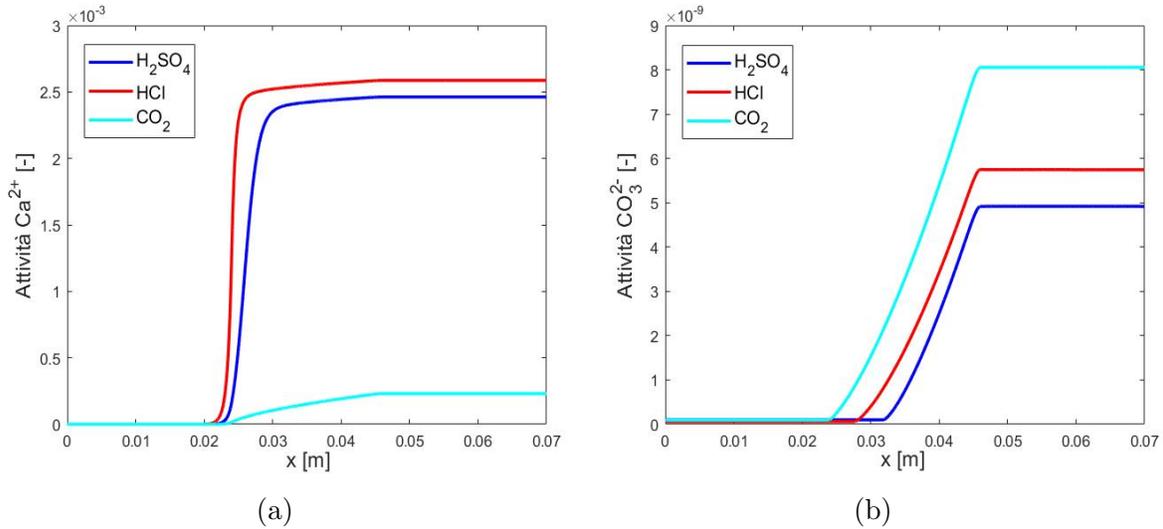


Figura 37: (a)  $a_{Ca^{2+}}$  al tempo  $t = 400$  h nelle simulazioni di iniezione di  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  e  $CO_2$ . (b)  $a_{CO_3^{2-}}$  al tempo  $t = 400$  h nelle simulazioni di iniezione di  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  e  $CO_2$ .

Avvalendosi dei risultati confrontati, è possibile affermare che l'iniezione di acido solforico e di acido cloridrico provocano effetti molto simili, mentre molto minori sono quelli conseguenti all'iniezione di anidride carbonica. Le differenze riscontrate sono attribuibili alle diverse caratteristiche degli acidi. Infatti, mentre  $H_2SO_4$  e  $HCl$  sono entrambi acidi forti, l'acido carbonico è un acido debole che si dissocia solo parzialmente in acqua. Questo si traduce nel fatto che gli acidi cloridrico e solforico sono in grado di cedere facilmente ioni  $H^+$  e dunque di abbassare il pH della soluzione. Un valore più basso di pH della soluzione corrisponde in base a (18) ad una maggiore concentrazione di ioni  $H^+$  e di conseguenza ad un valore maggiore di  $a_{H^+}$  (26). Essendo l'attività degli ioni  $H^+$  in parte responsabile della dissoluzione della calcite (32), questo spiega la maggiore quantità di calcite che si discioglie in seguito all'iniezione di acido solforico e cloridrico.

## 10 Iniezione di diversi acidi per valori diversi di pH in un campione contenente calcite ovunque

Consideriamo adesso un campione differente da quello oggetto delle simulazioni precedenti, costituito da una sola miscela di sabbia-calcite, e simuliamo l'iniezione di acido solforico, cloridrico e carbonico in esso.

### 10.1 Descrizione del problema

Il campione delle simulazioni è un reattore cilindrico di altezza 0,07 m costituito da un unico strato di miscela sabbia-calcite. Il test simula l'iniezione di una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{CO}_2$  0,05 M per una durata complessiva di 200 giorni. L'afflusso volumetrico avviene ad una portata costante pari a  $Q = 1,67 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ , risultante in un flusso di Darcy di  $\mathbf{q} = 2,1695 \cdot 10^{-6} \text{ m}/\text{s}$ . Per ottenere tale flusso di Darcy viene imposta una differenza di pressione agli estremi del campione di 60 Pa. Sul bordo di destra del campione è imposta una condizione di flusso uscente.

I parametri del modello sono gli stessi delle simulazioni descritte nelle precedenti sezioni e riportati in Tabella 1. In queste simulazioni la permeabilità del campione è assunta costante pari a  $k = 1,52 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  e viene investigato l'effetto della variazione del pH della soluzione iniettata sulla porosità e sulla frazione volumetrica di calcite del campione.

L'iniezione degli acidi è simulata su COMSOL Multiphysics tramite l'imposizione di un flusso di ioni in ingresso, dato da

$$J = c \cdot \mathbf{q},$$

dove  $c$  è la concentrazione di ioni e  $\mathbf{q}$  è il flusso di Darcy.

Essendo  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entrambi acidi forti, i risultati da loro prodotti sono simili, come già visto dal confronto tra gli effetti dell'acido solforico e di quello cloridrico sul benchmark di Lu 9. In generale, per valori crescenti di pH decresce la concentrazione di ioni  $[\text{H}^+]$  iniettati, con conseguente diminuzione della quantità di calcite che si discioglie e dunque aumento della sua frazione volumetrica.

### 10.2 Iniezione di $\text{H}_2\text{SO}_4$ a diversi pH

Analizziamo i risultati ottenuti dall'iniezione di una soluzione di acido solforico a diversi pH in un campione che contiene calcite ovunque. La concentrazione di ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  iniettata nel provino dipende dal pH della soluzione secondo le relazioni

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$
$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{[\text{H}^+]}{2},$$

data la reazione di dissociazione dell'acido solforico in acqua (27).

In particolare, i valori di pH, relative concentrazioni e flussi di ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  sono riportati in Tabella 10.

pH [-]	[H <sup>+</sup> ] [mol/l]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] [mol/l]	J <sub>[H<sup>+</sup>]</sub> [mol/m <sup>2</sup> s]	J <sub>[so<sub>4</sub><sup>2-</sup>]</sub> [mol/m <sup>2</sup> s]
2,9	1,26 · 10 <sup>-3</sup>	0,63 · 10 <sup>-3</sup>	2,73 · 10 <sup>-6</sup>	1,365 · 10 <sup>-6</sup>
3,1	7,94 · 10 <sup>-4</sup>	3,97 · 10 <sup>-4</sup>	1,723 · 10 <sup>-6</sup>	0,862 · 10 <sup>-6</sup>
3,9	1,26 · 10 <sup>-4</sup>	0,63 · 10 <sup>-4</sup>	2,73 · 10 <sup>-7</sup>	1,365 · 10 <sup>-7</sup>

Tabella 10: Valori di pH, relative concentrazioni e flussi di ioni H<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

L'iniezione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> causa la dissoluzione di gran parte della calcite presente, ma solo per un breve tratto del campione, come si osserva in Figura 38(b). In particolare, quando viene iniettata una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH= 2,9, il 100% della calcite si discioglie all'inizio del campione. A seguito di questa dissoluzione si assiste ad una diminuzione della frazione volumetrica di calcite nel primo tratto del dominio (Fig. 38(a)). Per valori crescenti di pH, il volume di calcite che va incontro a dissoluzione decresce in quanto diminuisce la forza acida della soluzione che ha una più bassa concentrazione di ioni H<sup>+</sup>.

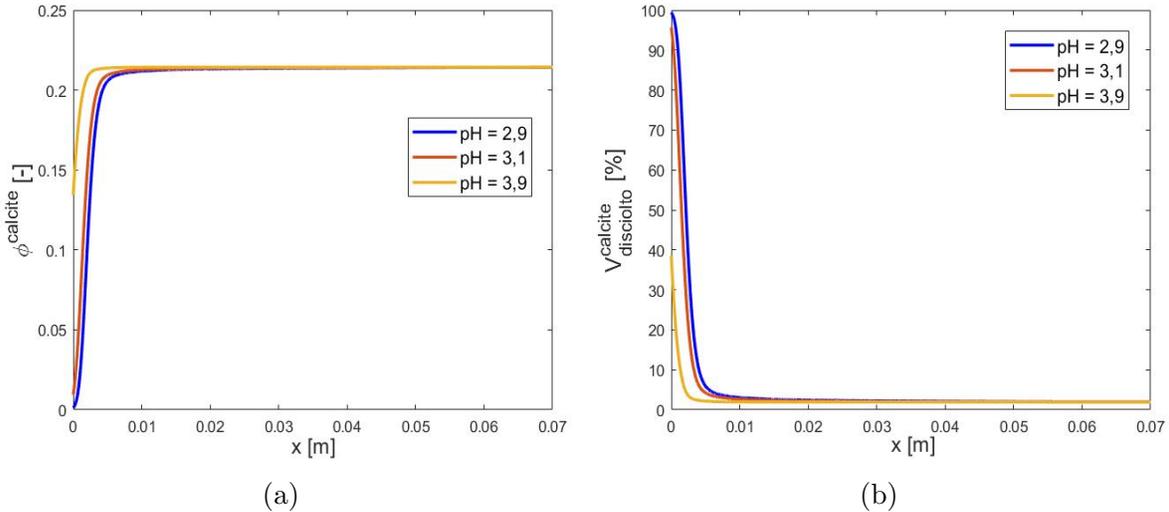


Figura 38: (a) Frazione volumetrica di calcite al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH. (b) Volume percentuale di calcite disciolto al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH.

Diretta conseguenza della variazione di  $\phi_{calcite}$  nel tratto iniziale del campione, adiacente al punto di iniezione dell'acido, è la variazione della porosità del provino. Data la definizione di porosità (75), questa va incontro ad una crescita in corrispondenza del dominio interessato dalla dissoluzione della calcite (Fig. 39). L'aumento di porosità più significativo si riscontra relativamente all'iniezione della soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH= 2,9, in quanto questa è in grado di erodere maggiormente il campione. Diminuendo il volume di calcite che si discioglie in acqua per valori crescenti di pH (Fig. 38(b)), anche la porosità diminuisce al diminuire della concentrazione di ioni H<sup>+</sup> in soluzione.

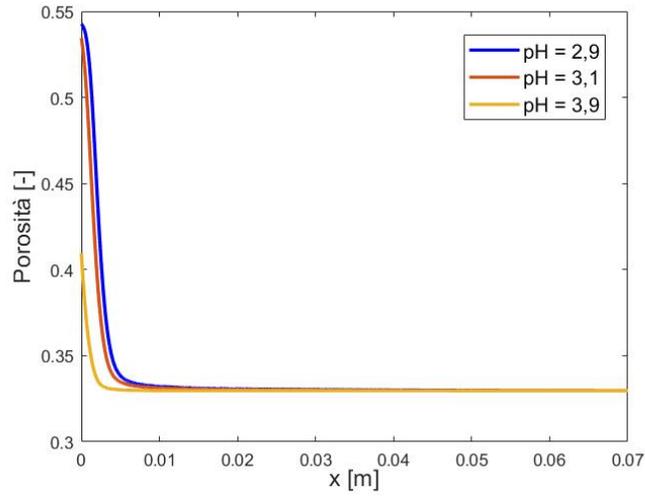


Figura 39: Porosità al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH.

L'andamento della dissoluzione della calcite (Fig. 38(b)) è associato a quello delle attività  $a_{H^+}$  e  $a_{H_2CO_3}$  che effettivamente decrescono al crescere del pH della soluzione come mostrato in Figura 40. La diminuzione dell'attività degli ioni  $H^+$  segue da quella della concentrazione di questi ultimi per valori crescenti di pH, essendo

$$a_{H^+} = \frac{c_{H^+}}{\gamma_{H^+}}.$$

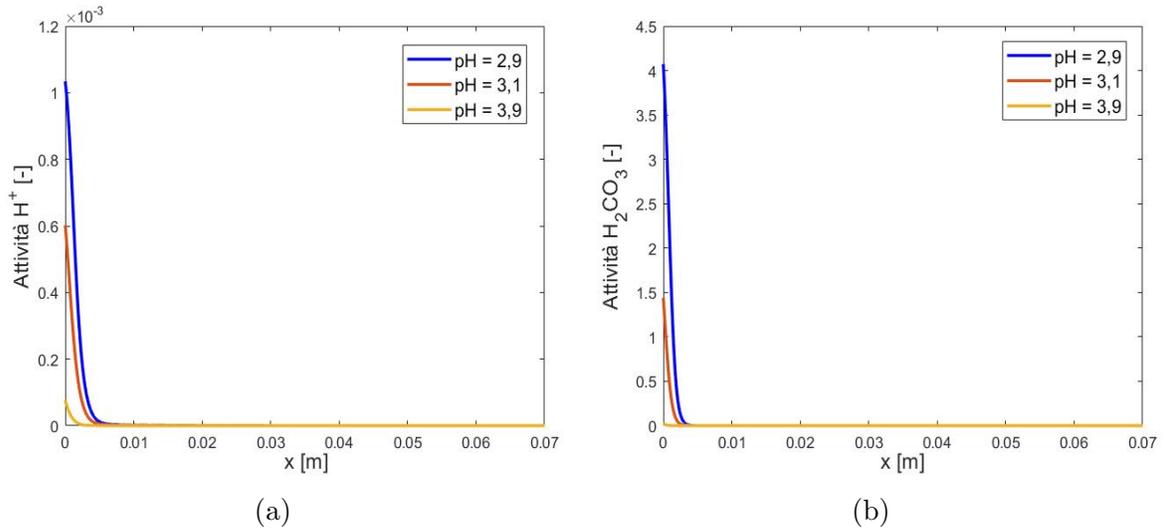


Figura 40: (a)  $a_{H^+}$  al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH. (b)  $a_{H_2CO_3}$  al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH.

### 10.3 Iniezione di HCl a diversi pH

Considerando lo stesso campione delle simulazioni precedenti studiamo adesso l'effetto dell'iniezione di soluzioni di acido cloridrico a diversi pH. In particolare, analizziamo i risultati relativi ai valori di pH riportati in Tabella 11.

pH [-]	$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]$ [mol/l]	$\mathbf{J}_{[\text{H}^+]} = \mathbf{J}_{[\text{Cl}^-]}$ [mol/m <sup>2</sup> s]
2,9	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$
3,1	$7,94 \cdot 10^{-4}$	$1,723 \cdot 10^{-6}$
3,9	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$2,73 \cdot 10^{-7}$

Tabella 11: Valori di pH, relative concentrazioni e flussi di ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$ .

I risultati ottenuti nell'ambito di queste simulazioni, mostrano nuovamente la dissoluzione della calcite nel primo tratto del campione (Fig. 41(b)), con conseguente diminuzione della frazione volumetrica  $\phi^{\text{calcite}}$  (Fig. 41) e aumento della porosità (Fig. 42). Così come per l'acido solforico, anche in questo caso per valori crescenti di pH diminuisce l'entità del fenomeno di dissoluzione, governato dalle attività  $a_{\text{H}^+}$  e  $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  che infatti diminuiscono all'aumentare del pH (Fig. 43).

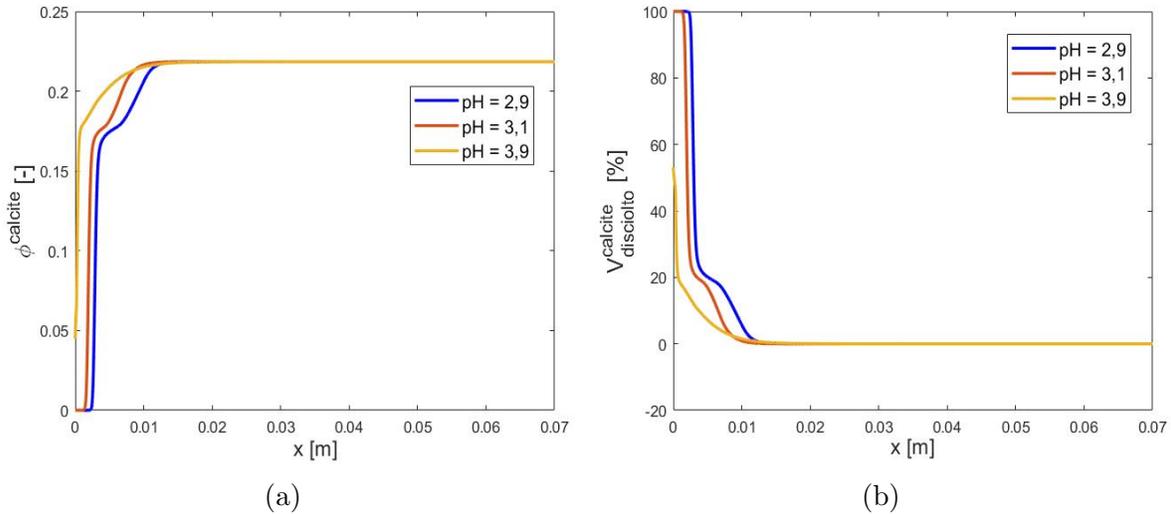


Figura 41: (a) Frazione volumetrica di calcite al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH. (b) Volume percentuale di calcite disciolto al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH.

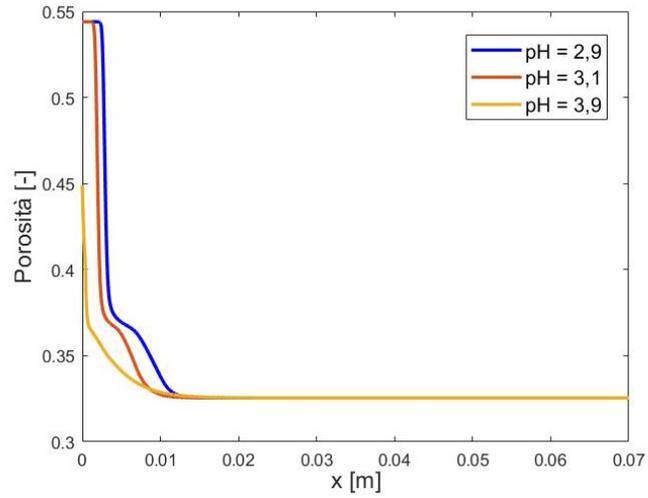


Figura 42: Porosità al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH.

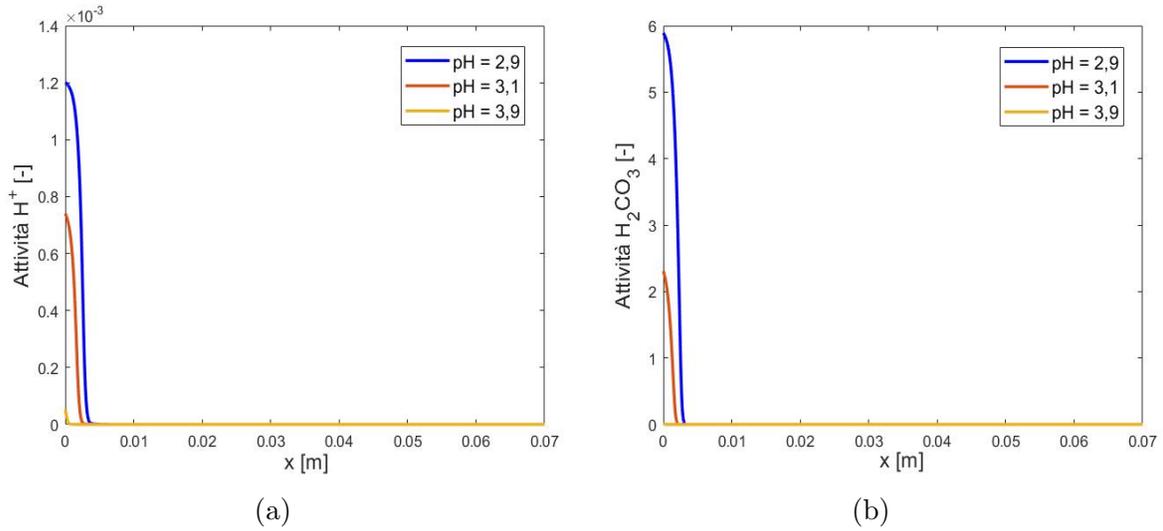


Figura 43: (a)  $a_{H^+}$  al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH. (b)  $a_{H_2CO_3}$  al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH.

## 10.4 Iniezione di CO<sub>2</sub> a diversi pH

Analizziamo ora i risultati relativi all'iniezione di CO<sub>2</sub> a diversi valori di pH, in particolare quelli riportati in Tabella 12.

pH [-]	[H <sup>+</sup> ] [mol/l]	J <sub>[H<sup>+</sup>]</sub> [mol/m <sup>2</sup> s]
2,9	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$
3,1	$7,94 \cdot 10^{-4}$	$1,723 \cdot 10^{-6}$
3,9	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$2,73 \cdot 10^{-7}$

Tabella 12: Valori di pH, relative concentrazioni e flussi di ioni H<sup>+</sup>.

Gli effetti dell'iniezione di CO<sub>2</sub> sono simili a quelli ottenuti con l'iniezione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HCl allo stesso pH, ma risultano molto meno marcati poiché l'acido carbonico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) è meno forte rispetto all'acido solforico e all'acido cloridrico.

I risultati ottenuti mostrano la crescita della quantità di calcite che si discioglie al diminuire del pH della soluzione iniettata (Fig. 44(b)), con conseguente decrescita della frazione volumetrica  $\phi^{calcite}$  (Fig. 41). Segue direttamente un aumento della porosità (Fig. 45).

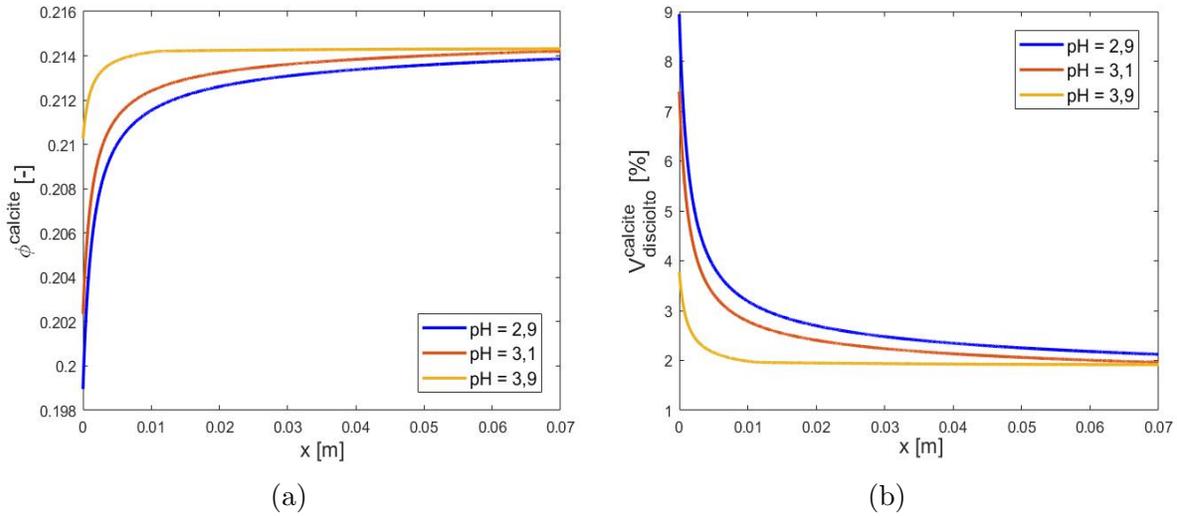


Figura 44: (a) Frazione volumetrica di calcite al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH. (b) Volume percentuale di calcite disciolto al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH.

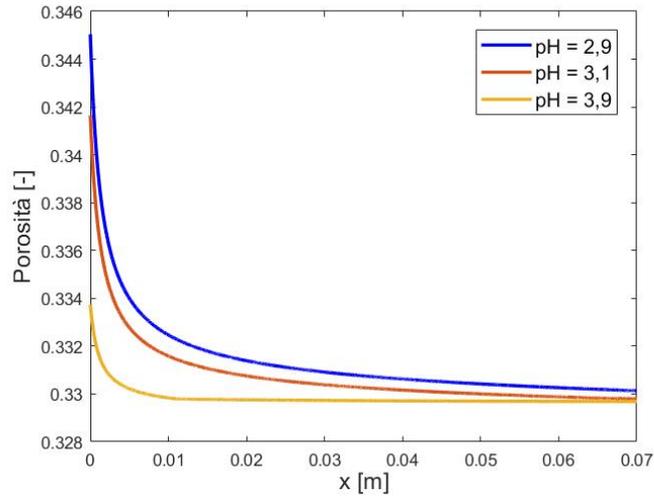


Figura 45: Porosità al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH.

Per valori crescenti di pH diminuiscono i valori delle attività  $a_{H^+}$  e  $a_{H_2CO_3}$ , determinando la diminuzione della portata del fenomeno di dissoluzione (Fig. 46).

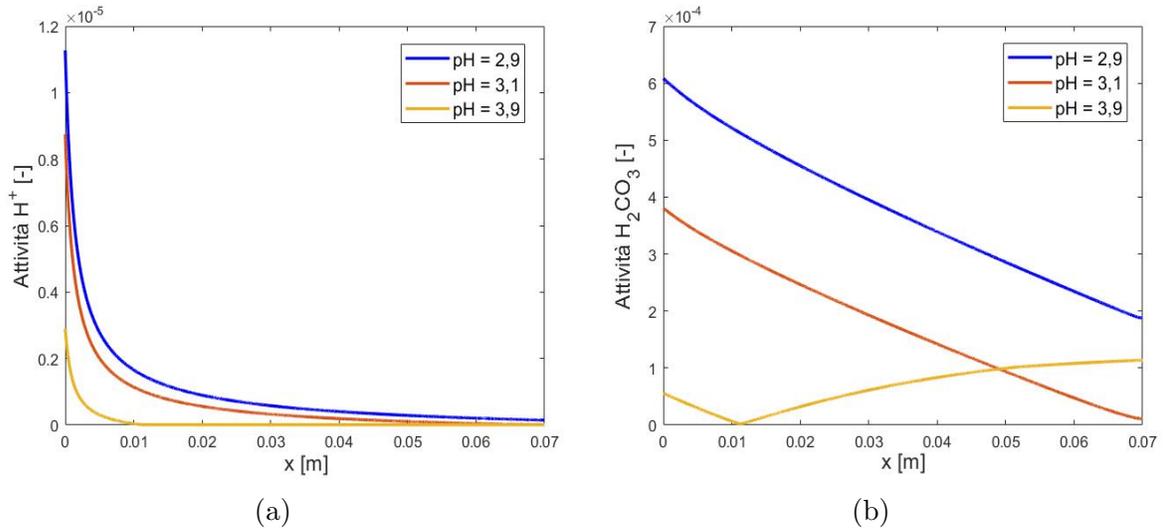


Figura 46: (a)  $a_{H^+}$  al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH. (b)  $a_{H_2CO_3}$  al tempo  $t = 200$  giorni per diversi valori di pH.

Riassumendo, i risultati che derivano dalle simulazioni in cui l'acido iniettato è quello cloridrico sono molto simili ai risultati ottenuti dall'iniezione di acido solforico in quanto, come già osservato nella sezione 9, sono entrambi acidi forti. Questo significa che  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$  dissociano in soluzione acquosa liberando ioni  $\text{H}^+$ , responsabili della dissoluzione della calcite e del conseguente aumento di porosità del mezzo poroso considerato. Gli effetti prodotti dall'iniezione di anidride carbonica nel campione sono invece di entità molto minore. La  $\text{CO}_2$  ha infatti una forza acida molto più piccola rispetto a quella dell'acido solforico e dell'acido cloridrico. Essendo un acido debole, l'acido carbonico non si dissocia completamente in acqua, e il suo grado di dissociazione è influenzato dal pH della soluzione.

Come abbiamo visto, l'aumento del pH corrisponde ad una diminuzione della quantità di calcite che va incontro a dissoluzione e questo proprio per il fatto che valori crescenti di pH corrispondono a concentrazioni decrescenti di ioni  $\text{H}^+$  secondo l'equazione (10.2).

# 11 Accoppiamento idromeccanico

Finora abbiamo trattato il problema del trasporto reattivo che si può modellare come un problema di accoppiamento chimico-idraulico in quanto risulta nella variazione di porosità e permeabilità a seguito del flusso e delle reazioni chimiche omogenee ed eterogenee che avvengono all'interno del mezzo poroso. Con l'obiettivo della modellazione di un problema di accoppiamento chimico-idraulico-meccanico, viene adesso analizzato e simulato un problema di accoppiamento idromeccanico, in particolare quello della consolidazione monodimensionale di Terzaghi. Questo ci permetterà di giungere in seguito alla formulazione di un modello numerico in grado di risolvere un problema di trasporto reattivo con l'aggiunta della parte meccanica.

In generale, il problema di accoppiamento idromeccanico riguarda lo studio delle interazioni tra il flusso di fluidi e il comportamento meccanico dei materiali in cui questi fluiscono. È un tema rilevante in molte applicazioni ingegneristiche, geologiche e ambientali, soprattutto in ambiti in cui il flusso dei fluidi può deformare il mezzo solido e, viceversa, la deformazione del solido può alterare il comportamento del fluido. Alcune di queste applicazioni pratiche sono: fratturazione idraulica, stabilità di dighe e bacini, subsidenza e cedimenti del terreno.

Descriviamo adesso nel dettaglio la teoria della consolidazione monodimensionale sviluppata da Terzaghi nel 1923.

## 11.1 Teoria della consolidazione monodimensionale di Terzaghi

Per consolidazione si intende la progressiva deformazione di un terreno prodotta da fenomeni idrodinamici connessi alla dissipazione delle sovrappressioni interstiziali  $u$ , indotte da un incremento della tensione totale  $\sigma$ , dovuta a carichi esterni  $q$ . Poiché questo fenomeno dipende dalla resistenza al moto della fase fluida nei terreni, ha senso pratico parlare di consolidazione solo in riferimento a terreni con conducibilità idraulica bassa. Il fenomeno della consolidazione avviene in diverse fasi: applicazione del carico, drenaggio e consolidazione. All'applicazione del carico, l'incremento di pressione è interamente sopportato dall'acqua presente nei pori, poiché il fluido è incomprimibile rispetto alla struttura solida. Questo provoca un incremento della pressione interstiziale che porta l'acqua a fuoriuscire attraverso i percorsi di drenaggio, in quanto questa tende a muoversi dalle zone a pressione maggiore verso quelle a pressione minore. Di conseguenza, la pressione interstiziale diminuisce e il carico viene trasferito allo scheletro solido. A causa della graduale fuoriuscita dell'acqua il volume di terreno subisce una diminuzione e si compatta fino a quando tutta l'acqua in eccesso non viene espulsa e la pressione interstiziale torna ad essere nulla. A questo punto il processo di consolidazione termina e il volume del campione di terreno considerato è ora ridotto rispetto a quello iniziale.

Si pone dunque il problema di costruire un modello che sia in grado di descrivere questo fenomeno transitorio che vede accoppiati il flusso dell'acqua e la deformazione dello scheletro solido (problema di accoppiamento idraulico-meccanico). Il modello matematico che descrive questo fenomeno è indicato come teoria della consolidazione. La teoria della consolidazione monodimensionale trova la sua prima formulazione nei lavori di Terzaghi (1923) [27] ed è basata sulle seguenti assunzioni:

- mezzo poroso saturo
- fluido incomprimibile
- granuli solidi incomprimibili (*i.e.* granuli con rigidità elevata)
- deformazioni infinitesime
- flusso del fluido e spostamenti del terreno solo in direzione verticale
- comportamento elastico lineare dello scheletro solido (Appendice A):

$$\delta\epsilon = m_v \delta\sigma', \quad (76)$$

con il coefficiente di compressibilità  $m_v$  assunto costante nell'intervallo tensionale di interesse

- conducibilità idraulica assunta costante nell'ambito dello stesso intervallo tensionale
- carico applicato in maniera istantanea e costante.

Con le suddette ipotesi si considerino le equazioni di conservazione della massa per la fase solida e per quella liquida

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}[\rho_s(1-\phi)] + \frac{\partial}{\partial x}[(1-\phi)\rho_s\nu^s] &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t}(\phi\rho_l) + \frac{\partial}{\partial x}(\phi\rho_l\nu^l) &= 0, \end{aligned} \quad (77)$$

dove  $\phi$  è la porosità dell'elemento di volume,  $\nu^l$  e  $\nu^s$  rispettivamente la velocità del fluido e della fase solida e  $\rho_l$  e  $\rho_s$  rappresentano la densità dei granuli del terreno e del fluido rispettivamente.

Le quantità  $\rho_s$  e  $\rho_l$  sono costanti per l'ipotesi di incomprimibilità dell'acqua e delle particelle solide e possono dunque essere eliminate dalle equazioni di conservazione della massa (77). L'equazione di continuità del mezzo bifase (*i.e.* sistema composto da due fasi distinte che coesistono nello stesso volume) si ottiene sommando le equazioni (77) membro a membro

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}[(1-\phi)\nu^s] + \frac{\partial}{\partial z}(\phi\nu^l) + \frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t}(1-\phi) &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial\nu^s}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z}(\phi\nu^l - \phi\nu^s) &= -\frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{\partial\phi}{\partial t} = 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial\nu^s}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z}[\phi(\nu^l - \nu^s)] &= 0. \end{aligned} \quad (78)$$

Tenendo conto del moto relativo tra fluido e fase solida, la legge di Darcy assume la forma

$$\phi(\nu^l - \nu^s) = -k \frac{\partial h}{\partial x} \quad (79)$$

e se si esprime la quota piezometrica nel modo seguente

$$h = x + \frac{u^{st}}{\gamma_l} + \frac{u}{\gamma_l} \quad (80)$$

dove  $u^{st}$  indica il valore iniziale stazionario della pressione dell'acqua e  $u$  la sovrappressione interstiziale, si ottiene l'equazione

$$\frac{\partial}{\partial x}[\phi(\nu^l - \nu^s)] = -k \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = -k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (81)$$

Sostituendo (81) in (78), si ha la seguente equazione di continuità

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\gamma_w}{k} \frac{\partial \nu^s}{\partial x} = 0. \quad (82)$$

La quantità  $\partial \nu^s / \partial x$  può essere espressa in termini di velocità di deformazione

$$\frac{\partial \nu^s}{\partial x} = -\frac{\partial \epsilon}{\partial t} \quad (83)$$

e introducendo il legame costitutivo della fase solida

$$\delta \epsilon = m_v \delta \sigma' \quad (84)$$

si ottiene

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\gamma_l}{k} m_v \frac{\partial \sigma'}{\partial t} = 0. \quad (85)$$

Per le assunzioni fatte, le tensioni totali agenti sull'elemento di volume dopo l'applicazione del carico rimangono costanti nel tempo

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0 \quad \forall x \quad (86)$$

per cui, richiamando la definizione di tensione efficace ( $\sigma' = \sigma - u$ ), dovrà risultare

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial \sigma'}{\partial t} \quad (87)$$

e sostituendo quest'ultima relazione nella (85) si ottiene l'equazione della consolidazione

$$\frac{\partial u}{\partial t} = c_v \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (88)$$

dove il coefficiente

$$c_v = \frac{k}{m_v g \rho_l} = \frac{k E_{ed}}{\rho_l g} = \frac{k E_{ed}}{\gamma_l} \quad (89)$$

che combina i parametri del mezzo poroso e del fluido, è definito coefficiente di consolidazione. Nell'espressione del coefficiente di consolidazione  $c_v$ ,  $E_{ed}$  indica il modulo di rigidità edometrica che descrive la rigidità di un terreno in condizioni di deformazione unidimensionale. In particolare, il modulo edometrico è definito come il rapporto tra l'incremento di tensione verticale applicato al terreno e la deformazione che ne risulta

$$E_{ed} = \frac{\delta \sigma}{\delta \epsilon}.$$

Per ricavare la soluzione dell'equazione di consolidazione (88), si consideri il seguente problema ai valori iniziali e al contorno di Cauchy-Dirichlet

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= c_v \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} & 0 < x < 2H, \quad t > 0 \\ u(0, t) &= u(2H, t) = 0 & t > 0 \\ u(x, 0) &= f(x) & 0 \leq x \leq 2H, \quad t = 0.\end{aligned}\tag{90}$$

Nel problema così formulato, le condizioni al contorno si riferiscono ad uno strato avente spessore complessivo di  $2H$  con entrambe le frontiere drenanti (*i.e.* che permettono al fluido contenuto nei pori di fuoriuscire liberamente). Queste condizioni corrispondono ad un valore nullo della sovrappressione interstiziale  $u$  al bordo, in ogni istante temporale  $t > 0$ .

L'applicazione del carico avviene in presenza di un vincolo cinematico rappresentato dall'assenza di deformazione volumetrica

$$\delta \epsilon_v = \delta \epsilon = m_v (\delta \sigma - \delta u) = 0.\tag{91}$$

Il valore della sovrappressione interstiziale iniziale sarà dunque dato da

$$\delta u(x, 0) = \delta \sigma(x, 0)$$

ossia l'incremento della pressione interstiziale risulterà in ogni punto pari all'incremento della tensione verticale applicata. Nel caso in esame, l'incremento di tensione assume lo stesso valore a tutte le profondità, per cui anche la distribuzione iniziale della sovrappressione interstiziale risulterà costante con la profondità

$$u(x, 0) = cost = u_0.\tag{92}$$

Con le condizioni al contorno e iniziale sopra specificate si ricava la soluzione

$$u = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2u_0}{M} \sin\left(\frac{Mz}{H}\right) \exp(-M^2 T_v)\tag{93}$$

dove  $T_v = c_v t / H^2$  rappresenta la variabile tempo adimensionalizzata, mentre  $M$  è una quantità legata all'indice di sommatoria,  $M = (2n + 1)\pi/2$ .

Si osservi che per  $x = H$  si ha

$$u = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2u_0}{M} \sin(M) \exp(-M^2 T_v)$$

da cui  $\partial u / \partial x = 0$ . Inoltre, la velocità di filtrazione

$$v = -\frac{k}{\gamma_l} \frac{\partial u}{\partial x}$$

risulta essere positiva (diretta verso l'alto) nella metà superiore del terreno e negativa (diretta verso il basso) nella metà inferiore. Dunque la linea di mezzeria dello strato agisce come una superficie impermeabile e la lunghezza  $H$  assume il significato di una lunghezza caratteristica del processo di consolidazione, che viene definita percorso di

drenaggio.

Per illustrare la rilevanza del processo di consolidazione e per descrivere il decorso dei cedimenti nel tempo, è utile introdurre le seguenti definizioni.

Si definisce grado di consolidazione il rapporto, in un determinato punto, tra la sovrappressione dissipata e il suo valore iniziale

$$U_s := 1 - \frac{u}{u_0}. \quad (94)$$

Si definisce grado di consolidazione medio il rapporto tra il cedimento al generico istante di tempo e il cedimento finale

$$\bar{U} := \frac{w(t)}{w_c}. \quad (95)$$

Il grado di consolidazione  $U_s$  è una variabile locale (è definito punto per punto), mentre il grado di consolidazione medio  $U$  è una variabile che rappresenta un comportamento globale ed è quella di maggiore interesse ai fini del calcolo del decorso dei cedimenti nel tempo. Se si è in grado di calcolare  $\bar{U}$  al generico istante di tempo, noto il valore del cedimento finale  $w_c$  è possibile determinare il cedimento al tempo  $t$  dalla relazione  $w(t) = \bar{U}w_c$ , che deriva dall'equazione (95).

Osservando che nell'ambito delle ipotesi introdotte valgono le relazioni seguenti

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma'}{\partial t} &= -\frac{\partial u}{\partial t} \\ \delta \epsilon &= m_v(-\delta u) \end{aligned}$$

il grado di consolidazione medio, espresso in termini di cedimenti, risulta pari al valore dello stesso parametro espresso in termini di sovrappressione interstiziale, ossia

$$\bar{U} = \frac{\int_0^{2H} [u_0 - u(t)] dx}{\int_0^{2H} u_0 dx} \quad (96)$$

e in particolare nel caso di un'isocrona (*i.e.* curva che descrive la distribuzione spaziale della sovrappressione interstiziale a un prefissato istante di tempo) iniziale rettangolare si avrà

$$\bar{U} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{M^2} \exp(-M^2 T_v). \quad (97)$$

In teoria il processo di consolidazione si smorza per  $t \rightarrow \infty$ . Tuttavia, il processo può considerarsi ultimato quando la variabile tempo adimensionale  $T_v = c_v t / H^2 \approx 2$  e questo risultato consente di evidenziare in modo immediato l'influenza dei fattori in gioco.

## 11.2 Simulazione numerica di un problema di consolidazione monodimensionale

Il modello della consolidazione monodimensionale descritto è stato implementato in COMSOL Multiphysics per simulare un esempio specifico di consolidazione monodimensionale, formulato nello stesso modo del problema (90).

### 11.2.1 Descrizione del problema

Si consideri, in particolare, un campione di altezza complessiva  $h = 1$  m, pari al doppio del percorso di drenaggio. Ad uno dei due estremi dello strato è applicato un carico esterno di intensità 100 kPa, mentre l'altro estremo è vincolato. Le frontiere del campione oggetto di consolidazione sono entrambe drenanti.

I parametri utilizzati nel modello numerico sono elencati in Tabella 13.

Parametro	Simbolo	Valore
Conducibilità idraulica	$K$	$1 \cdot 10^{-6} m/s$
Modulo edometrico	$E_{ed}$	$10 \cdot 10^3 Pa$
Viscosità dinamica	$\mu$	$10^{-3} Pa \cdot s$
Densità del fluido	$\rho^l$	$10^3 Kg/m^3$

Tabella 13: Parametri del modello.

La distribuzione iniziale delle pressioni totali è idrostatica data dalla legge

$$p_{in} = 5[kPa] + 10[kN/m^3] \cdot (1 - x).$$

Agli estremi del campione viene imposta una diminuzione della pressione totale della stessa quantità (4 kPa) sia all'estremo superiore che a quello inferiore.

Nel modello numerico, vengono annullate le deformazioni iniziali dovute alla distribuzione idrostatica di pressione e al carico esterno in modo tale da osservare le deformazioni e gli spostamenti dati dalla sola variazione di pressione interstiziale.

La durata complessiva della simulazione è di 800 s.

Per ottenere una validazione del modello numerico sviluppato per risolvere questo problema di accoppiamento idro-meccanico e poterlo poi utilizzare nel contesto del trasporto reattivo, analizziamo di seguito i risultati ottenuti, comparandoli in particolare con quelli presenti in letteratura.

### 11.2.2 Risultati della simulazione

Nel corso della simulazione, la pressione evolve dalla condizione idrostatica iniziale ad una diversa distribuzione idrostatica data l'uguale differenza di pressione ai bordi del campione. Più interessante, è osservare l'andamento della curva relativa alla sovrappressione interstiziale, la cui distribuzione rispetto alla profondità è data in Figura

47. Siccome è nota la soluzione esatta dell'equazione della consolidazione in termini di sovrappressione interstiziale (93), è stato realizzato il grafico della curva teorica della sovrappressione rispetto al dominio per poter confrontare i risultati ottenuti con il software COMSOL Multiphysics con quelli esatti (Fig 48).

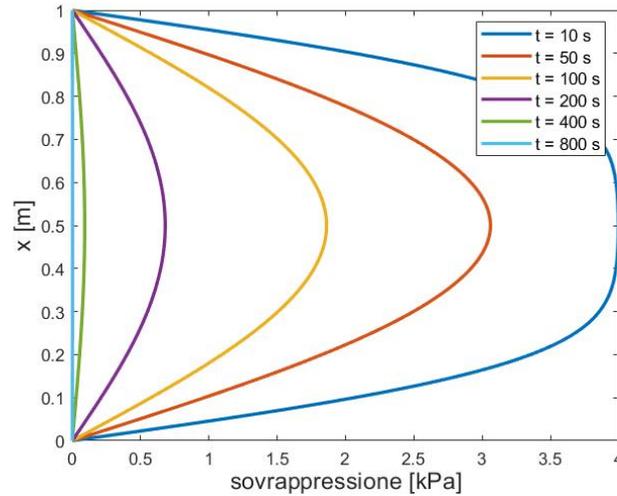


Figura 47: Distribuzione della sovrappressione interstiziale rispetto al dominio considerato.

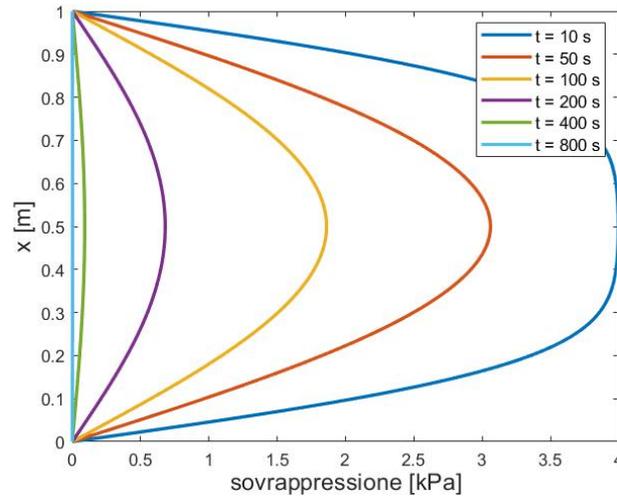


Figura 48: Distribuzione esatta della sovrappressione interstiziale rispetto al dominio considerato.

Osservando i grafici in Figura 47 e 48, è evidente che il modello numerico riproduce fedelmente i risultati teorici della consolidazione monodimensionale di Terzaghi.

Un altro confronto che permette di validare il modello numerico implementato è quello relativo al grado di consolidazione medio (Fig. 49), che corrisponde effettivamente a quanto presente in letteratura.

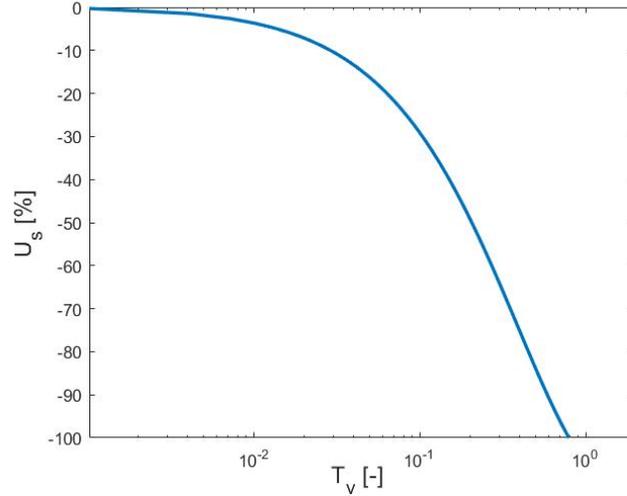


Figura 49: Grado di consolidazione medio rispetto alla variabile tempo adimensionalizzata  $T_v$ .

Nel problema simulato, la conducibilità idraulica e il modulo edometrico sono rispettivamente pari a

$$K = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}, \quad E_{ed} = 10 \text{ MPa}.$$

Utilizzando questi parametri è possibile determinare il valore del coefficiente di consolidazione

$$c_v = \frac{KE_{ed}}{\gamma_w} = \frac{KE_{ed}}{\rho_w g} = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s},$$

e di conseguenza calcolare in modo approssimato l'istante di tempo a partire dal quale il processo di consolidazione possa considerarsi concluso. Infatti, data l'espressione per il calcolo della variabile tempo adimensionalizzata ( $T_v = \frac{c_v t}{H^2}$  e noto che il processo di consolidazione può considerarsi ultimato quando  $T_v \approx 2$ , si ottiene

$$t = \frac{T_v H^2}{c_v} \approx 490 \text{ s}.$$

Questo si traduce nel fatto che dopo un tempo di circa 490 s dall'inizio del processo di consolidazione, non avvengono più significativi cambiamenti nel campione oggetto di analisi.

I risultati di questa simulazione permettono di affermare che il modello numerico implementato in COMSOL Multiphysics per risolvere il semplice problema di consolidazione monodimensionale sopra descritto è affidabile rispetto ai risultati teorici presenti in letteratura.

Data la validazione di entrambi i modelli numerici finora implementati (trasporto reattivo e consolidazione), è possibile utilizzarli come punto di partenza per sviluppare un modello complessivo in grado di tener conto degli aspetti idraulici, chimici e meccanici.

### 11.3 Ulteriori validazioni del modello

A ulteriore conferma dell'affidabilità del modello numerico implementato per risolvere il problema della consolidazione monodimensionale, sono state effettuate simulazioni sul medesimo sistema considerato nella sezione precedente, variando però le condizioni al contorno. L'attenzione è rivolta in particolare all'andamento delle isocrone della sovrappressione interstiziale, poiché disponibile in letteratura e quindi confrontabile con i risultati ottenuti.

#### 11.3.1 Variazione di pressione ad un solo estremo del campione

Si consideri il problema descritto nella sezione 11.2.1, con la sola differenza che all'estremo inferiore del campione la pressione non varia. In questo caso le isocrone della pressione neutra in eccesso ottenute con il modello numerico hanno l'andamento mostrato in Figura 50.

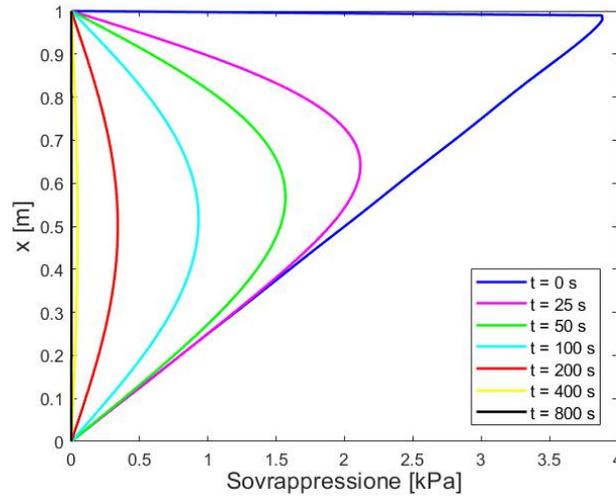


Figura 50: Distribuzioni della sovrappressione interstiziale rispetto al dominio considerato ottenute con il modello numerico.

La distribuzione delle sovrappressioni interstiziali corrisponde alla soluzione analitica (Fig. 51), data da [27]

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} -\frac{2}{n\pi} (-1)^n e^{-\frac{n^2\pi^2}{4}T_v} \sin \frac{n\pi z}{2H}.$$

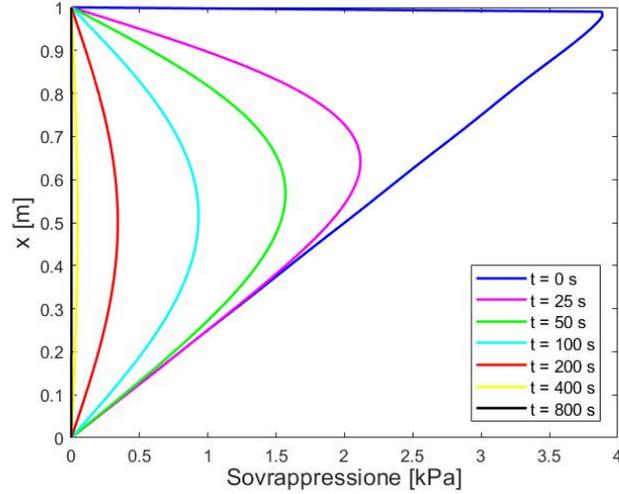


Figura 51: Distribuzioni della sovrappressione interstiziale rispetto al dominio considerato date dalla soluzione analitica.

### 11.3.2 Presenza di una frontiera non drenante

In questa simulazione, quello che varia è l'imposizione di una frontiera non drenante, che rappresenta una superficie impermeabile, al bordo inferiore dello strato di terreno considerato. La presenza di una frontiera non drenante è implementata in COMSOL Multiphysics imponendo una condizione di flusso nullo all'estremo di interesse.

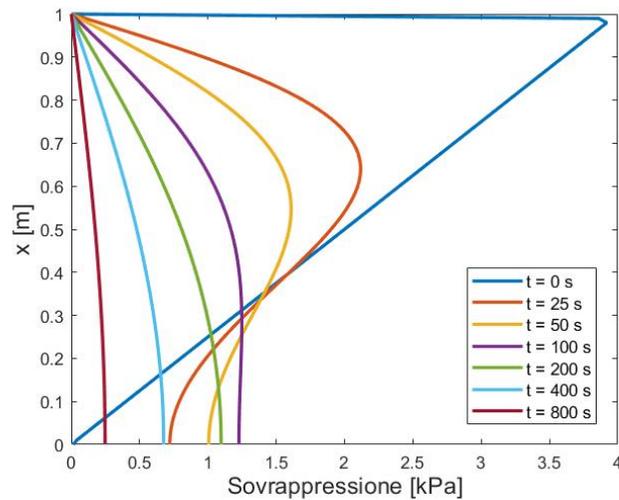


Figura 52: Distribuzioni numeriche della pressione neutra in eccesso.

Le isocrone della sovrappressione interstiziale ottenute con il modello numerico per questa tipologia di condizioni al contorno (Fig. 52), sono anche in questo caso conformi alla soluzione analitica (Fig. 53), secondo cui la pressione neutra vale [27]

$$u = \sum_{n=1,2}^{\inf} B'_n e^{-\frac{n^2 \pi^2}{4} T_v} \cos \frac{n \pi z}{4H} - \sum_{n=2,4}^{\inf} B''_n e^{-\frac{n^2 \pi^2}{4} T_v} \cos \frac{n \pi z}{4H},$$

dove

$$B'_n = \frac{4}{n\pi} \left( (-1)^{\frac{n-1}{2}} - \frac{2}{n\pi} \right), \quad B''_n = -\frac{16}{n^2\pi^2}.$$

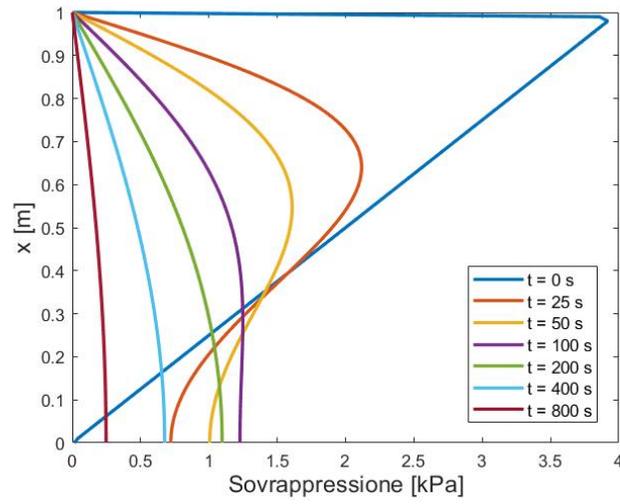


Figura 53: Distribuzioni della pressione neutra in eccesso date dalla soluzione analitica.

## 12 Accoppiamento idraulico-chimico-meccanico

Data la comprovata affidabilità del modello numerico di accoppiamento idro-meccanico e chimico-idraulico, validato dalle simulazioni sul benchmark di Lu et al. [20], è stato possibile sviluppare un modello numerico più complesso che tenesse conto di tutte e tre le parti coinvolte: chimica, idraulica e meccanica. Un modello di accoppiamento di questo tipo è di grande utilità in diversi contesti, ad esempio

- nell'ambito del sequestro dell'anidride carbonica permette di modellare come la  $\text{CO}_2$  iniettata reagisce con minerali e acqua nel sottosuolo in presenza di carichi esterni
- nello studio della deformazione del terreno può aiutare a comprendere come i cambiamenti strutturali del terreno influiscono sul percorso e sulla velocità del trasporto reattivo
- in biotecnologia e nelle applicazioni biomedicali consente di simulare accuratamente la distribuzione e l'efficacia di farmaci e nutrienti nel corpo umano
- nei problemi di corrosione dei materiali, è essenziale per capire come le pressioni o le tensioni influiscano sulle reazioni di corrosione e permettere una migliore prevenzione e manutenzione delle infrastrutture
- nel trattamento delle acque e nella gestione dei rifiuti, dove l'influenza delle forze meccaniche può accelerare o limitare la diffusione degli inquinanti e le loro reazioni.

Il modello numerico accoppiato è stato sviluppato per simulare l'iniezione di un acido in un campione contenente calcite nel caso dell'applicazione di un carico esterno, in modo tale da poter essere applicato allo studio degli effetti provocati dal trasporto di  $\text{CO}_2$  in mezzi porosi sulle proprietà degli stessi.

Il modello di base usato per giungere alla formulazione dell'approccio numerico di accoppiamento chimico-idraulico-meccanico è quello realizzato per simulare il benchmark di Lu. L'aggiunta dell'accoppiamento idro-meccanico viene modellato in COMSOL Multiphysics allo stesso modo di quanto fatto con il modello di consolidazione monodimensionale, dunque assumendo il campione come un materiale elastico lineare. In particolare, questo accoppiamento è realizzato tramite la teoria della poroelasticità di Biot, sviluppata per descrivere il comportamento dei mezzi porosi saturi quando sono sottoposti a carichi meccanici e variazioni di pressione dei fluidi nei loro pori (Appendice A).

## 12.1 Simulazione del modello di accoppiamento chimico-idraulico-meccanico

Il modello numerico implementato in COMSOL Multiphysics per tenere conto delle interazioni tra flusso del fluido, reazioni chimiche e deformazioni meccaniche è stato utilizzato per simulare l'iniezione di acido solforico in un campione contenente calcite e sottoposto ad un carico esterno e studiare in particolare gli effetti dell'interazione chimica tra matrice solida e soluti sulle deformazioni del mezzo poroso.

### 12.1.1 Descrizione del problema

Il campione oggetto della simulazione è lo stesso considerato nelle simulazioni del benchmark di Lu et al. (2022) e le proprietà dei tre strati sono quelle riportate nelle Tabelle 2.

In aggiunta ai parametri riportati in Tabella 1, il modello numerico utilizza i parametri meccanici che compaiono nella Tabella 14, in cui si può notare che i tre strati del campione sono caratterizzati da moduli edometrici diversi. In particolare, allo strato intermedio contenente calcite è associato un valore di modulo edometrico minore, che si traduce in una minore rigidità dello strato.

Parametro	Simbolo	Valore
Modulo edometrico strati esterni	$E_{ed}^1$	$1 \cdot 10^{10}$ Pa
Modulo edometrico strato intermedio	$E_{ed}^2$	$1 \cdot 10^7$ Pa
Coefficiente di Biot	$\alpha$	1

Tabella 14: Modulo edometrico e coefficiente di Biot usati nel modello.

All'inizio del test, la cui durata complessiva è di 400 h, il materiale poroso del campione è completamente saturo e viene iniettata una soluzione di acido solforico 0,005 M. L'afflusso idraulico avviene ad una portata volumetrica costante di  $Q = 1,67 \cdot 10^{-10} \text{m}^3/\text{s}$  che corrisponde a un flusso di Darcy di  $\mathbf{q} = 2,1695 \cdot 10^{-6} \text{m}/\text{s}$ . Sul bordo di ingresso dell'acido nel campione viene imposta una pressione di  $1,0006 \cdot 10^5$  Pa, mentre al bordo di uscita una pressione pari a  $1 \cdot 10^5$  Pa. Le concentrazioni di ioni  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{SO}_4^{2-}]$  iniettate sono date dalle equazioni (26) e (28)

$$[\text{H}^+] = 7,45 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 3,725 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}.$$

I corrispondenti valori dei flussi iniettati sono

$$J_{[\text{H}^+]} = 1,65 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \quad (98)$$

$$J_{[\text{SO}_4^{2-}]} = 0,825 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}. \quad (99)$$

Il campione è sottoposto ad un carico esterno di intensità 150 kPa applicato sul bordo di uscita del flusso. Il bordo corrispondente al punto di iniezione della soluzione è invece fissato.

### 12.1.2 Risultati della simulazione

Nel modello numerico implementato in COMSOL Multiphysics viene imposto l'annullamento della deformazione volumetrica iniziale dovuta alla distribuzione iniziale di pressione e al carico, in modo tale da poter osservare gli effetti meccanici legati all'interazione chimica tra fluido e matrice solida. Questo vincolo cinematico è implementato in COMSOL Multiphysics tramite l'imposizione di una deformazione esterna della forma

$$\epsilon_{ext} = -\frac{\sigma'}{E_{ed}} = -\frac{(\sigma - p_{in})}{E_{ed}}, \quad (100)$$

dove  $p_{in}$  indica la distribuzione iniziale di pressione neutra all'interno del campione. In particolare, data la distribuzione di pressione all'inizio della prova (Fig. 54), sono state imposte tre diverse deformazioni esterne sui tre differenti strati del campione

$$\begin{aligned} \epsilon_{ext}^1 &= -\frac{(1,0004 \cdot 10^5 + 0,83333 \cdot 10^3 \cdot (0,024 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^1} && \text{sul primo strato} \\ \epsilon_{ext}^2 &= -\frac{(1,0001 \cdot 10^5 + 1,36364 \cdot 10^3 \cdot (0,046 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^2} && \text{sul secondo strato} \\ \epsilon_{ext}^3 &= -\frac{(1 \cdot 10^5 + 0,41667 \cdot 10^3 \cdot (0,07 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^1} && \text{sul terzo strato.} \end{aligned} \quad (101)$$

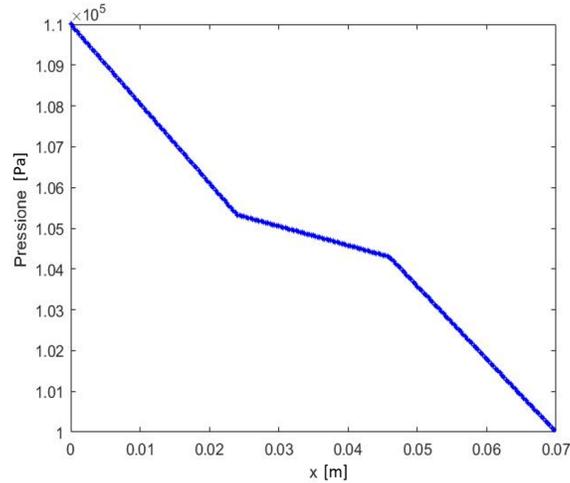


Figura 54: Distribuzione iniziale di pressione.

Dato l'annullamento delle deformazioni dovute alla distribuzione iniziale di pressione e all'applicazione del carico esterno è stato possibile osservare gli spostamenti e le deformazioni conseguenti alla sola variazione di pressione e interazione chimica tra flusso del fluido e mezzo poroso. Le curve della deformazione e dello spostamento finale, al tempo  $t = 400$  h si possono osservare in Figura 55. Si nota che gli spostamenti e le deformazioni che avvengono nel caso in cui la differenza di pressione agli estremi sia di 60 Pa, possono praticamente essere considerati nulli. Questo è legato al fatto che le variazioni di pressione causate dal cambiamento di permeabilità legato alle reazioni chimiche sono modeste.

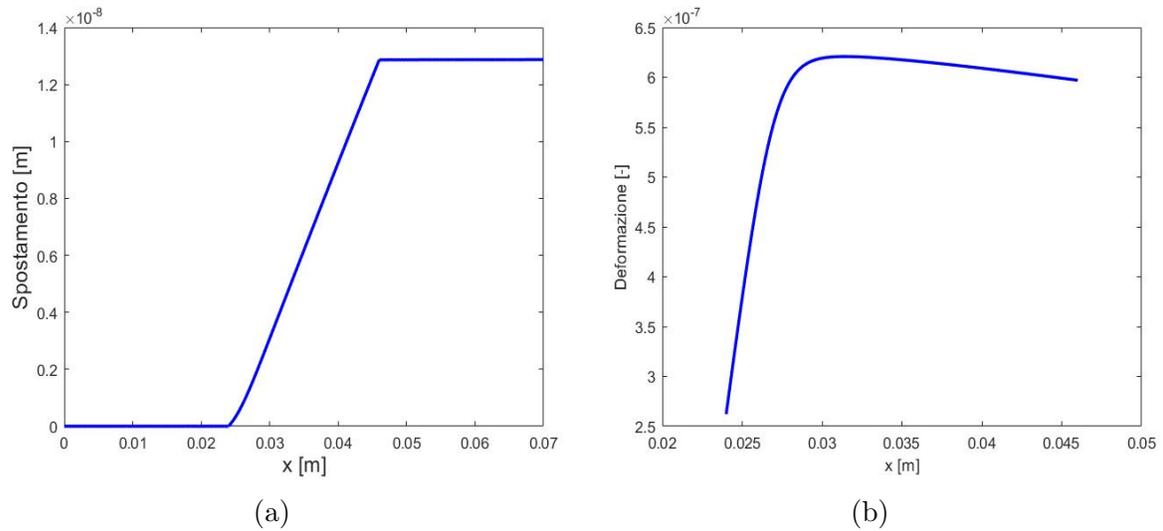


Figura 55: (a) Spostamenti subiti dal campione al tempo  $t = 400$  h. (b) Deformazioni dello strato intermedio del campione al tempo  $t = 400$  h.

Più interessante è analizzare i profili di pressione a diversi istanti temporali. La dissoluzione della calcite induce variazioni nella permeabilità del campione, modificando così la distribuzione di pressione all'interno del materiale. In Figura 56 sono riportati i profili di pressione nello strato centrale del campione.

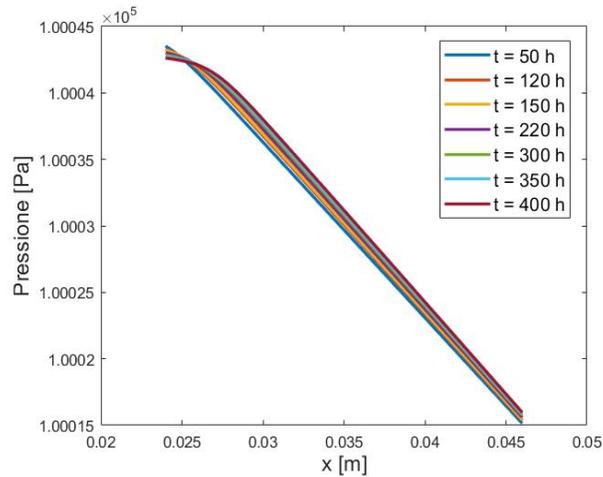


Figura 56: Profili di pressione a diversi istanti temporali.

Queste variazioni di pressione influenzano lo sforzo efficace  $\sigma'$ , causando diverse deformazioni del campione nel tempo. In Figura 57 sono rappresentate le deformazioni nello strato intermedio per gli stessi istanti temporali considerati per i profili di pressione.

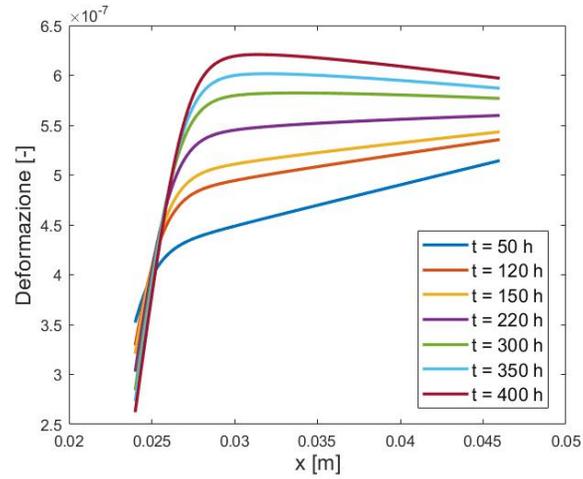


Figura 57: Deformazioni subite dal campione a diversi istanti temporali.

Infine, la Figura 58 mostra l'evoluzione temporale degli spostamenti all'estremo libero del campione, evidenziando la risposta complessiva del sistema nel tempo.

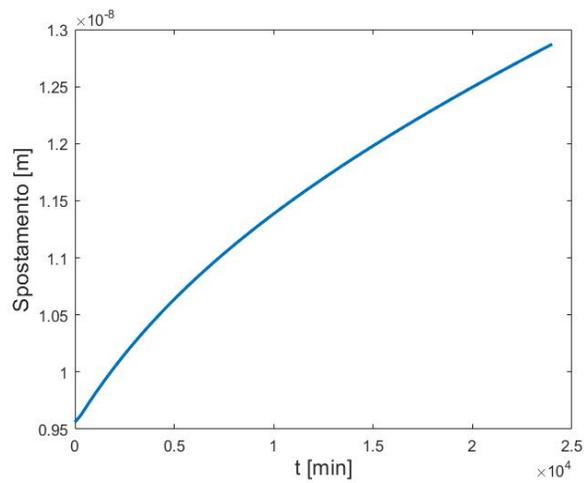


Figura 58: Storia temporale degli spostamenti dell'estremo libero.

### 12.1.3 Effetto della variazione di pressione ad un estremo

Il modello di accoppiamento sviluppato per simulare il problema descritto in 12.1.1 è stato implementato considerando diversi valori di differenza di pressione agli estremi del campione. Data la legge di Darcy (25), è necessario modificare il valore del flusso di ioni  $H^+$  e  $SO_4^{2-}$  in ingresso affinché la concentrazione di acido solforico iniettata sia pari a 0,005 M per ogni valore di  $\Delta p$ . In particolare, i diversi valori di differenza di pressione e i relativi flussi considerati nelle simulazioni sono riportati nella Tabella 15.

$\Delta p$ [Pa]	$J_{[H^+]}$ [mol/m <sup>2</sup> s]	$J_{[SO_4^{2-}]}$ [mol/m <sup>2</sup> s]
60	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$0,825 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$6,75 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$

Tabella 15: Differenze di pressione agli estremi del campione e relativi flussi di ioni  $H^+$  e  $SO_4^{2-}$ .

Ogni valore di  $\Delta p$  corrisponde ovviamente ad una diversa distribuzione di pressione iniziale. Di conseguenza, il valore della deformazione esterna imposta (100) cambia al variare del valore di pressione agli estremi. Per  $\Delta p = 60$  Pa la deformazione imposta è data dalle equazioni (101), mentre nel caso in cui  $\Delta p = 1 \cdot 10^4$  Pa questa è

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{ext}^1 &= -\frac{(107,29 \cdot 10^3 + 113,042 \cdot 10^3 \cdot (0,024 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^1} && \text{sul primo strato} \\
 \epsilon_{ext}^2 &= -\frac{(102,5 \cdot 10^3 + 217,955 \cdot 10^3 \cdot (0,046 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^2} && \text{sul secondo strato} \\
 \epsilon_{ext}^3 &= -\frac{(100 \cdot 10^3 + 103,833 \cdot 10^3 \cdot (0,07 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^1} && \text{sul terzo strato.}
 \end{aligned} \tag{102}$$

Quando  $\Delta p = 5 \cdot 10^4$  le deformazioni imposte sono date da

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{ext}^1 &= -\frac{(136,43 \cdot 10^3 + 565 \cdot 10^3 \cdot (0,024 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^1} && \text{sul primo strato} \\
 \epsilon_{ext}^2 &= -\frac{(112,472 \cdot 10^3 + 1089 \cdot 10^3 \cdot (0,046 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^2} && \text{sul secondo strato} \\
 \epsilon_{ext}^3 &= -\frac{(100 \cdot 10^3 + 519,7 \cdot 10^3 \cdot (0,07 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^1} && \text{sul terzo strato,}
 \end{aligned} \tag{103}$$

e quando  $\Delta p = 1 \cdot 10^5$  Pa

$$\begin{aligned} \epsilon_{ext}^1 &= -\frac{(172,87 + 1130,42 \cdot 10^3 \cdot (0,024 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^1} && \text{sul primo strato} \\ \epsilon_{ext}^2 &= -\frac{(124,92 \cdot 10^3 + 2179,55 \cdot 10^3 \cdot (0,046 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^2} && \text{sul secondo strato} \\ \epsilon_{ext}^3 &= -\frac{(100 \cdot 10^3 + 1038,33 \cdot 10^3 \cdot (0,07 - x) - 150 \cdot 10^3)}{E_{ed}^1} && \text{sul terzo strato.} \end{aligned} \quad (104)$$

Al crescere della differenza di pressione si assiste a valori crescenti sia in termini di spostamenti che di deformazioni (Fig. 59). Questo è legato al maggiore flusso convettivo associato a valori crescenti di  $\Delta p$ , a cui segue un trasporto dell'acido in soluzione e un'erosione dello strato centrale maggiori.

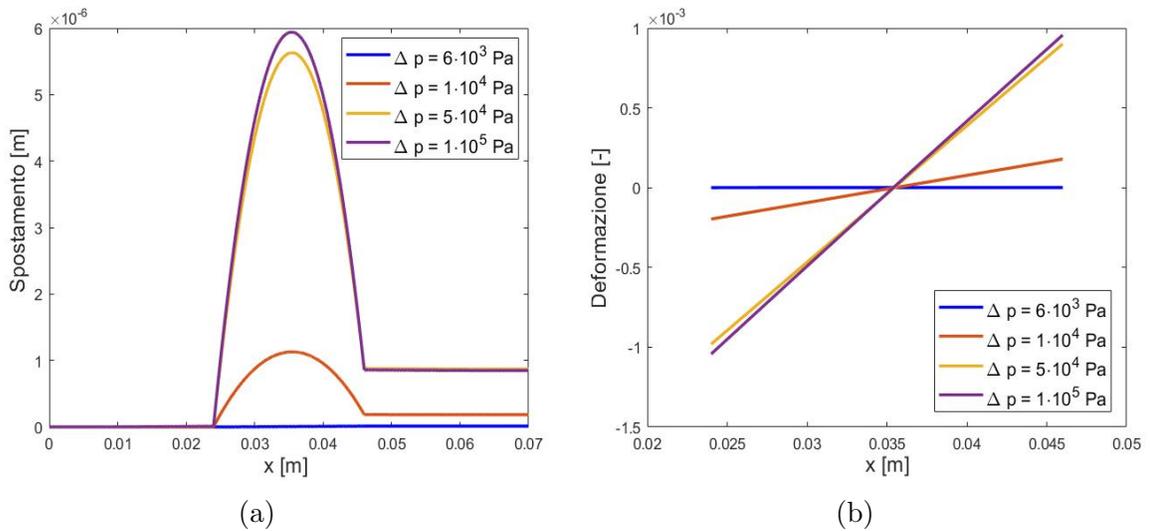


Figura 59: (a) Spostamenti subiti dal campione al tempo  $t = 400$  h per diversi valori di  $\Delta p$ . (b) Deformazioni dello strato intermedio del campione per diverse differenze di pressione agli estremi al tempo  $t = 400$  h.

In ogni caso, anche per il valore massimo di differenza di pressione agli estremi del campione l'interazione chimica tra flusso e matrice porosa e le variazioni di pressione non causano effetti significativi in termini di spostamenti e deformazioni, per i valori di moduli elastici adottati.

## 13 Simulazione di una prova sperimentale di iniezione di una soluzione acida in un campione argilloso

Infine, il modello del trasporto reattivo è stato utilizzato per simulare e riprodurre gli effetti ottenuti da una prova di laboratorio di iniezione di una soluzione di acido cloridrico a pH=0 in un campione di argilla carbonatica [28].

### 13.1 Descrizione della prova sperimentale

Il campione oggetto della prova sperimentale contiene calcite, dolomite e quarzo. La lunghezza del campione è di 16,21 mm (Fig. 60), le percentuali in massa di calcite e dolomite sono rispettivamente 30% e 16%, mentre l'indice dei vuoti iniziale è pari a  $e_0 = 0,456$ , corrispondente ad una porosità iniziale di

$$\phi_0 = \frac{e_0}{1 + e_0} = 0,317.$$

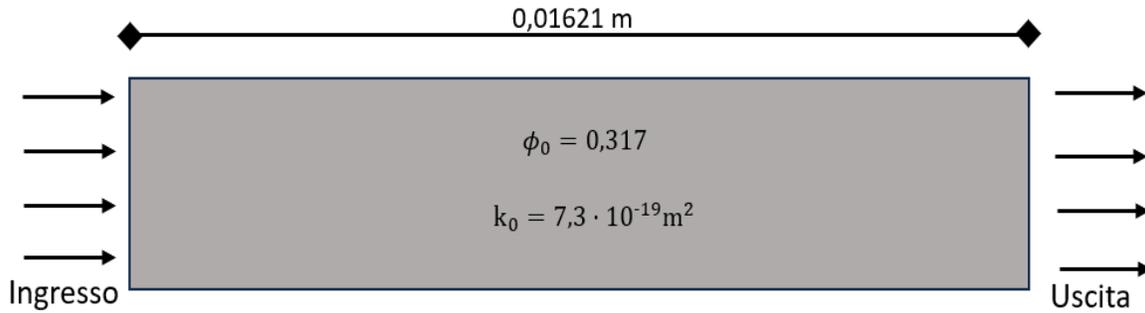


Figura 60: Campione oggetto della prova sperimentale simulata [28].

La composizione mineralogica del campione è espressa in percentuali in massa [%m/m], da cui le frazioni volumetriche iniziali dei minerali si ottengono come

$$\phi_0^m = \rho_d \frac{[\%m/m]}{\rho_{s,m}}.$$

La densità minerale si calcola conoscendo la massa  $M_m$  e il volume molare  $V_m$  del minerale

$$\rho_{s,m} = \frac{M_m}{V_m}.$$

La densità del minerale escludendo qualsiasi contenuto d'acqua o umidità si calcola invece come

$$\rho_d = (1 - \phi_0)\rho_s,$$

dove  $\phi_0$  è la porosità iniziale e  $\rho_s$  è la densità delle particelle, data da

$$\rho_s = \rho_l G_s,$$

dove  $\rho_l$  è la densità dell'acqua e  $G_s$  la gravità specifica o peso specifico relativo.

Per l'esperimento di laboratorio simulato i parametri dei minerali coinvolti sono elencati in Tabella 16.

	$[\%m/m]$	$M_m$	$V_m$	$\rho_{s,m}$
Calcite (CaCO <sub>3</sub> )	30%	100,0869 <i>g/mol</i>	36,93 <i>cm<sup>3</sup>/mol</i>	2,71 <i>g/cm<sup>3</sup></i>
Dolomite (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	16%	184,4008 <i>g/mol</i>	64,34 <i>cm<sup>3</sup>/mol</i>	2,86 <i>g/cm<sup>3</sup></i>

Tabella 16: Parametri del modello.

Grazie a questi parametri è stato possibile ottenere le frazioni volumetriche iniziali di calcite, dolomite e di conseguenza di quarzo, pari a

$$\phi_0^{calcite} = 0,211, \quad \phi_0^{dolomite} = 0,107, \quad \phi_0^{quarzo} = 0,365.$$

La prova sperimentale simulata ha una durata complessiva di 81 giorni. Durante i primi 7 giorni, nel campione viene iniettata una soluzione di acido cloridrico a pH=1; successivamente, per un periodo di 19 giorni, viene introdotta una soluzione di HCl a pH=0. Nei successivi 22 giorni, l'iniezione di soluzione acida viene interrotta, per poi riprendere per un periodo finale di 33 giorni.

Così come nella prova sperimentale, il flussaggio viene generato imponendo una differenza di pressione agli estremi del campione pari a  $\Delta p = 0,95$  MPa. Nei primi 7 giorni della prova, l'iniezione di una soluzione di HCl a pH=1 è stata implementata in COMSOL Multiphysics imponendo una condizione di Dirichlet sulle concentrazioni degli ioni H<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> al bordo di ingresso del campione. In particolare, le concentrazioni di ioni H<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> sono state determinate a partire dal pH della soluzione iniettata secondo la legge

$$[H^+] = [Cl^-] = 10^{-pH} = 10^{-1} \frac{mol}{l} = 100 \frac{mol}{m^3}.$$

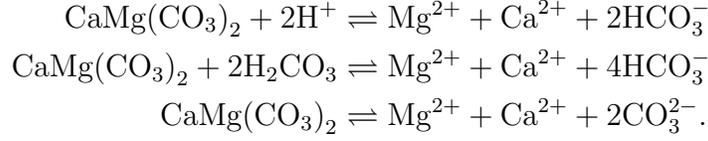
Nei successivi 19 giorni, l'iniezione della soluzione di acido cloridrico a pH=0 è stata implementata allo stesso modo, cambiando però i valori delle concentrazioni di ioni H<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>

$$[H^+] = [Cl^-] = 10^{-pH} = 10^0 \frac{mol}{l} = 1000 \frac{mol}{m^3}.$$

I 22 giorni di interruzione del flussaggio sono stati implementati imponendo una differenza di pressione nulla agli estremi del campione e nessun flusso di ioni in ingresso. Infine le condizioni al contorno imposte per simulare gli ultimi 33 giorni di flussaggio della soluzione a pH=0 sono le stesse utilizzate per i 19 giorni precedenti l'interruzione del flusso.

Data la presenza della dolomite, è stato necessario introdurre nel modello numerico un'equazione che tenesse conto della variazione della sua frazione volumetrica in seguito

a dissoluzione. La dissoluzione della dolomite è descritta da tre reazioni



Di conseguenza, il tasso di dissoluzione della dolomite è dato dalla somma dei tassi di queste reazioni

$$r_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} = (k^{\text{acid,dol}}(a_{\text{H}^+})^{0,5} + k^{\text{neutral,dol}} + k^{\text{carb,dol}}(a_{\text{H}_2\text{CO}_3})^{0,5}) \left( 1 - \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}a_{\text{Mg}^{2+}}(a_{\text{CO}_3^{2-}})^2}{K_{\text{eq,CaMg}(\text{CO}_3)_2}} \right)$$

dove  $k^{\text{acid,dol}}$ ,  $k^{\text{neutral,dol}}$ ,  $k^{\text{carb,dol}}$  sono tassi di dissoluzione empirici che dipendono dalla temperatura e  $K_{\text{eq,CaMg}(\text{CO}_3)_2} = 10^{-17,09}$  è la costante di equilibrio della reazione.

La variazione della frazione volumetrica di dolomite si calcola dunque come

$$\frac{d\phi^{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}}{dt} = -r_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} \cdot S_{s,\text{dol}} \cdot V_{m,\text{dol}} \cdot \phi^{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2},$$

dove  $S_{s,\text{dol}}$  è la superficie specifica di dolomite e  $V_{m,\text{dol}}$  il suo volume molare.

## 13.2 Risultati della simulazione

Per tentare di riprodurre nel modo più fedele possibile i risultati della prova sperimentale simulata è stata effettuata un'analisi dei risultati ottenuti al variare della superficie specifica della calcite e della dolomite. In particolare, i valori di superficie specifica risultati ottimali per riprodurre gli effetti riscontrati in laboratorio in termini di dissoluzione della calcite e della dolomite sono

$$S_s = 20 \text{ 1/m}, \quad S_{s,\text{dol}} = 500 \text{ 1/m}.$$

Confrontando i risultati ottenuti con le superfici specifiche utilizzate nel modello con i dati sperimentali, si osserva una buona coerenza tra i risultati in termini di dissoluzione di calcite e dolomite. In particolare, i dati sperimentali relativi alla dissoluzione della calcite sono riprodotti con maggiore accuratezza (Fig. 61(a)): il modello numerico riesce a simulare l'elevato tasso di dissoluzione nella prima parte del provino (primo terzo) seguito da un decremento progressivo lungo il resto del campione.

La curva di dissoluzione della dolomite, invece, risulta leggermente meno precisa (Fig. 61(b)), in quanto il modello non enfatizza abbastanza la differenza tra la dissoluzione nella prima parte del campione e quella nel segmento restante; tuttavia, si osserva comunque una tendenza decrescente coerente con i risultati sperimentali (Fig. 62).

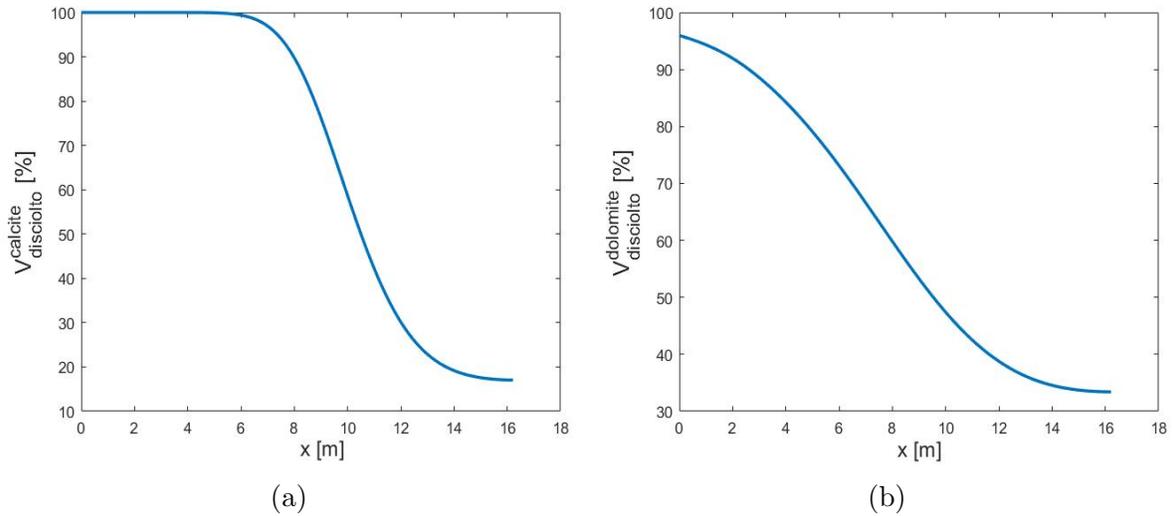


Figura 61: (a) Percentuale di calcite che si discioglie. (b) Percentuale di dolomite che si discioglie.

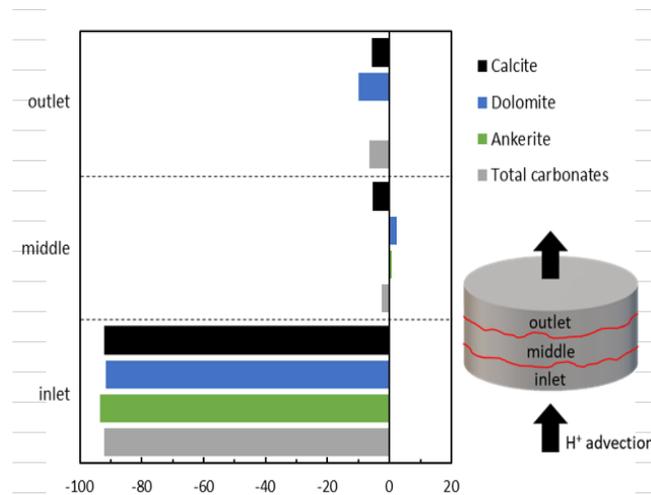


Figura 62: Percentuali di minerali disciolti alla fine della prova sperimentale.

Il confronto tra i profili di pH in uscita dal campione, ottenuti sia sperimentalmente che tramite simulazione numerica, mostra una minore concordanza. In particolare, i risultati numerici indicano una diminuzione iniziale del pH più rapida rispetto ai valori osservati in laboratorio, seguita da un plateau, dovuto al periodo di assenza di flusso di acido, che non è invece presente nella curva sperimentale. Inoltre, mentre al termine della prova sperimentale il pH raggiunge un valore inferiore a 1, alla conclusione della simulazione il pH in uscita si attesta intorno a 3,5 (Fig. 63).

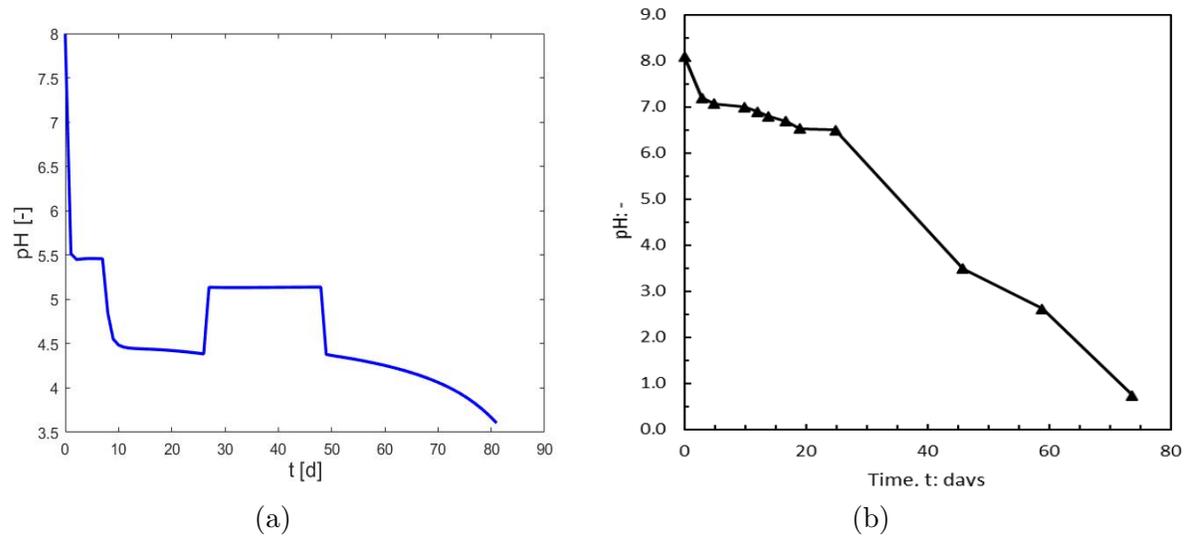


Figura 63: (a) pH in uscita dal campione ottenuto sperimentalmente. (b) pH in uscita dal campione ottenuto con la simulazione numerica.

Anche il confronto tra il valore della velocità di filtrazione in ingresso nel campione, determinato sperimentalmente e tramite il modello numerico, non ha fornito risultati coerenti. Sperimentalmente, infatti, si osserva una diminuzione della velocità nel tempo (si vedano i valori riportati in Tabella 17), mentre il modello numerico prevede un incremento della velocità con il passare del tempo (Fig. 64). Questa discrepanza è attribuibile al fatto che la permeabilità calcolata sperimentalmente diminuisce nel tempo, mentre nel modello numerico essa aumenta. Ciò è dovuto all'assunzione di deformazioni nulle e all'adozione della relazione di Kozeny-Carman (24), che lega la permeabilità alla porosità, la quale cresce in seguito alla dissoluzione di calcite e dolomite.

$q$ [m/s]	$t$ [d]
$4,5 \cdot 10^{-8}$	3,4583
$3,95 \cdot 10^{-8}$	11,9697
$3,62 \cdot 10^{-8}$	21,5094
$1,37 \cdot 10^{-8}$	58,9291
$1,26 \cdot 10^{-8}$	77,2988

Tabella 17: Velocità del flusso in ingresso per diversi istanti temporali.

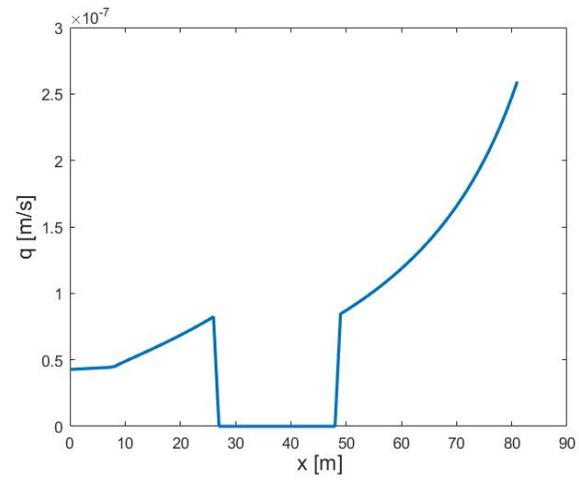


Figura 64: Andamento della velocità di filtrazione in ingresso nel tempo.

## 14 Conclusioni

In questo studio è stato utilizzato e integrato, accoppiandolo con la poroelasticità, un modello di trasporto reattivo per riprodurre l'iniezione di un acido in un mezzo poroso saturo e indagare i suoi effetti sulle proprietà del mezzo. Questa modellazione è molto utile nell'ambito della cattura e stoccaggio della  $\text{CO}_2$ , in quanto l'iniezione dell'anidride carbonica nelle riserve rocciose provoca una serie di reazioni chimiche che inducono la dissoluzione/precipitazione dei minerali della matrice solida e la conseguente variazione di porosità e permeabilità.

Il modello di trasporto reattivo utilizzato è implementato in COMSOL Multiphysics e validato attraverso il benchmark di Lu et al. [20], che analizza l'acidificazione di un campione contenente calcite in seguito all'iniezione di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). I risultati della simulazione numerica hanno riprodotto in modo efficiente il fenomeno di dissoluzione della calcite e le variazioni di porosità e permeabilità.

Per testare la robustezza del modello numerico, è stata sviluppata un'analisi di sensibilità. In particolare, sono stati studiati gli effetti della variazione di concentrazione dell'acido iniettato, di frazione volumetrica iniziale di calcite e di pressione al bordo di iniezione.

Si è osservato che al crescere della concentrazione di acido iniettato aumenta la quantità di calcite che si discioglie e di conseguenza la porosità dello strato intermedio del campione. Dato il modello di permeabilità dipendente dalla porosità (Kozeny-Carman), anch'essa cresce all'aumentare della concentrazione della soluzione iniettata.

Al contrario, ad un aumento della frazione volumetrica iniziale di calcite corrisponde una diminuzione del volume di questa che si discioglie ed una decrescita di porosità.

Per quanto riguarda gli effetti della variazione di differenza di pressione agli estremi del campione, i risultati hanno mostrato una maggiore dissoluzione di calcite per valori crescenti di  $\Delta p$ . Immediata conseguenza è la crescita di porosità e permeabilità dello strato intermedio del campione oggetto della simulazione. Questi effetti sono dovuti al fatto che all'aumento della differenza di pressione corrisponde una crescita del flusso convettivo, che implica un maggiore trasporto dell'acido disciolto in acqua, responsabile dell'erosione e dissoluzione del mezzo.

Il modello numerico implementato per simulare il benchmark di Lu, è stato utilizzato per simulare l'iniezione di soluzioni di acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ) e di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) allo stesso pH della soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  considerata nel modello di partenza. Considerare l'iniezione di soluzioni di acidi diversi con lo stesso pH ha permesso di realizzare un confronto coerente tra gli effetti provocati dai differenti acidi. Dall'analisi comparativa è emerso che le iniezioni di acido solforico e acido cloridrico producono effetti simili e molto più accentuati rispetto all'iniezione di anidride carbonica. Questa differenza è attribuibile alla diversa tipologia degli acidi iniettati. L' $\text{HCl}$  e l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  sono infatti acidi forti, in grado di dissociarsi completamente quando in soluzione acquosa e rilasciare ioni  $\text{H}^+$  responsabili della dissoluzione della calcite. L'acido carbonico è invece un acido debole che si dissocia solo parzialmente in acqua e nell'ambito delle condizioni di prova simulate, provoca effetti trascurabili in termini di variazione di porosità e permeabilità.

Successivamente, è stato simulato un problema di accoppiamento idromeccanico, in particolare la consolidazione monodimensionale secondo il modello di Terzaghi. Il modello numerico sviluppato è stato validato confrontando i risultati con la soluzione analitica del problema di consolidazione.

La validazione dei modelli numerici per i problemi idraulico-chimico e idromeccanico ha reso possibile l'elaborazione di un modello numerico più complesso che integra tutte le componenti: chimica, idraulica e meccanica. Questo modello accoppiato è stato sviluppato per simulare l'iniezione di un acido in un campione contenente calcite nel caso dell'applicazione di un carico esterno, in modo tale da poter essere applicato allo studio degli effetti provocati dal trasporto di  $\text{CO}_2$  in mezzi porosi sulle loro proprietà. Nello specifico, è stata simulata l'iniezione di acido solforico in un campione contenente calcite sottoposto a carico esterno, con l'obiettivo principale di analizzare gli effetti dell'interazione chimica tra la matrice solida e i soluti sulle deformazioni del mezzo poroso. I risultati di questa simulazione hanno mostrato che tale interazione induce deformazioni e spostamenti di entità modesta.

Per valutare l'influenza del flusso convettivo all'interno del campione, è stata eseguita un'analisi delle deformazioni e degli spostamenti al variare della differenza di pressione agli estremi del campione stesso. Si osserva che, all'aumentare di  $\Delta p$ , aumentano sia gli spostamenti che le deformazioni, poiché un flusso convettivo maggiore incrementa il trasporto dell'acido in soluzione e di conseguenza l'erosione e la dissoluzione della matrice solida. Tuttavia, per tutti i valori di differenza di pressione considerati, l'interazione chimica tra il flusso e la matrice porosa, così come le variazioni di pressione, non causano effetti significativi in termini di spostamenti e deformazioni, relativamente ai valori dei moduli elastici adottati e alle condizioni di carico imposte.

Il modello numerico di trasporto reattivo è stato infine utilizzato per simulare una prova di laboratorio in cui una soluzione di acido cloridrico, con pH iniziale pari a 0, viene iniettata in un campione composto da calcite e dolomite. Per replicare i risultati sperimentali relativi alla dissoluzione di calcite e dolomite, sono stati assegnati i seguenti valori alle superfici di contatto dei minerali:  $S_s = 20 \text{ 1/m}$  e  $S_{s,dol} = 500 \text{ 1/m}$ . Il modello numerico riproduce con maggiore accuratezza la percentuale di calcite disciolta, che risulta elevata nella porzione iniziale del campione e diminuisce progressivamente nel resto della sezione. La dissoluzione della dolomite mostra anch'essa un comportamento decrescente, in linea con le osservazioni sperimentali, sebbene il modello non replichi esattamente l'andamento quantitativo della dissoluzione.

Il confronto tra i risultati sperimentali e quelli numerici ha messo in evidenza due discrepanze significative: una riguardante il pH all'uscita e l'altra il flusso in ingresso. In particolare, il pH finale misurato sperimentalmente risulta inferiore rispetto a quello previsto numericamente, mentre il flusso calcolato dal modello risulta più elevato rispetto a quello osservato nell'esperimento. Questa differenza è attribuibile all'incremento della permeabilità nel modello, dovuto all'assunzione di deformazioni nulle e all'applicazione della relazione di Kozeny-Carman, che lega la permeabilità alla porosità.

## Riferimenti bibliografici

- [1] Commissione Europea - Cambiamenti Climatici. *Le cause del cambiamento climatico*.  
[https://climate.ec.europa.eu/index\\_en?prefLang=it](https://climate.ec.europa.eu/index_en?prefLang=it)
- [2] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). (2022) *Carbon Capture and Storage (CCS)*.  
<https://ipccitalia.cmcc.it/carbon-capture-and-storage-ccs/>
- [3] COP28 - Cos'è la CCS? (2023)  
<https://eccoclimate.org/it/cose-la-ccs-qa-sulla-cattura-e-stoccaggio-di-carbonio/>
- [4] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). (2005) *Carbon dioxide capture*.  
<https://doi.org/10.1016/bs.ache.2021.10.005>
- [5] S. M. Benson, D. R. Cole (2008). *CO<sub>2</sub> sequestration in deep sedimentary formations*. Elements, 325-331.
- [6] M. L. Szulczewski, C. W. MacMinn, H. J. Herzog, R. Juanes (2012). *Lifetime of carbon capture and storage as a climate-change mitigation technology*, 5185-5189.
- [7] IEA (2020). *CCS in Clean Energy Transitions*. International Energy Agency.
- [8] D. P. McLaren (2012). *A comparative global assessment of potential negative emissions technologies*. Environmental Research Letters.
- [9] M. H. Reed (1982). *Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 513-528.
- [10] P. C. Lichtner (1985). *Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal system*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 513-528.
- [11] D. J. Kirkner, H. Reeves (1988). *Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions: effect of chemistry on the choice of numerical algorithm*, 1719-1729.
- [12] K. L. Nagy, A. E. Blum, A. C. Lasaga (1991). *Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH 3*. American Journal of Science, v. 291, 649-686.
- [13] C. I. Steefel, P. Van Cappellen (1990). *A new kinetic approach to modeling water-rock interaction*. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 54, 2657-2677.
- [14] C. I. Steefel, A. C. Lasaga (1994). *A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems*. American Journal of Science.
- [15] R. López-Vizcaíno, Á. Yustres, V. Cabrera, V. Navarro (2021). *A worksheet-based tool to implement reactive transport models in COMSOL Multiphysics*.

- [16] M. Rehman<sup>1</sup>, M. B. Hafeez, M. Krawczuk (2024). *A Comprehensive Review: Applications of the Kozeny–Carman Model in Engineering with Permeability Dynamics*. Archives of Computational Methods in Engineering, 3843–3855.
- [17] S. Zhang, S. F. Cox, M. S. Paterson (1994). *The influence of room temperature deformation on porosity and permeability in calcite aggregates*. J Geophys Res 99(B8):15761–15775.
- [18] W. Zhu, L. G. Montési, T. F. Wong (2007). *A probabilistic damage model of stress-induced permeability anisotropy during cataclastic flow*. J Geophys Res 112(B10).
- [19] D. W. Hu, H. Zhou, F. Zhang, J. F. Shao (2010). *Evolution of poroelastic properties and permeability in damaged sandstone*. Int J Rock Mech Min Sci 47(6):962–973.
- [20] R. Lu, T. Nagel, J. Poonoosamy, D. Naumov, T. Fischer, V. Montoya, O. Kolditz, H. Shao (2022). *A new operator-splitting finite element scheme for reactive transport modeling in saturated porous media*. Computers and Geosciences, 163(April 2021), 105106.
- [21] M. A. Biot (1941). *General Theory of Three-Dimensional Consolidation*. Journal of Applied Physics, 12(2), 155-164.
- [22] M. A. Biot (1956). *Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid. I. Low-Frequency Range*. Journal of the Acoustical Society of America, 28(2), 179-191.
- [23] Elasticità (meccanica). *Poroelasticità*.  
<https://it.wikipedia.org/wiki/Poroelasticità>
- [24] Elasticità (meccanica). *Teoria dell'elasticità*.  
<https://it.wikipedia.org/wiki/Teoriadellelasticità>
- [25] *Legge di Hooke*.  
[https://it.wikipedia.org/wiki/Legge\\_di\\_Hooke](https://it.wikipedia.org/wiki/Legge_di_Hooke)
- [26] J. Bear, A. H.-D. Cheng (2010) *Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport*. XX—, 834 p. 250 illus., Hardcover.
- [27] R. Nova (2002). *Fondamenti di maccanica delle terre*.
- [28] V. S. Vespo (2024). *Chemo-Hydro-Mechanical effects of CO<sub>2</sub> storage on Italian carbonate clay*. PhD Thesis, Politecnico di Torino.

# A Teoria dell'elasticità lineare e della poroelasticità

Una delle assunzioni su cui si basa la teoria della consolidazione monodimensionale di Terzaghi è quella dell'elasticità lineare. Questa teoria descrive il comportamento dei materiali elastici lineari quando sottoposti a carichi esterni. Per questi materiali, lo stato di tensione nella configurazione attuale è determinato solamente dallo stato di deformazione di tale configurazione e non da tutta la storia passata della deformazione subita. La teoria dell'elasticità lineare, introdotta da Hooke e poi sviluppata nel tempo, si basa sul presupposto di piccole deformazioni, che rendono il legame tra tensioni e deformazioni lineare e proporzionale. Questo approccio permette di studiare come un corpo si deforma in risposta ad una forza, restituendo una deformazione che scompare al termine dell'applicazione del carico ed è particolarmente utile in ingegneria e in scienza dei materiali, in quanto consente di prevedere le risposte meccaniche di strutture sottoposte a carichi senza dover affrontare complessità non lineari.

La teoria dell'elasticità ha applicazione in diversi campi ingegneristici, della analisi strutturale e della scienza dei materiali, ma anche in geofisica e in medicina [24].

La relazione lineare che si assume tra tensione e deformazione è descritta dalla legge di Hooke (1675), la quale è valida per materiali come metalli, leghe e alcuni tipi di plastica quando sottoposti a carichi relativamente bassi e alla quale è riconducibile il legame costitutivo dei solidi di materiale elasto-lineare. La legge di Hooke in una dimensione è data da:

$$\sigma = E \cdot \epsilon,$$

dove  $\sigma$  è la tensione applicata,  $\epsilon$  la deformazione risultante ed  $E$  il modulo di elasticità di Young, che rappresenta la rigidità del materiale [25].

Più in generale, in condizioni tridimensionali la relazione tra sforzi e deformazioni è data dalla legge di Hooke generalizzata

$$\sigma_{ij} = \lambda \epsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \epsilon_{ij},$$

dove  $\lambda$  e  $\mu$  sono le costanti di Lamé, calcolabili in funzione del modulo di Young  $E$  e del coefficiente di Poisson  $\nu$ .

Nel caso di condizioni di deformazioni laterali impedito, è immediato dimostrare che la relazione tra deformazione e sforzo assiale è data da

$$\epsilon_x = \frac{\sigma'_x}{E_{ed}} = m_\nu \sigma'_x,$$

dove

$$E_{ed} = \frac{E(1 - \nu)}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}.$$

Gli altri principali fondamenti su cui si basa la teoria dell'elasticità sono le equazioni di equilibrio e quelle di compatibilità delle deformazioni.

Per garantire la stabilità strutturale in assenza di forze esterne, devono essere soddisfatte le equazioni di equilibrio statico secondo le quali la somma delle forze interne deve essere nulla per un corpo in equilibrio. Queste equazioni garantiscono che il sistema di forze sia bilanciato, evitando deformazioni non realistiche nel modello elastico.

Le equazioni di compatibilità delle deformazioni assicurano invece che le deformazioni

risultanti non generino discontinuità nel materiale. Queste condizioni sono fondamentali perché impongono che le deformazioni siano coerenti su tutto il solido e che la struttura rimanga integra. Per un sistema tridimensionale, le condizioni di compatibilità delle deformazioni sono espresse da un insieme di equazioni differenziali che legano le componenti della deformazione tra loro.

La teoria dell'elasticità lineare trova applicazione in una vasta gamma di contesti ingegneristici e scientifici. In ingegneria civile, le proprietà elastiche sono usate per prevedere le deformazioni di strutture sotto carico, assicurandosi che queste siano entro i limiti di sicurezza. In meccanica della frattura, la teoria dell'elasticità è fondamentale per l'analisi della propagazione di crepe e fessure nei materiali, aiutando a prevedere la loro resistenza. In ingegneria geotecnica l'elasticità lineare viene spesso applicata per modellare le risposte di piccoli carichi nelle prove edometriche (*i.e.* procedimenti per determinare la comprimibilità di un particolare tipo di terreno attraverso una compressione meccanica senza deformazione laterale). In ingegneria computazionale, la teoria dell'elasticità è alla base delle simulazioni del comportamento meccanico di componenti complesse.

Nonostante la vasta applicabilità, la teoria classica dell'elasticità presenta alcuni limiti significativi. Innanzitutto, la linearità tra tensioni e deformazioni è valida solo per piccole deformazioni e non è pertanto adatta a descrivere materiali che subiscono elevate sollecitazioni o grandi deformazioni. Inoltre, dalla teoria dell'elasticità lineare resta escluso lo studio dei corpi anelastici (elasto-plastici, materiali fragili, etc) [24].

La teoria dell'elasticità lineare descrive il comportamento di materiali solidi che rispondono a carichi esterni con una deformazione proporzionale agli sforzi applicati. Tuttavia, molti materiali di interesse, come le rocce, i terreni e i tessuti biologici, sono caratterizzati da una struttura porosa, contenente fluido all'interno delle cavità o pori. In questi casi, la risposta meccanica del materiale non è determinata solo dalla deformazione del solido, ma anche dalle interazioni tra la fase solida e il fluido nei pori.

La poroelasticità estende la teoria dell'elasticità lineare includendo gli effetti del fluido interstiziale. In particolare, la teoria della poroelasticità è un modello teorico sviluppato da Maurice Biot negli anni '40 e '50 per descrivere il comportamento dei materiali porosi saturi, come terreni, rocce o tessuti biologici, quando sono sottoposti a carichi meccanici e variazioni di pressione del fluido nei pori. La teoria è essenziale in moltissimi campi, dalla geotecnica all'ingegneria dei giacimenti, poiché permette di analizzare come la deformazione meccanica del mezzo solido e il flusso di fluido attraverso i pori siano accoppiati [21]

La presenza di un fluido mobile all'interno di un mezzo poroso ne altera la risposta meccanica. I meccanismi principali di interazione tra la matrice solida e il fluido sono tali che un aumento della pressione nei pori induce una dilatazione della matrice solida, e la compressione della matrice stessa causa un incremento della pressione nei pori, a condizione che il fluido non fuoriesca dal mezzo poroso.

La prima teoria a considerare l'influenza del fluido nei pori di un terreno in condizioni di deformazione quasi statica fu sviluppata da Karl von Terzaghi nel 1923, attraverso

un modello monodimensionale per il consolidamento dei terreni. Nel 1936, Rendulic estese questa teoria al caso tridimensionale.

Successivamente, tra il 1935 e il 1941, Maurice Anthony Biot elaborò una teoria lineare della poroelasticità che formalizza in modo completo i due meccanismi di interazione descritti sopra [23].

Biot propose un sistema di equazioni costitutive accoppiate che rappresentano il comportamento elastico del mezzo e il flusso del fluido nei pori. Le equazioni principali della teoria di Biot descrivono la relazione tra lo sforzo totale  $\sigma_{ij}$ , la deformazione della matrice solida  $\epsilon_{ij}$  e la pressione del fluido nei pori  $p$

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} - \alpha p\delta_{ij}$$

dove  $C_{ijkl}$  è il tensore di rigidità elastica del materiale,  $\alpha$  è il coefficiente di Biot, che rappresenta il contributo del fluido alla pressione totale sostenuta dal mezzo e  $\delta_{ij}$  è la delta di Kronecker, che assicura che la pressione influenzi solo le componenti diagonalmente identiche del tensore degli sforzi [21].

Per il flusso del fluido nei pori Biot integra la legge di Darcy

$$\mathbf{q} = -\frac{k}{\mu}(\nabla p - \rho_l \mathbf{g})$$

dove  $k$  è la permeabilità del materiale,  $\mu$  la viscosità e  $\rho_l$  la densità del fluido. Questo modello accoppia il flusso del fluido con le variazioni di pressione, le quali, a loro volta, influiscono sulla deformazione della matrice solida [23].

Il coefficiente di Biot,  $\alpha$  assume un valore compreso tra 0 e 1 e dipende dalle proprietà elastiche del solido e del fluido. Un valore di  $\alpha = 1$  indica che il fluido sopporta l'intero carico applicato al mezzo poroso, mentre  $\alpha < 1$  indica che una parte del carico è supportata dalla matrice solida.

La teoria della poroelasticità ha numerose applicazioni in molteplici campi, come geotecnica, geomeccanica e sismologia. Uno degli usi principali di questa teoria è la modellazione della consolidazione del terreno, fenomeno rilevante per la stabilità dei terreni in ambito geotecnico e per la progettazione delle fondazioni. Questo modello è inoltre stato esteso per includere la propagazione delle onde elastiche in mezzi porosi saturi, che ha rilevanza in sismologia, poiché consente di modellare la risposta di un materiale saturo a onde sismiche e di interpretare i dati sismici per studiare le proprietà del sottosuolo [22]. Nell'ingegneria dei giacimenti, la teoria di Biot è utilizzata per modellare la deformazione e la migrazione dei fluidi nelle rocce durante le attività di estrazione di petrolio e gas. Le variazioni di pressione possono portare a cambiamenti di porosità e permeabilità della roccia, influenzando l'efficienza dell'estrazione e la stabilità del giacimento.

In conclusione, la teoria della poroelasticità di Biot rappresenta un elemento fondamentale per comprendere i fenomeni accoppiati di deformazione meccanica e flusso di fluidi nei mezzi porosi saturi. I recenti sviluppi e le sue estensioni interdisciplinari ne ampliano costantemente il campo di applicazione, rendendola uno strumento indispensabile per l'analisi e la progettazione in settori che richiedono una conoscenza approfondita delle interazioni tra solido e fluido in sistemi complessi.

## Elenco delle figure

1	Numero di pubblicazioni sulle applicazioni del modello di permeabilità dipendente dalla porosità KC in diversi campi [16]. . . . .	16
2	Descrizione schematica del campione considerato nelle simulazioni. . . . .	18
3	Confronto dei risultati numerici relativi a (a) porosità, (b) permeabilità e (c) frazione volumetrica di calcite ottenuti da Lu et al. [20] con due diversi metodi numerici agli elementi finiti. . . . .	25
4	(a) Frazione volumetrica della calcite al tempo $t = 400$ h. (b) Percentuale di calcite disciolta al tempo $t = 400$ h. . . . .	26
5	(a) Porosità al tempo $t = 400$ h. (b) Permeabilità al tempo $t = 400$ h. . . . .	26
6	Quantità percentuale di calcite che precipita in seguito a dissoluzione. . . . .	27
7	Attività delle specie $H^+$ e $H_2CO_3$ al tempo $t = 400$ h. . . . .	27
8	Attività delle specie $Ca^{2+}$ e $CO_3^{2-}$ al tempo $t = 400$ h. . . . .	28
9	(a) Porosità relativa a diverse concentrazioni al tempo $t = 400$ h. (b) Permeabilità relativa a diverse concentrazioni al tempo $t = 400$ h. . . . .	30
10	Pressione al tempo $t = 400$ h per diversi valori di concentrazione di $H_2SO_4$ iniettato. . . . .	30
11	(a) Frazione volumetrica della calcite al tempo $t = 400$ h per diversi valori di concentrazione di acido solforico iniettato. (b) Volume di calcite disciolta al tempo $t = 400$ h per diverse concentrazioni di acido iniettato. . . . .	31
12	(a) $a_{H^+}$ relativa a diverse concentrazioni al tempo $t = 400$ h. (b) $a_{H_2CO_3}$ relativa a diverse concentrazioni al tempo $t = 400$ h. . . . .	31
13	(a) $a_{Ca^{2+}}$ relativa a diverse concentrazioni al tempo $t = 400$ h. (b) $a_{CO_3^{2-}}$ relativa a diverse concentrazioni al tempo $t = 400$ h. . . . .	32
14	Precipitazione della calcite relativa a diverse concentrazioni al tempo $t = 400$ h. . . . .	32
15	(a) Frazione volumetrica di calcite al tempo $t = 400$ h relativa a diversi valori di porosità iniziale nello strato centrale del campione. (b) Percentuale di calcite disciolta al tempo $t = 400$ h per diversi valori di porosità iniziale nel dominio intermedio. . . . .	34
16	(a) $a_{H^+}$ al tempo $t = 400$ h per diversi valori di porosità iniziale. (b) $a_{H_2CO_3}$ al tempo $t = 400$ h per diversi valori di porosità iniziale. . . . .	34
17	(a) Porosità al tempo $t = 400$ h per diversi valori di porosità iniziale. (b) Permeabilità al tempo $t = 400$ h per diversi valori di porosità iniziale. . . . .	35
18	Pressione al tempo $t = 400$ h per diversi valori di porosità iniziale. . . . .	35
19	(a) $a_{Ca^{2+}}$ al tempo $t = 400$ h per diversi valori di porosità iniziale. (b) $a_{CO_3^{2-}}$ al tempo $t = 400$ h per diversi valori di porosità iniziale. . . . .	36
20	Frazione volumetrica di calcite al tempo $t = 400$ h per diversi valori di pressione agli estremi del campione. . . . .	38
21	(a) Porosità dello strato intermedio del campione al tempo $t = 400$ h per diversi $\Delta p$ . (b) Permeabilità dello strato intermedio del campione al tempo $t = 400$ h per diversi $\Delta p$ . . . . .	38
22	Andamento nel tempo del rapporto $\mathbf{q}/\mathbf{q}_0$ . . . . .	39
23	(a) $a_{H^+}$ al tempo $t = 400$ h in corrispondenza di diversi valori di pressione agli estremi. (b) $a_{H_2CO_3}$ per diversi $\Delta p$ al tempo $t = 400$ h. . . . .	40

24	(a) $a_{Ca^{2+}}$ al tempo $t = 400$ h in corrispondenza di diversi valori di pressione agli estremi. (b) $a_{CO_3^{2-}}$ per diversi $\Delta p$ al tempo $t = 400$ h. . . . .	40
25	Profili di pressione al tempo $t = 400$ h, per diversi valori di $\Delta p$ . . . . .	41
26	(a) Frazione volumetrica di calcite al tempo $t = 400$ h. (b) Percentuale di volume di calcite disciolta al tempo $t = 400$ h. . . . .	45
27	(a) Porosità al tempo $t = 400$ h. (b) Permeabilità al tempo $t = 400$ h. . . . .	46
28	(a) $a_{H^+}$ al tempo $t = 400$ h. (b) $a_{H_2CO_3}$ al tempo $t = 400$ h. . . . .	46
29	(a) $a_{Ca^{2+}}$ al tempo $t = 400$ h. (b) $a_{CO_3^{2-}}$ al tempo $t = 400$ h. . . . .	47
30	(a) Frazione volumetrica di calcite al tempo $t = 400$ h. (b) Percentuale di volume di calcite disciolta al tempo $t = 400$ h. . . . .	49
31	(a) Porosità al tempo $t = 400$ h. (b) Permeabilità al tempo $t = 400$ h. . . . .	49
32	(a) $a_{H^+}$ al tempo $t = 400$ h. (b) $a_{H_2CO_3}$ al tempo $t = 400$ h. . . . .	50
33	(a) $a_{Ca^{2+}}$ al tempo $t = 400$ h. (b) $a_{CO_3^{2-}}$ al tempo $t = 400$ h. . . . .	50
34	(a) Frazione volumetrica di calcite al tempo $t = 400$ h nelle simulazioni di iniezione di $H_2SO_4$ , HCl e $CO_2$ . (b) Percentuale di volume di calcite disciolta al tempo $t = 400$ h in seguito a iniezione di $H_2SO_4$ , HCl e $CO_2$ . . . . .	51
35	(a) Porosità al tempo $t = 400$ h nelle simulazioni di iniezione di $H_2SO_4$ , HCl e $CO_2$ . (b) Confronto tra le permeabilità ottenute in seguito a iniezione di $H_2SO_4$ , HCl e $CO_2$ al tempo $t = 400$ h. . . . .	52
36	(a) $a_{H^+}$ al tempo $t = 400$ h nelle simulazioni di iniezione di $H_2SO_4$ , HCl e $CO_2$ . (b) $a_{H_2CO_3}$ al tempo $t = 400$ h nelle simulazioni di iniezione di $H_2SO_4$ , HCl e $CO_2$ . . . . .	52
37	(a) $a_{Ca^{2+}}$ al tempo $t = 400$ h nelle simulazioni di iniezione di $H_2SO_4$ , HCl e $CO_2$ . (b) $a_{CO_3^{2-}}$ al tempo $t = 400$ h nelle simulazioni di iniezione di $H_2SO_4$ , HCl e $CO_2$ . . . . .	53
38	(a) Frazione volumetrica di calcite al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. (b) Volume percentuale di calcite disciolto al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. . . . .	55
39	Porosità al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. . . . .	56
40	(a) $a_{H^+}$ al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. (b) $a_{H_2CO_3}$ al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. . . . .	56
41	(a) Frazione volumetrica di calcite al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. (b) Volume percentuale di calcite disciolto al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. . . . .	57
42	Porosità al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. . . . .	58
43	(a) $a_{H^+}$ al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. (b) $a_{H_2CO_3}$ al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. . . . .	58
44	(a) Frazione volumetrica di calcite al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. (b) Volume percentuale di calcite disciolto al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. . . . .	59
45	Porosità al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. . . . .	60
46	(a) $a_{H^+}$ al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. (b) $a_{H_2CO_3}$ al tempo $t = 200$ giorni per diversi valori di pH. . . . .	60
47	Distribuzione della sovrappressione interstiziale rispetto al dominio considerato. . . . .	68

48	Distribuzione esatta della sovrappressione interstiziale rispetto al dominio considerato. . . . .	68
49	Grado di consolidazione medio rispetto alla variabile tempo adimensionalizzata $T_v$ . . . . .	69
50	Distribuzioni della sovrappressione interstiziale rispetto al dominio considerato ottenute con il modello numerico. . . . .	70
51	Distribuzioni della sovrappressione interstiziale rispetto al dominio considerato date dalla soluzione analitica. . . . .	71
52	Distribuzioni numeriche della pressione neutra in eccesso. . . . .	71
53	Distribuzioni della pressione neutra in eccesso date dalla soluzione analitica. . . . .	72
54	Distribuzione iniziale di pressione. . . . .	75
55	(a) Spostamenti subiti dal campione al tempo $t = 400$ h. (b) Deformazioni dello strato intermedio del campione al tempo $t = 400$ h. . . . .	76
56	Profili di pressione a diversi istanti temporali. . . . .	76
57	Deformazioni subite dal campione a diversi istanti temporali. . . . .	77
58	Storia temporale degli spostamenti dell'estremo libero. . . . .	77
59	(a) Spostamenti subiti dal campione al tempo $t = 400$ h per diversi valori di $\Delta p$ . (b) Deformazioni dello strato intermedio del campione per diverse differenze di pressione agli estremi al tempo $t = 400$ h. . . . .	79
60	Campione oggetto della prova sperimentale simulata [28]. . . . .	80
61	(a) Percentuale di calcite che si discioglie. (b) Percentuale di dolomite che si discioglie. . . . .	83
62	Percentuali di minerali disciolti alla fine della prova sperimentale. . . . .	83
63	(a) pH in uscita dal campione ottenuto sperimentalmente. (b) pH in uscita dal campione ottenuto con la simulazione numerica. . . . .	84
64	Andamento della velocità di filtrazione in ingresso nel tempo. . . . .	85

## Elenco delle tabelle

1	Parametri del modello. . . . .	17
2	Proprietà degli strati del campione in termini di porosità, frazioni volumetriche e permeabilità iniziali. . . . .	18
3	Proprietà delle specie coinvolte nel modello implementato (Lopez-Vizcaino et al., 2021). . . . .	21
4	Coefficienti stechiometrici delle equazioni acquose reversibili tra specie primarie e secondarie. . . . .	22
5	Concentrazioni di $\text{H}_2\text{SO}_4$ iniettate e relativi flussi di ioni $\text{H}^+$ e $\text{SO}_4^{2-}$ . . . . .	29
6	Frazioni volumetriche di calcite e relative porosità iniziali. . . . .	33
7	Differenze di pressione agli estremi del campione e relativi flussi di ioni $\text{H}^+$ e $\text{SO}_4^{2-}$ . . . . .	37
8	Proprietà delle specie secondarie $\text{CaCl}^+$ e $\text{CaCl}_2$ necessarie per risolvere il modello implementato (Lopez-Vizcaino et al. (2021)). . . . .	43
9	Coefficienti stechiometrici delle equazioni acquose reversibili tra specie primarie e secondarie coinvolte nel problema di iniezione di acido cloridrico. . . . .	44
10	Valori di pH, relative concentrazioni e flussi di ioni $\text{H}^+$ e $\text{SO}_4^{2-}$ . . . . .	55
11	Valori di pH, relative concentrazioni e flussi di ioni $\text{H}^+$ e $\text{Cl}^-$ . . . . .	57
12	Valori di pH, relative concentrazioni e flussi di ioni $\text{H}^+$ . . . . .	59
13	Parametri del modello. . . . .	67
14	Modulo edometrico e coefficiente di Biot usati nel modello. . . . .	74
15	Differenze di pressione agli estremi del campione e relativi flussi di ioni $\text{H}^+$ e $\text{SO}_4^{2-}$ . . . . .	78
16	Parametri del modello. . . . .	81
17	Velocità del flusso in ingresso per diversi istanti temporali. . . . .	84