

T E S I

per ottenere il titolo di
Dottore di Ricerca
dottorato in “Georisorse e Geotecnologie” - XVIII ciclo

e

Docteur de l’Ecole des Mines de Paris
Spécialité “Géostatistique”

Marco DE LUCIA

Influenza della variabilità spaziale sul trasporto reattivo
Influence de la variabilité spatiale sur le transport réactif

Relatori : **Chantal de Fouquet, HDR**
 Chiar.mo Prof. Ing. Roberto Bruno

Settore Scientifico Disciplinare ING-IND/28

Sommario

La tesi ha per obbiettivo di quantificare gli effetti che la variabilità spaziale del mezzo poroso ha sull'evoluzione di un sistema geochimico. Le reazioni di dissoluzione o precipiazione di minerali modificano la struttura microscopica del mezzo, e con essa le proprietà idrodinamiche del sistema, la permeabilità in modo particolare. La variabilità spaziale iniziale del mezzo può essere causa della formazione di digitazioni o canalizzazioni?

La prima parte della tesi tratta il cambiamento di scala, necessario per passare da una simulazione geostatistica su griglia fine al calcolo di trasporto su una tessellazione più grossolana. Nel caso del codice di calcolo HYTEC, che implementa uno schema ai volumi finiti basato su discretizzazione in poligoni di Voronoï, sono stati confrontati diversi metodi di calcolo della permeabilità equivalente, seguendo dfferenti criteri.

La seconda parte riguarda i calcoli di trasporto reattivo condotti su famiglie di simulazioni geostatistiche del mezzo; l'influenza della variabilità spaziale iniziale sull'evoluzione dei sistemi viene quantificata grazie ad opportune grandezze osservabili. Sono state studiate due reazioni distinte: un caso di dissoluzione, in maniera più approfondita, e più rapidamente un caso di precipitazione, il cui effetto complessivo è quello di riequilibrare il sistema.

Résumé

La thèse vise à quantifier les effets de la variabilité spatiale d'un milieu poreux sur l'évolution d'un système géochimique. Les réactions de dissolution ou de précipitation des minéraux modifient la structure microscopique du milieu, et par suite les caractéristiques hydrodynamiques du système, notamment la perméabilité. La variabilité spatiale du milieu initial peut-elle alors être à l'origine de la formation de digitations ou de chenaux ?

La première partie traite du changement d'échelle, pour le passage d'une simulation géostatistique sur grille fine au calcul de transport sur un maillage plus grossier. Dans le cas du code HYTEC, qui utilise un schéma aux volumes finis fondé sur une discrétisation en polygones de Voronoï, plusieurs méthodes de calcul de la perméabilité équivalente sont comparées, suivant différents critères.

La deuxième partie aborde les calculs de transport réactif sur une famille de simulations géostatistiques du milieu. L'influence de la variabilité spatiale initiale sur l'évolution des systèmes est quantifiée à l'aide de "observables" convenables. Deux réactions distinctes sont étudiées, un cas de dissolution, de façon approfondie, et, plus rapidement, un cas de précipitation tendant au rééquilibrage du système.

Indice

1	Introduzione	1
	Introduction (français)	4
2	Il flusso e il trasporto nei mezzi porosi	7
2.1	Le grandezze fondamentali	7
2.1.1	Approccio continuo e Volume Elementare Rappresentativo	7
2.1.2	Dalla legge di Darcy alla nozione di permeabilità	8
2.1.3	L'equazione di diffusività	9
2.2	Le equazioni del trasporto	10
2.2.1	La concentrazione	10
2.2.2	Convezione, diffusione e dispersione cinematica	10
2.2.3	L'equazione generale del trasporto.	12
2.3	Soluzione numerica del trasporto: HYTEC	13
2.3.1	Poligoni di Voronoï	13
2.3.2	Discretizzazione delle equazioni in HYTEC	14
2.3.3	Criterio di stabilità di Courant-Friedrich-Levy per grid non strutturati	15
3	Il cambiamento di scala	17
3.1	Introduzione	17
3.1.1	Il concetto di permeabilità equivalente	18
3.1.2	I criteri di equivalenza	18
3.2	Il cambiamento di scala	19
3.2.1	Medie di potenze	19
3.2.2	Disuguaglianze, limiti teorici e loro composizione	19
3.2.3	Rinormalizzazione Semplificata	21
3.3	Adattamento degli algoritmi	22
3.3.1	Rinormalizzazione Semplificata su maglia poligonale	22
3.3.2	Rinormalizzazione della Componente Normale	23
3.3.3	Upscaling inter-maglia	25
3.4	Un criterio di controllo adatto al trasporto reattivo	26
4	Sensitività alla tecnica di cambiamento di scala	28
4.1	Posizione del problema	28
4.2	Progetto delle esperienze e controllo delle condizioni di calcolo	30
4.2.1	Primo esempio di discretizzazioni e domini HYTEC	30
4.2.2	Effetto della discretizzazione temporale	32
4.2.3	La dispersività numerica	34
4.3	Simulazione di trasmissività "eterogenea" e problemi connessi	35
4.3.1	Sulla trasformazione lognormale	36

4.3.2	Il metodo di simulazione geostatistica: trasformata di Fourier discreta . . .	39
4.4	Risultati sul cambiamento di scala	40
4.4.1	Calcoli di trasporto senza dispersione numerica	41
4.4.2	Calcoli con dispersione numerica	43
4.5	Esperienze su grid più complessi	48
4.5.1	Distribuzione delle trasmissività dopo il passaggio di scala	51
4.5.2	Calcolo di riferimento	54
4.5.3	I flussi cumulativi	54
5	Introduzione al trasporto reattivo	64
5.1	Trasporto reattivo ed eterogeneità: bibliografia	65
5.1.1	L'apporto della geostatistica	65
5.1.2	Stoccaggio di CO ₂ , stimolazione di pozzi	66
5.1.3	Analisi d'immagine	66
5.1.4	La biogeochimica	67
5.2	La geochimica: definizioni di base	69
5.2.1	Fasi e specie	69
5.2.2	Concentrazione	69
5.2.3	Attività e forza ionica	69
5.2.4	L'equilibrio di una reazione	71
5.3	Scrittura algebrica delle equazioni di bilancio e risoluzione	72
5.3.1	Il principio delle <i>componenti principali</i>	72
5.3.2	Soluzione della speciazione	73
5.3.3	Cinetica di reazione	73
5.3.4	Dissoluzione e precipitazione dei minerali	75
5.4	L'accoppiamento tra i fenomeni	76
5.4.1	Accoppiamento tra il trasporto e la geochimica	76
5.4.2	Le equazioni dell'accoppiamento	78
5.4.3	Chimica e variazione di porosità	78
5.4.4	Relazione porosità-permeabilità	79
5.5	Trasporto reattivo e numeri adimensionali	79
5.5.1	Il numero di Péclet	79
5.5.2	Il numero di Damköhler	80
5.5.3	Interesse della combinazione di <i>Pe</i> e <i>Da</i>	82
6	Un esempio di reazione: dissoluzione della calcite	84
6.1	Presentazione della reazione	84
6.1.1	Un po' di chimica: calcite e HCl	85
6.2	Studio su una colonna (1D)	89
6.2.1	Scelte per la simulazione	89
6.2.2	Chimica all'equilibrio	90
6.2.3	Chimica con cinetica di reazione	94
6.3	Passaggio a 2D	97
6.3.1	Grid, condizioni al contorno e altre scelte	97
6.3.2	Il caso omogeneo	97
6.4	Descrizione della variabilità spaziale e simulazione	99
6.4.1	Il modello di corregeionalizzazione intrinseca	99
6.4.2	Uso stocastico della relazione porosità/permeabilità	99
6.4.3	<i>Fitting</i> della legge di Bretjinski	101
6.5	Modelli per le concentrazioni minerali	102

6.5.1	Simbologia	102
6.5.2	Concentrazioni minerali costanti	102
6.6	Le osservabili	106
6.6.1	I problemi di rappresentazione delle simulazioni HYTEC	106
6.6.2	La quantità di minerale restante	109
6.6.3	Il <i>WHITE TOP HAT</i>	110
7	Influenza della variabilità spaziale nel caso di reazione di dissoluzione	113
7.1	Piano delle esperienze	113
7.2	Influenza della variabilità spaziale di porosità e permeabilità	115
7.3	Influenza della dispersività	118
7.3.1	Un caso altamente instabile: $\alpha = 0$	120
7.4	Influenza della cinetica	120
7.5	Concentrazione minerale variabile	125
7.6	Sensitività alle fluttuazioni statistiche	127
7.7	Simulazioni su domini differenti	129
7.7.1	Grid 64×32, “doppia permeabilità”	129
7.7.2	Grid 192×32: periodicità del fronte	132
7.7.3	Continuità della forma del fronte	133
7.8	Sintesi e discussione	137
7.8.1	Nota sul tempo di calcolo	138
8	Una reazione di precipitazione	141
8.1	Presentazione della reazione scelta	141
8.1.1	Formula e dettaglio della reazione	141
8.1.2	Criteri di progettazione delle esperienze	143
8.1.3	Studio preliminare su mezzo omogeneo	144
8.2	Studio di sensitività ai parametri	145
8.2.1	Particolarità e scelta osservabili	145
8.2.2	Simulazioni all’equilibrio chimico	146
9	Conclusioni	149
	Conclusion (français)	155
A	Article transport réactif (français)	160

Elenco delle figure

2.1	Proprietà dei poligoni di Voronoï	13
2.2	Grandezze definite su una tessellazione di Voronoï	14
3.1	Rinormalizzazione Semplificata su maglia rettangolare	21
3.2	Discretizzazione di una cella poligonale	22
3.3	Rinormalizzazione Semplificata generalizzata su maglia poligonale	23
3.4	Rinormalizzazione Semplificata della componente normale	24
3.5	Rinormalizzazione inter-maglia	26
4.1	Configurazione permeametro	29
4.2	Grid HYTEC utilizzati nella prima serie di esperienze numeriche	31
4.3	Controllo delle condizioni al contorno: aggiunta di nodi al dominio HYTEC	31
4.4	Schema dei test numerici, traccianti e linea di riferimento	32
4.5	Influenza del passo di discretizzazione temporale	33
4.6	Influenza della dispersività numerica per mezzi omogenei	35
4.7	Confronto risultati simulazioni di trasporto con trasmissività moltiplicata per un fattore 50	37
4.8	Medie, mediane e varianze sperimentali/attese delle trasformate lognormali	38
4.9	Simulazioni a differente portata dalla stessa serie di numeri aleatori	39
4.10	Esempio di simulazione e upscaling su diversi grids	41
4.11	Calcoli senza dispersività numerica: differenze rispetto al riferimento	42
4.12	Evoluzione dei flussi cumulativi sul grid di riferimento 64×64	43
4.13	Scarto dei flussi cumulativi rispetto al riferimento: confronto inter/intra-blocco e portata 30/50 per il grid 16×16	44
4.14	Scarto dei flussi cumulativi rispetto al riferimento: confronto inter/intra-blocco e portata 30/50 per il grid 8×8	45
4.15	Flussi cumulativi in funzione della $\sigma_{\log K}$ della trasmissività sui diversi grid ad un istante fissato	47
4.16	Grid della seconda serie di test HYTEC	49
4.17	QQplots trasmissività inter -blocco rispetto alla trasmissività geostatistica per diversi domini HYTEC	52
4.18	QQplots trasmissività inter- o intra-blocco e piccola/grande varianza	53
4.19	Flussi cumulativi: confronto inter/intra per grid <i>regolare</i> 8 e 16	56
4.20	Flussi cumulativi: confronto inter/intra per grid <i>romboidali</i> 8 e 16	57
4.21	Flussi cumulativi: confronto inter/intra per grid <i>immersione</i> 5 e 10	58
4.22	Scatter plot flussi cumulativi grid fine/grid grossolano	60
4.23	Scatter plot flussi cumulativi inter/intra blocco, su ogni grid	61
5.1	Tipi di dissoluzione nella corona attorno ad un pozzo radiale in funzione delle diverse condizioni idrodinamiche e cinetiche	64

5.2	Schema sequenziale iterativo per la soluzione del problema accoppiato chimica-trasporto-variazione di porosità	77
5.3	<i>Wormholing</i> in funzione di $Pe-PeDa$	83
6.1	Reazione di dissoluzione della calcite: andamento complessivo, effetto tampone dei carbonati	87
6.2	Speciazione e concentrazioni del calcio e del cloro nel corso della titolazione mediante HCl	87
6.3	Speciazione dei composti carbonatici durante la titolazione con HCl	88
6.4	Schema della colonna utilizzata per le prime simulazioni HYTEC	89
6.5	Colonna: profilo di pH e concentrazione in calcite ad un istante fissato	90
6.6	Quantità di calcite dissolta in funzione della quantità di acido iniettato	91
6.7	Differenti effetti della dissoluzione sulla permeabilità	92
6.8	Profilo del carico idraulico in colonna sottoposta a dissoluzione	93
6.9	Profili di dissoluzione in una colonna con differenti cinetiche	95
6.10	Evoluzione della quantità totale di calcite in posto al variare della cinetica	96
6.11	Griglia 32×32 per le simulazioni di trasporto reattivo	97
6.12	Evoluzione della dissoluzione in mezzo bidimensionale omogeneo	98
6.13	Dissoluzione in mezzo omogeneo per diverse velocità di reazione	98
6.14	Regressione di Bretjinski	100
6.15	Simulazioni a calcite variabile: significato delle grandezze	102
6.16	Possibili esempi di simulazione di concentrazione di calcite spazialmente variabile	103
6.18	Evoluzione differenziale della dissoluzione della calcite in mezzo omogeneo ed inizialmente variabile	106
6.19	Mezzo variabile: formazione di canali, arrivo del fronte	108
6.20	Integrale della calcite restante: caso omogeneo e variabile	109
6.21	Apertura morfologica e White Top Hat, fronte largo	110
6.22	Apertura morfologica e White Top Hat, fronte con digitazioni strutturate	111
6.23	Curve White Top Hat in funzione della larghezza dell'elemento strutturante, per fronti dalla forma diversa	111
7.1	Piano schematico delle esperienze su grid 32×32	114
7.2	Chimica all'equilibrio: sensitività dell'evoluzione della quantità di calcite a ρ e portata in funzione di σ	115
7.3	Chimica all'equilibrio: sensitività della quantità di calcite a σ e portata del variogramma per diversi ρ	116
7.4	Influenza sul White Top Hat della portata, per coefficienti di correlazione e varianze differenti	117
7.5	Sensitività dell'evoluzione della quantità di calcite alla dispersività α , rispetto a portata del variogramma e varianza delle simulazioni	119
7.6	Forma dei fronti rappresentati in figura 7.5.	119
7.7	Influenza della dispersività α sul White Top Hat per portate e varianze differenti.	120
7.8	Cinetica: sensitività alla velocità di reazione (Da) a dispersività fissata	123
7.9	Cinetica: sensitività a dispersività e velocità di reazione	124
7.10	Influenza della correlazione calcite-porosità.	125
7.11	Sensitività alle fluttuazioni statistiche	127
7.12	Simulazioni a doppia permeabilità	131
7.13	Grid 192×32 : evoluzione della quantità di calcite in posto	133
7.14	Grid 192×32 : evoluzione delle curve di White Top Hat, portate 10 e 30.	134
7.15	Grid 192×32 : forma pseudo-periodica del fronte	135

7.16	WTH e profili dei fronti per il grid 192×32	136
8.1	Dissoluzione della calcite e formazione di gesso, con tampone sul pH	142
8.2	Precipitazione di gesso: criterio di progettazione delle esperienze	143
8.3	Comportamento complessivo della reazione: calcite rimpiazzata dal gesso con perdita di porosità	144
8.4	Profili di calcite in una colonna: dall'equilibrio a cinetiche di reazione via via più lente	145
8.5	Precipitazione del gesso: evoluzione del fronte di dissoluzione	146
8.6	Precipitazione del gesso, chimica all'equilibrio: sensitività della quantità di calcite in posto ai parametri della variabilità spaziale	147
8.7	Precipitazione del gesso, chimica all'equilibrio: sensitività alla dispersività	148

Elenco delle tabelle

4.1	Simulazione di trasmissività spazialmente variabile	36
5.1	Regimi (cinetica limitante o trasporto limitante) in funzione dei numeri di Peclet e Damköhler	82
6.1	Reazioni chimiche nel caso di dissoluzione della Calcite per iniezione di acido cloridrico	86
6.2	Reazioni chimiche coinvolgenti i carbonati nel sistema considerato	88
7.1	Influenza della dispersività su famiglie di 10 estrazioni	128
7.2	Tempi di calcolo delle simulazioni HYTEC	139

Capitolo 1

Introduzione

L'interesse del trasporto reattivo

I recenti sviluppi scientifici e tecnologici nel campo dell'idrogeochimica rendono ormai possibile uno studio dettagliato dei fenomeni che intercorrono nei mezzi porosi quando un fluido contenente sostanze chimicamente reattive entra in contatto con i minerali della matrice rocciosa o con altri fluidi a diversa composizione. Ciò permette la simulazione del comportamento di innumerevoli sistemi fisici di grande applicazione pratica, come la tenuta delle rocce di copertura nel caso di sequestrazione geologica di CO₂, la lisciviazione *in situ*, la stimolazione dei pozzi di produzione mediante iniezione di acido e via dicendo.

Il trasporto e le reazioni chimiche sono fenomeni *accoppiati*: ciascuno influenza ed è influenzato dall'altro pur restando concettualmente separati. Da una parte il trasporto assicura l'apporto di reagenti alle reazioni chimiche; dall'altra, queste ultime consumano alcune specie formandone delle altre e possono anche modificare il comportamento idrodinamico del mezzo poroso a causa di dissoluzione o precipitazione di minerali, con conseguente cambiamento di porosità e dunque di permeabilità. Ed è proprio la *retroazione* della chimica sul trasporto, attraverso la variazione di porosità, l'aspetto che più di ogni altro si vuole mettere in evidenza nel lavoro di ricerca presentato in questa tesi. Più precisamente, ci si è interessati finalmente al ruolo che in questo viene ricoperto dalla variabilità spaziale iniziale del mezzo poroso, la quale finora è stata spesso trascurata nella pratica per ragioni che sembrano destinate ad essere superate entro breve.

La potenza di calcolo necessaria alla risoluzione dei modelli di trasporto reattivo è piuttosto elevata, e ne limita di fatto la complessità; in effetti, la scala alla quale si può descrivere un mezzo poroso è fissata dal numero di maglie nel quale è possibile discretizzarlo. Proprio le discretizzazioni spaziali grossolane, oltre che l'usuale mancanza di dati geochimici nei casi pratici, sono una delle cause per cui attualmente ci si limita sovente a modelli di mezzo poroso omogenei o omogenei per zone, trascurando le possibili fonti di incertezza dovute alla variabilità spaziale del mezzo.

Fatto sta che in virtù del continuo sviluppo delle tecnologie informatiche, ovvero la velocità di clock delle CPU e la capacità delle memorie volatili, ma anche gli algoritmi di calcolo, ottimizzati per sfruttare la parallelizzazione su cluster o su CPU multi-core, i limiti attuali sulla complessità dei modelli si spostano in maniera corrispondente, rendendo finalmente attraente l'introduzione della variabilità spaziale nei modelli, quantomeno in prospettiva non troppo lontana.

Questa tesi si occupa dell'influenza che la variabilità spaziale del mezzo poroso, e specificamente di porosità, permeabilità e composizione mineralogica, ha sull'evoluzione di sistemi nei quali si verificano fenomeni di trasporto reattivo.

Il lavoro svolto si articola su due assi distinti, che si riflettono nella struttura stessa di questo documento. Il primo, preliminare, riguarda il problema del cambiamento di scala (della permeabilità) e dell'influenza della discretizzazione spaziale sul trasporto; il secondo è rivolto direttamente all'influenza della variabilità spaziale delle proprietà del mezzo poroso sul trasporto reattivo, tenendo in conto diverse condizioni idrodinamiche e cinetiche del sistema.

Prima parte: cambiamento di scala e trasporto

La *variabilità spaziale* è una caratteristica intrinsecamente connaturata ad ogni fenomeno geologico. La sua definizione dipende dalla *scala* a cui si osserva il mezzo, ovvero, in maniera equivalente, dal *supporto* sul quale sono definite le grandezze che si osservano: in poche parole, dalla geometria della discretizzazione spaziale scelta, la quale a sua volta dipende dallo schema numerico adottato dal codice di calcolo del trasporto.

Le simulazioni geostatistiche del mezzo poroso sono condotte su supporto piuttosto piccolo e regolare, il che equivale a dire grid a grande densità. Per il calcolo del trasporto si è costretti ad utilizzare un grid più grossolano; inoltre, nel caso specifico del codice di calcolo utilizzato in questo lavoro, HYTEC, questo è composto da poligoni di forma e dimensione variabili (poligoni di Voronoï). Da ciò scaturisce la necessità del *cambiamento di scala* della permeabilità, che non è una grandezza sommabile.

La prima parte della tesi è perciò consacrata allo studio dell'influenza della discretizzazione spaziale e del metodo di cambiamento di scala della permeabilità sul trasporto. L'utilità dei capitoli introduttivi è quella di assicurarsi che nel seguito si studino gli effetti della variabilità del mezzo, avendo eliminato le problematiche relative alla sua *rappresentazione*.

Il capitolo 2 è una breve riassunto delle basi teoriche del trasporto, funzionale all'introduzione del modello idrodinamico ai volumi finiti utilizzato da HYTEC, che fissa le caratteristiche del problema specifico di cambiamento di scala: grid non-strutturato e permeabilità scalare.

Nel capitolo 3 sono analizzati alcuni metodi rapidi di cambiamento di scala della permeabilità e, nel caso della Rinormalizzazione Semplificata, viene proposto un adattamento per renderlo applicabile al problema dei grid a maglia poligonale. Viene proposto inoltre un algoritmo di composizione delle permeabilità che sfrutta in maniera intelligente le caratteristiche dello schema ai volumi finiti: la rinormalizzazione della componente normale.

Nel capitolo 4 si presentano i risultati di una serie estensiva di esperienze numeriche volte ad analizzare la sensitività del trasporto -per il momento limitandosi al caso *non reattivo*- alla discretizzazione spaziale, al metodo di cambiamento di scala, alle condizioni di calcolo (ovvero: precisione numerica richiesta al modello idrodinamico e condizioni al contorno) ed alla variabilità spaziale della permeabilità. Una prima serie di test è stata condotta confrontando un grid geostatistico di dimensioni contenute, per il quale è possibile ottenere un calcolo di riferimento, con grid "idrodinamici" regolari a diversa densità. Il criterio di controllo scelto per l'equivalenza delle rappresentazioni del mezzo poroso è il *flusso cumulativo* di un tracciante attraverso una frontiera del permeametro. In seguito, per un grid *geostatistico* iniziale più denso, si sono confrontate diverse geometrie di maglie, ma in assenza di un calcolo di riferimento.

Questa serie di esperienze consente di valutare l'influenza rispettiva dei diversi parametri in gioco; le conclusioni raggiunte servono da base metodologica sulla quale impostare i calcoli di trasporto reattivo oggetto della parte seguente, argomento centrale della tesi.

Seconda parte: trasporto reattivo e variabilità spaziale

La variabilità spaziale delle proprietà del mezzo poroso ha come effetto l'apparizione di cammini preferenziali e dunque di un *fronte di reazione* digitato, contrapposto al fronte uniforme dei mezzi omogenei. L'introduzione delle reazioni chimiche porta con sé la necessità di considerare diversi parametri; primo tra tutti è la velocità di reazione, che a sua volta ha senso solo in relazione al regime idrodinamico del sistema: i numeri adimensionali di Péclet e Damköhler riassumono il regime di controllo cinetico o idrodinamico delle reazioni. In questo paragrafo si è fissata la discretizzazione spaziale del mezzo poroso; per contro, si sono studiate due reazioni dal comportamento globale opposto, una di dissoluzione ed una di precipitazione. La prima rende instabile il sistema, in quanto ha una retroazione positiva sul trasporto, accelerando la propagazione delle digitazioni; la seconda al contrario lo stabilizza, opponendosi all'effetto della variabilità iniziale del sistema.

Il capitolo 5 propone una panoramica sulla bibliografia recente relativa al trasporto reattivo; illustra poi la tecnica di risoluzione algebrica dell'equilibrio delle reazioni implementata in HY-TEC, nonché il meccanismo di accoppiamento con il trasporto utilizzato dal codice. La chiusura del capitolo è dedicata alla definizione dei numeri adimensionali di Péclet e Damköhler.

Nel capitolo 6 si introduce la reazione di dissoluzione che sarà utilizzata nelle esperienze numeriche successive. Dopo una veloce analisi della chimica di reazione, si procede al calcolo di trasporto reattivo dapprima su una colonna omogenea, poi sul grid bidimensionale, sempre nel caso omogeneo, per arrivare finalmente ad un caso spazialmente variabile, evidenziandone le particolarità. Viene descritto anche il modello di corregionalizzazione scelto per le simulazioni iniziali di porosità, permeabilità e composizione minerale del mezzo, insieme alla sua parametrizzazione. L'introduzione progressiva delle "complicazioni" aiuta nella comprensione del comportamento del sistema e nella definizione delle osservabili che descrivano da una parte il comportamento complessivo dei sistemi, e dall'altra la forma del fronte di reazione ad un istante fissato. Tali osservabili sono utilizzate per sintetizzare i risultati delle simulazioni su mezzo poroso variabile, oggetto del capitolo successivo.

Il capitolo 7 riassume ed analizza i risultati della serie di esperienze numeriche condotte per la reazione di dissoluzione, confrontando l'influenza rispettiva dei parametri della variabilità spaziale e delle condizioni idrodinamiche e cinetiche. Ciò consente di compiere una classificazione quantitativa delle influenze, forse il risultato più importante di questo lavoro.

Infine il capitolo 8 analizza in maniera più rapida una reazione di precipitazione, che per sua natura è meno interessante dal punto di vista dell'effetto indotto dalla variabilità spaziale, ma che riveste nondimeno una notevole importanza in molte applicazioni pratiche.

Nel capitolo conclusivo, oltre ad un riepilogo del lavoro svolto e dei risultati ottenuti, viene presentata e discussa qualche prospettiva di applicazione della ricerca svolta e di sviluppo per ulteriori approfondimenti.

*Due articoli sottomessi ai **Comptes-rendus Géoscience** ed attualmente in corso di rilettura sono allegati a mo' di riassunto in lingua francese dei capitoli principali; questa introduzione e la conclusione sono ugualmente tradotte in francese.*

Introduction

Le transport réactif, une thématique d'actualité

Les développements récents en hydro-géo-chimie visent à étudier de façon détaillée les phénomènes qui se passent dans un milieu poreux quand un fluide contenant des substances chimiques réactives entre en contact avec la matrice rocheuse ou avec d'autres fluides de composition différente. A termes, ces études permettront de simuler de nombreux systèmes physiques avec de nombreuses et importantes applications pratiques, notamment la tenue des roches de couverture pour la séquestration géologique du CO_2 , la lixiviation in situ, ou la stimulation de puits de production par l'injection d'acide.

Le transport et les réactions chimiques sont des phénomènes couplés. Le transport assure l'apport de réactifs permettant les réactions chimiques ; celles-ci consomment certaines substances et en produisent d'autres, mais peuvent également modifier les propriétés du milieu poreux à cause de réactions de dissolution ou de précipitation de minéraux, avec comme conséquence des variations de porosité et de perméabilité. Le présent travail vise précisément à mettre en évidence la rétroaction de la chimie sur le transport, principalement à travers les variations de porosité. Plus précisément, c'est le rôle joué par la variabilité spatiale du milieu initial du milieu poreux qui est exploré, question assez négligée jusqu'à présent pour des raisons qui apparaîtront bientôt dépassées.

La résolution des équations de transport réactif nécessite une puissance de calcul élevée, qui limite jusqu'à présent le nombre de mailles et la complexité du système. La discrétisation spatiale assez grossière ainsi que l'absence de données de géochimie sont deux des raisons pour lesquelles la modélisation se limite actuellement à des milieux homogènes ou homogènes par zone, négligeant les effets résultants de la variabilité spatiale du milieu (cheminements préférentiels, irrégularité des fronts notamment) qui engendrent des incertitudes sur le comportement réel du milieu, lorsque celui-ci ne peut être suffisamment échantillonné. Le développement continu des performances des ordinateurs, en particulier la rapidité des calculs et la dimension de la mémoire, ainsi que l'amélioration des algorithmes, qui sont optimisés pour tirer le meilleur parti des calculs parallélisés sur des calculateurs mis en réseaux, rendent désormais possible l'introduction de la variabilité spatiale dans la modélisation – et qui à court terme pourrait se généraliser.

L'influence de la variabilité spatiale du milieu poreux sur l'évolution des systèmes de transport réactif est examinée principalement en termes de porosité, de perméabilité et de composition minéralogique. Le travail s'articule suivant deux axes, qui se retrouvent dans la structure de ce mémoire. Le premier aborde la question du changement d'échelle pour la perméabilité, et examine l'influence de la discrétisation spatiale sur le transport. Le second traite de l'influence de la variabilité spatiale des propriétés du milieu poreux sur le transport réactif, pour différentes conditions hydrodynamiques ou cinétiques du système.

Première partie : changement d'échelle pour le transport

La variabilité spatiale est une propriété intrinsèque à tout phénomène géologique. Sa caractérisation dépend de l'échelle à laquelle le milieu est observé, autrement dit du support auquel se rapportent les grandeurs étudiées : dimension et géométrie de la discrétisation spatiale choisie, laquelle dépend du schéma numérique adopté pour le code de calcul du transport. Les simulations géostatistiques du milieu poreux peuvent être effectuées sur des supports assez petits et réguliers, autrement dit sur une grille fine. Les calculs de transport imposent généralement un maillage plus grossier. De plus, le code HYTEC qui a été retenu utilise un maillage en polygones de Voronoï, dont les formes et les dimensions sont variables. Il en résulte un nécessaire changement d'échelle pour la perméabilité, grandeur non additive. La première partie du mémoire est consacrée à l'étude de la discrétisation spatiale et de la méthode de changement d'échelle sur le transport. Il s'agit de s'assurer que, dans la suite, l'étude de l'influence de la variabilité spatiale du milieu est dissociée des questions relatives à sa représentation.

Le chapitre 2 présente des rappels sur le transport et introduit le modèle hydrodynamique en volume finis HYTEC, qui fixe les conditions pratiques d'étude du changement d'échelle : maillage irrégulier, perméabilité scalaire.

Le troisième chapitre commence par une étude bibliographique du changement d'échelle ; une adaptation de la technique de "renormalisation simplifiée" à des mailles polygonales est proposée. Un nouvel algorithme de composition des perméabilités est introduit, la "renormalisation de la composante normale", qui tire partie des propriétés du maillage en volumes finis.

Le chapitre 4 présente les résultats de plusieurs séries d'expériences numériques. Une étude de sensibilité du transport non réactif est effectuée par rapport à la discrétisation spatiale, au mode de composition des perméabilités, aux conditions de calcul, et à la variabilité spatiale de la perméabilité. Un premier ensemble de tests est effectué à partir d'une simulation géostatistique sur une grille de dimensions réduites, de façon à obtenir un calcul de référence, qui est ensuite comparé aux résultats des calculs sur des maillages "hydrodynamiques" plus grossiers. Le critère d'équivalence pour la comparaison des différentes grilles est discuté : le flux cumulé d'un traceur parfait à travers une ligne de contrôle en sortie du perméamètre sera aussi utilisé dans la deuxième partie. Enfin, à partir d'une grille géostatistique très fine, pour laquelle aucun calcul de référence fiable n'est disponible, des tests sont menés pour différentes géométries de maillage. Ces expériences numériques permettent de quantifier l'influence respective des différents paramètres. L'expérience acquise permet de définir proprement le cadre pour les calculs de transport réactif, qui constitue le sujet central de la thèse, développé dans la deuxième partie.

Deuxième partie : influence de la variabilité spatiale sur le transport réactif

La variabilité spatiale des propriétés du milieu poreux initial se traduit par l'apparition de cheminements préférentiels et donc d'un front de réaction irrégulier, contrairement au front uniforme dans un milieu homogène. Dans cette partie, la discrétisation spatiale du milieu est fixée. La prise en compte des réactions chimiques implique la prise en compte de nombreux paramètres : vitesse de la réaction par rapport à la vitesse de Darcy dans le système, nombres adimensionnels de Péclet et Damköhler qui contrôlent la cinétique de la réaction par rapport aux conditions hydrodynamiques du système. Deux réactions opposées sont examinées : la dissolution de la calcite par injection d'acide augmente la porosité du milieu et donc sa perméabilité, avec un emballement de la réaction ; au contraire, le dépôt de gypse tend à colmater les pores et à rééquilibrer le front de réaction.

Le chapitre 5 commence par une bibliographie sur le transport réactif. La technique de résolution algébrique de l'équilibre des réactions implantée dans HYTEC est présentée, ainsi que le couplage avec le transport. Enfin, la définition des nombre adimensionnels de Péclet et Damköhler est donnée.

Le chapitre 6 présente la réaction de dissolution utilisée pour conduire les expériences numériques. Après une discussion rapide de la réaction, le transport réactif est d'abord calculé sur une colonne homogène, puis, toujours pour un milieu homogène, sur une grille bidimensionnelle, et enfin avec variabilité spatiale de certaines propriétés. Le modèle de corrélation de la porosité et de la perméabilité (et ultérieurement de la concentration) est décrit, ainsi que le paramétrage. Le milieu est rendu progressivement de plus en plus complexe. Le comportement du système est discuté et plusieurs observables sont introduites, par exemple pour décrire l'évolution de la forme du front de réaction au cours du temps. Ces observables seront utilisées au chapitre suivant pour synthétiser les résultats des calculs conduits sur les simulations géostatistiques du milieu.

Au chapitre sept, on analyse les résultats des expériences numériques pour la réaction de dissolution, et on évalue les effets respectifs des paramètres décrivant la variabilité spatiale et les conditions hydrodynamiques ou cinétiques. Une hiérarchisation de ces effets est proposée.

Enfin, au chapitre 8, la réaction de précipitation avec colmatage du milieu poreux est analysée plus rapidement. Si les effets sont moins spectaculaires, cette réaction présente cependant un grand intérêt pratique.

En conclusion, les résultats sont récapitulés et mis en perspective, et des pistes sont proposées pour de prochains développements ou approfondissements.

*Deux articles déposés aux **Comptes-rendus Géoscience** et actuellement en cours de relecture sont joints comme résumés en français des chapitres principaux. Introduction et conclusion sont également traduites.*

Capitolo 2

Il flusso e il trasporto nei mezzi porosi

In questo capitolo sono introdotte le grandezze e le equazioni alla base della trattazione del flusso e del trasporto nei mezzi porosi. L'esposizione, intenzionalmente semplificata, riguarda solamente le nozioni effettivamente utilizzate nel seguito del presente documento; il lettore potrà trovare maggiori dettagli in manuali di idrogeologia come [Marsily \(1986\)](#). Viene introdotto anche lo schema ai volumi finiti alla base del modello idrodinamico utilizzato in questa tesi, ovvero HYTEC.

2.1 Le grandezze fondamentali

2.1.1 Approccio continuo e Volume Elementare Rappresentativo

La complessità di un mezzo poroso viene semplificata sostituendo ad esso un modello di *mezzo continuo equivalente*, ad ogni punto del quale vengono applicate le proprietà di un certo volume che lo circonda. Questo volume, detto **Volume Elementare Rappresentativo**, VER, è sufficientemente grande da attenuare le fluttuazioni a piccola scala (alla scala dei pori) e sufficientemente piccolo da rappresentare le variazioni delle proprietà del mezzo tramite funzioni continue. La dimensione del VER dipende strettamente dal problema che si intende risolvere, ed è di fatto inscindibile dalla legge che governa il fenomeno fisico; tale legge è la legge di Darcy. In sintesi, il VER viene definito come il più piccolo volume del mezzo poroso per il quale il valore della proprietà che interessa non è influenzato dalle fluttuazioni microscopiche, permettendo così di definire un valore *medio* ([Bear, 1968](#)).

Tutte le leggi e le grandezze introdotte nel seguito sono allora definite alla scala del VER; non ci si preoccuperà di andare oltre, ovvero di discutere i fenomeni microscopici (alla scala dei pori) dai quali esse emergono.

La porosità

La definizione classica della **porosità totale**, indicata in questo documento con il simbolo ω , afferma:

$$\omega = \frac{\text{volume dei vuoti}}{\text{volume totale}} = 1 - \frac{\text{volume del solido}}{\text{volume totale}} \quad (2.1)$$

La **porosità cinematica o efficace** considera la parte di spazio poroso effettivamente interessata dal moto dei fluidi, ovvero i vuoti interconnessi:

$$\omega_c = \frac{\text{volume dei vuoti connessi}}{\text{volume totale}} \quad (2.2)$$

Nel resto del documento, salvo ove esplicitato, si confonderà la porosità efficace con la totale.

Superficie specifica

La **superficie specifica** si riferisce all'area di interfaccia tra i solidi e lo spazio poroso ed ha una grande importanza nelle reazioni geochimiche, perché è da questa che dipende essenzialmente l'interazione chimica tra la matrice rocciosa e le specie presenti in soluzione. Si definisce come:

$$S_s = \frac{\text{superficie dell'interfaccia}}{\text{volume del mezzo poroso}} \quad (2.3)$$

A livello dimensionale, $[S_s] = L^{-1}$. A volte, per uniformità nelle espressioni, si preferisce riferire tale superficie non al volume del mezzo poroso, ma all'unità di volume dei pori, oppure all'unità di massa del mezzo poroso, oppure ancora all'unità di volume della parte solida.

2.1.2 Dalla legge di Darcy alla nozione di permeabilità

Equazione di continuità

In maniera del tutto generale, imponendo la conservazione della massa di fluido che scorre nel mezzo poroso, si arriva all'**equazione di continuità**:

$$\text{div}(\rho \vec{u}) + \frac{\partial \rho \omega}{\partial t} + \rho q = 0 \quad (2.4)$$

\vec{u} e ρ rappresentano i valori locali (e dunque *medi sul VER*) di velocità e massa volumica del fluido; q un termine sorgente, positivo per un prelievo dal sistema.

Legge di Darcy

È una relazione empirica, ottenuta grazie ad una serie di celebri esperimenti ([Darcy, 1856](#)), che stabilisce la proporzionalità tra la portata in massa Q di acqua che attraversa la sezione A di una colonna di sabbia di lunghezza L e la differenza δh di carico idraulico applicata:

$$Q = -KA \frac{\delta h}{L} \quad (2.5)$$

Il coefficiente di proporzionalità K ha le dimensioni di una velocità. La **velocità di Darcy** è la velocità apparente del fluido se si considera la sezione intera come se non ci fosse la roccia:

$$\vec{U} = \frac{\vec{Q}}{A} \quad (2.6)$$

Tra la velocità media "reale" del fluido nei pori e la velocità di Darcy, nell'ipotesi che la porosità superficiale sia uguale alla porosità totale, sussiste la relazione: $\vec{u} = \frac{\vec{U}}{\omega}$.

[Hubbert \(1940\)](#) propose l'equazione in forma locale esprimendola non in funzione del carico ma del **potenziale idraulico** φ [$L^2 T^{-2}$]:

$$\vec{U} = -\frac{k\rho}{\mu} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(\varphi) \quad (2.7)$$

dove $\varphi = gz + \int_{p_0}^p \frac{dp}{\rho} + \frac{\vec{u}^2}{2}$, μ [$ML^{-1}T^{-1}$] è la **viscosità dinamica** del fluido e g l'accelerazione di gravità. In questa formulazione, la **permeabilità** k ha le dimensioni di una superficie e dipende solo dalla natura del mezzo poroso e non dal fluido; viene per questo chiamata **permeabilità intrinseca**.

Nelle condizioni usuali per l'idrogeologia, ovvero fluido incomprimibile (ρ varia poco al crescere della pressione¹) e piccole velocità, la legge di Darcy può essere espressa nella forma:

$$\vec{U} = -K_h \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(h) \quad (2.8)$$

dove compare la **conduttività idraulica** K_h [LT^{-1}], definita come:

$$K_h = k \frac{\rho g}{\mu} \quad (2.9)$$

Nel seguito della tesi la conduttività verrà spesso chiamata per brevità permeabilità e sarà notata con la lettera K (o eventualmente \underline{K} per evidenziarne la natura tensoriale).

Per i mezzi anisotropi si può sostituire allo scalare k (o, equivalentemente, a K_h) un **tensore** di permeabilità \underline{k} , simmetrico e di ordine 2. Tuttavia nel presente lavoro si sono considerate **solo permeabilità scalari**, o isotrope. In tali condizioni, gli autovalori del tensore \underline{k} sono tutti uguali e si confondono con la k della (2.7). In altre parole, un mezzo poroso si dice *isotropo* se la permeabilità è indipendente dalla direzione del flusso.

Se l'acquifero ha spessore l trascurabile rispetto all'estensione laterale, fatto che occorre frequentemente nella pratica idrogeologica, si può utilizzare una formulazione bidimensionale ipotizzando che il gradiente verticale del carico sia costante sulla verticale. L'integrale della conduttività idraulica sulla verticale è detto **trasmittività** [L^2T^{-1}]:

$$T = \int_{z_1}^{z_2} K_h(z) dz \quad (2.10)$$

e l'equazione di Darcy diventa:

$$\frac{Q}{l} = -T \overrightarrow{\text{grad}}(h)$$

2.1.3 L'equazione di diffusività

Combinando le equazioni di stato isoterme del fluido e della roccia, la legge di Darcy generalizzata (2.8) e l'equazione di continuità (2.4) si giunge ad un'equazione basilare, che ha la forma dell'equazione del calore e che prende il nome di **equazione di diffusività** (si veda ad esempio Marsily (1986) per maggiori dettagli sulla derivazione dell'equazione) che vale alla scala macroscopica, nella forma derivata per una falda confinata:

$$\text{div} \left(K \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(h) \right) = \mathbb{S}_s \frac{\partial h}{\partial t} + q \quad (2.11)$$

Il simbolo \mathbb{S}_s [L^{-1}] è il **coefficiente di immagazzinamento specifico** e non deve essere confuso con la superficie specifica; q è un termine sorgente, sempre positivo per un prelievo dal sistema. In caso di flusso stazionario e assenza di ricarica, l'equazione diventa:

$$\text{div} \left(K \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(h) \right) = 0 \quad (2.12)$$

¹Vale l'equazione di stato isoterma:

$$\rho = \rho_0 e^{\beta(p-p_0)}$$

dove ρ è la massa volumica del fluido, β è la compressibilità del fluido (in m^2N^{-1}), p è la pressione [$ML^{-1}T^{-2}$] nel punto considerato e p_0 una pressione di riferimento. Un'equazione analoga vale per la matrice rocciosa.

2.2 Le equazioni del trasporto

Le leggi del trasporto sono nettamente distinte da quelle che regolano l'interazione tra il mezzo poroso e le sostanze trasportate. Nel caso di assenza di interazione si parla di sostanze non reagenti o *conservative*. Per *soluto* si intendono i costituenti chimici (ionizzati o meno) solubili in acqua; nondimeno, altri sali, normalmente considerati non solubili, sono in realtà presenti in uno stato *dissolto* (o *tracce di concentrazione*), dal momento che l'insolubilità non è mai totale. Infine, si devono anche considerare quei costituenti che hanno la forma di grandi aggregati molecolari, come i colloidali, che possono essere filtrati meccanicamente dal mezzo poroso durante il loro moto. I meccanismi di trasporto sono fondamentalmente tre: convezione, diffusione e dispersione cinematica; prima di introdurli, però, è bene soffermarsi sul concetto di *concentrazione*.

2.2.1 La concentrazione

Esistono diversi modi di definire la concentrazione di un soluto (e, per estensione, di un minerale) in un volume d'acqua. Le più importanti sono:

volumica: massa di soluto per unità di volume della soluzione (kg/m^3 o g/l);

massica: è la massa di soluto per unità di massa della soluzione (ossia massa solvente+massa soluto). È adimensionale, in kg/kg o ppm, parti per milione;

molarità: unità SI, è definita come il numero di moli di soluto per unità di volume della soluzione (mol/m^3);

molalità: è il numero di moli di soluto per unità di massa del solvente (mol/kg);

In idrogeochimica anche la composizione mineralogica di un sistema si esprime in termini di concentrazione, ovvero riferendola all'unità (volumica, massica, ...) *di soluzione* piuttosto che all'unità *di roccia*, dove per roccia si intende l'insieme di matrice rocciosa e spazio poroso saturo. Per riferirsi a questo concetto si usa spesso la locuzione di concentrazione di minerale *vista dalla soluzione*. Essa dipende allora dalla porosità del mezzo: un g/l di calcite vista dalla soluzione in un mezzo poroso con porosità di 0.3 equivale a 0.3 kg di calcite per litro di roccia. Questa maniera di definire le grandezze può essere particolarmente controintuitiva; vi si deve prestare molta attenzione e, soprattutto, indicare con precisione le unità di misura.

Nelle pagine che seguono, quando si parlerà di concentrazione, indicata con c , si intenderà la **concentrazione volumica** di una soluzione.

2.2.2 Convezione, diffusione e dispersione cinematica

I meccanismi fisici alla base del trasporto avvengono in buona parte ad una scala microscopica.

La convezione (o advezione)

Rappresenta il trasporto dei soluti dovuto al moto del fluido. Poiché solo una parte dell'acqua presente in un mezzo poroso saturato è effettivamente libera di circolare sotto l'influenza del gradiente del carico idraulico, è più corretto utilizzare la porosità cinematica (definizione (2.2) a pagina 7). La frazione immobile, che aderisce alla superficie dei pori, viene detta acqua **adesiva** o **pellicolare**.

L'equazione del moto convettivo si scrive:

$$-\operatorname{div}(c\vec{U}) = \omega_c \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2.13)$$

dove c è la concentrazione volumica del soluto e \vec{U} la velocità di Darcy.

Diffusione molecolare

È un fenomeno fisico legato all'agitazione molecolare. In un fluido in quiete i moti Browniani proiettano le particelle in ogni direzione dello spazio; se la concentrazione della soluzione non è uniforme nello spazio (ovvero, se esiste un *gradiente di concentrazione* tra due punti "vicini"), il punto ad alta concentrazione invia mediamente in ogni direzione più particelle di quanto non faccia il punto a minore concentrazione. Il risultato è dunque che le particelle di soluto sono trasferite dalle zone ad alta concentrazione a quelle a concentrazione minore.

La **legge di Fick** esprime l'osservazione sperimentale che il flusso ϕ di massa di particelle in un fluido in quiete è proporzionale al gradiente di concentrazione:

$$\phi = -d_0 \overrightarrow{\text{grad}}(c) \quad (2.14)$$

Il coefficiente d_0 [L^2T^{-1}], è il **coefficiente di diffusione molecolare** nell'acqua libera, è isotropico e se ne conosce l'espressione analitica².

Se il trasporto di sostanze in un fluido in quiete è dovuto solo a diffusione Fickiana, la legge del moto si scrive:

$$\text{div} \left(d_0 \overrightarrow{\text{grad}}(c) \right) = \frac{\partial c}{\partial t}$$

Nei mezzi porosi la diffusione molecolare agisce in tutta la fase fluida (sia la parte mobile che immobile). Il solido (la matrice rocciosa) attenua i moti browniani delle particelle; il **coefficiente di diffusione** D_p in un mezzo poroso è dunque minore di d_0 , normalmente di circa dieci ordini di grandezza.

L'equazione del moto diffusivo in un mezzo poroso si scrive:

$$\begin{aligned} \omega \frac{\partial c}{\partial t} &= -\text{div} \left(\omega D_p \overrightarrow{\text{grad}}(c) \right) \\ &= -\text{div} \left(D_e \overrightarrow{\text{grad}}(c) \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

dove si è definito un coefficiente di diffusione **effettivo** $D_e = \omega D_p$.

Dispersione cinematica

È un fenomeno di miscelamento dovuto all'eterogeneità delle velocità microscopiche all'interno del mezzo poroso: velocità differenti da un poro all'altro, profilo di velocità non costante all'interno di un poro.

Di fatto la dispersione cinematica è il prodotto di un campo di velocità reale la cui natura e complessità, alla scala del VER, sono sconosciute, e che è totalmente trascurato nell'ipotesi convettiva, dove si utilizza la velocità media di Darcy, grandezza operativa che assume che tutto il mezzo poroso sia aperto al flusso. La divisione del trasporto in un termine convettivo, che rappresenta i cambiamenti *medi*, ed uno dispersivo, che tiene conto dell'eterogeneità del mezzo, è comunque piuttosto arbitraria (Marsily, 1986). La legge della dispersione cinematica ha la forma seguente:

$$\phi_d = -\underline{D} \overrightarrow{\text{grad}}(c)$$

dunque è simile alla legge di Fick; ma in questo caso \underline{D} è un tensore simmetrico e del secondo ordine, che ha come direzioni principali la direzione del vettore velocità del fluido (indipendente

²Tale relazione è detta di Einstein:

$$d_0 = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\mu r}$$

dove N è il numero di Avogadro, R la costante dei gas perfetti, T la temperatura del fluido, μ la sua viscosità e r il raggio medio delle particelle che diffondono.

dal mezzo) e due altre direzioni ortogonali e i cui coefficienti dipendono essi stessi dal modulo delle velocità. \underline{D} , scritto nelle sue direzioni principali di anisotropia:

$$\underline{D} = \begin{bmatrix} D_l & 0 & 0 \\ 0 & D_t & 0 \\ 0 & 0 & D_t \end{bmatrix}$$

con l e t indicanti longitudinale e trasversa. C'è da notare che \underline{D} è *sempre* anisotropo, anche se il mezzo poroso ha permeabilità isotropa: la dispersione nella direzione del flusso è sempre maggiore che nella normale. Se fosse presente il solo moto convettivo, un tracciante iniettato in un punto procederebbe all'interno del mezzo poroso senza allargarsi.

In generale, per le condizioni normali di velocità, si accettano le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned} D_l &= \alpha_l |U| \\ D_t &= \alpha_t |U| \end{aligned} \quad (2.16)$$

dove i coefficienti α , che hanno la dimensione di una lunghezza, sono detti *dispersività*, rispettivamente longitudinale e trasversale; la seconda è in genere molto più piccola della prima.

Nel codice di calcolo utilizzato nel seguito, analogamente a quanto mostrato per la permeabilità, il tensore di diffusività \underline{D} è però ridotto ad uno scalare D . L'equazione del moto dispersivo si scrive allora:

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} \left(D \overrightarrow{\text{grad}}(c) \right) \quad (2.17)$$

2.2.3 L'equazione generale del trasporto.

Combinando in una sola le tre equazioni del moto appena descritte, trascurando per il momento il termine sorgente (che rende conto dei fenomeni chimici o fisici che possono generare una non-conservatività della massa di soluto) si arriva a:

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} \left((D + D_e) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c) - c \vec{U} \right)$$

Riunendo i termini D_e e D , ovvero sommando il termine diffusivo e quello dispersivo:

$$D = \omega D_p + \alpha_L |\vec{U}|$$

d'ora in poi indicato semplicemente con D , si ottiene finalmente la forma dell'equazione del trasporto:

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} \left(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c) - c \vec{U} \right) \quad (2.18)$$

2.3 Soluzione numerica del trasporto: HYTEC

Alla scala del VER il mezzo poroso è un *continuum* ad ogni punto del quale è associata una grandezza definita su un supporto finito. Per poter rappresentare un mezzo poroso in un modello di risoluzione numerica delle equazioni del flusso e del trasporto è però in ogni caso necessaria una *discretizzazione* spaziale: si partiziona il dominio in una serie di volumi giustapposti a ciascuno dei quali è poi necessario assegnare un valore di porosità, permeabilità e così via; occorre naturalmente che tale valore sia rappresentativo del continuum soggiacente, e che la discretizzazione sia sufficientemente densa da poter descrivere con precisione il comportamento del mezzo nel suo complesso.

La scelta di tale discretizzazione spaziale dipende dal modello idrodinamico che si intende utilizzare; per quanto ci riguarda, HYTEC, il codice di calcolo del trasporto e della geochimica, usa uno schema ai *volumi finiti*, detto anche *differenze finite integrali* su una tessellazione spaziale in poligoni di Voronoi.

2.3.1 Poligoni di Voronoï

Sia $\{P_1, \dots, P_N\}$ un insieme di punti, detti *nodi*, disposti arbitrariamente nel piano. I poligoni convessi individuati dalle mediatrici dei segmenti che uniscono successivamente tutti i nodi vicini sono detti *poligoni di Voronoï*³.

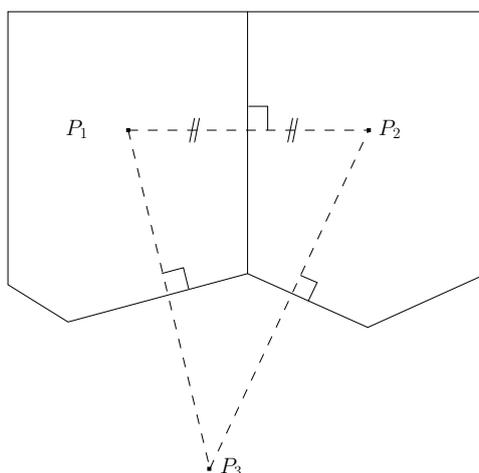


Figura 2.1: Proprietà dei poligoni di Voronoï

Un poligono di Voronoï è il luogo geometrico dei punti la cui distanza dal centro del poligono è minore rispetto ad ogni altro nodo. Una tessellazione di Voronoï è costituita da poligoni di Voronoï; è per costruzione unica per un insieme fissato di nodi.

Il *duale* della tessellazione in poligoni di Voronoï è la *triangolazione di Delaunay*, che si ottiene unendo i centri di poligoni adiacenti in modo che i triangoli risultanti assomiglino il più possibile a triangoli equilateri e che la circonferenza passante per i tre vertici di un triangolo non contenga nessun altro vertice della triangolazione.

Le discretizzazioni in poligoni di Voronoï si prestano molto bene alla descrizione di domini arbitrariamente complessi, grazie alla possibilità di far variare localmente la densità di poligoni -quello che viene chiamato grid *non-strutturato* o *multiscala*- senza alcuna difficoltà. Inoltre, il

³Esistono diversi nomi per lo stesso concetto: tessellazione di Dirichlet, diagramma di Voronoï e ancora poligoni di Thiessen; in questo documento verrà utilizzata in maniera quasi esclusiva la dicitura **poligoni di Voronoï**.

fatto che la frontiera tra due maglie adiacenti sia equidistante dai loro centri semplifica di molto il calcolo del flusso di una grandezza attraverso la frontiera.

2.3.2 Discretizzazione delle equazioni in HYTEC

Si tratta di calcolare una soluzione dell'equazione (2.18) su tutto il dominio discretizzato in poligoni di Voronoï. Tutto il lavoro alla base di questo documento è stato condotto con un'ipotesi molto forte: *l'isotropia della permeabilità e della dispersività*. Questo significa essenzialmente che il tensore \underline{D} si riduce ad uno scalare D :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} \left(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c) - c \vec{U} \right) \quad (2.19)$$

Analogamente, nell'equazione di diffusività (2.12) il tensore di permeabilità \underline{K} viene sostituito da uno scalare K .

L'approssimazione di volumi finiti (Marsily, 1986; Lagneau, 2003) consiste nel risolvere le (2.12) e (2.19) imponendo che ne sia verificato l'integrale su ciascun elemento A_i :

$$\iint_{A_i} \frac{\partial \omega c}{\partial t} d\Omega = \iint_{A_i} \text{div} \left(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c) - c \vec{U} \right) d\Omega \quad (2.20)$$

$$= \int_{\partial A_i} \left(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c) - c \vec{U} \right) \cdot \hat{n} ds \quad (2.21)$$

La (2.21) si ottiene applicando il teorema di Green, rimpiazzando l'integrale della divergenza con il flusso sulla frontiera; \hat{n} è il versore normale esterno alla frontiera, ds l'elemento infinitesimo di lunghezza della frontiera ∂A_i . Il termine temporale (il membro di sinistra dell'equazione)

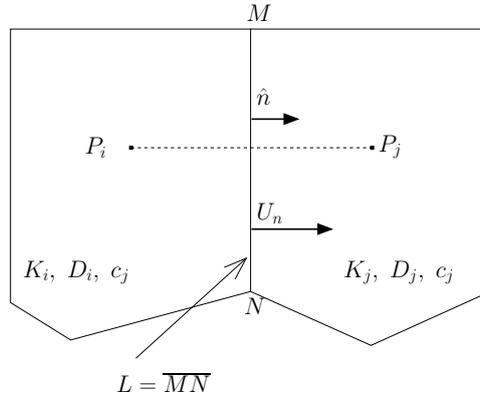


Figura 2.2: Grandezze definite su una tessellazione di Voronoï

viene in genere approssimato con uno schema di Eulero. Per il momento è però più interessante il secondo membro della (2.21), ovvero il termine convettivo. L'integrale viene discretizzato in una sommatoria facendo l'ipotesi che le grandezze in gioco siano costanti su ciascun segmento di frontiera:

$$\iint_{A_i} \frac{\partial \omega c}{\partial t} d\Omega \simeq \sum_j L_{ij} \left[D_{ij} \overrightarrow{\text{grad}}(c) - c_{ij} \vec{U} \right] \cdot \hat{n} \quad (2.22)$$

l'indice j indica i poligoni adiacenti al poligono A_i , mentre $\|ij\|$ indica la distanza tra i centri. Nella (2.22) è implicita l'ipotesi che il termine dispersivo equivalente alla frontiera delle maglie D_{ij} sia calcolabile con una media armonica (con un ragionamento analogo alla permeabilità

equivalente di due mezzi porosi in serie): $D_{ij} = \frac{2}{\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_j}}$. A questo proposito, la simmetria dei

centri di poligoni di Voronoï adiacenti rispetto alla loro frontiera consente una media semplice e non ponderata dalla geometria delle diverse maglie.

Il gradiente di c può essere facilmente discretizzato con una differenza centrata: $\overrightarrow{\text{grad}}(c) = \frac{c_j - c_i}{\|ij\|}$; ma è utile lasciarlo espresso per semplificare la notazione nei passaggi successivi. Resta da riscrivere il termine c_{ij} , che, se si vuole, si riferisce alla concentrazione del fluido che attraversa la frontiera delle maglie. Uno *schema centrato* esprime questa grandezza come la media aritmetica (ovvero, differenza centrata) delle concentrazioni c_i e c_j . Tuttavia un tale schema è solo *condizionatamente stabile* e la condizione si può esprimere:

$$\alpha_{cinematica} \geq \frac{dx_i}{2} \quad (2.23)$$

ovvero la dispersività cinematica deve essere sempre maggiore della dimensione lineare che caratterizza le maglie del dominio discretizzato.

Una tale condizione è di impaccio laddove si utilizzino domini complessi con parti molto più dense di altre raffittimenti, ovvero se si vuole sfruttare appieno la versatilità offerta dalle tessellazioni di Voronoï. È allora in genere preferibile utilizzare uno schema *decentrato* sfruttando lo sviluppo in serie di Taylor al primo ordine di c_i che dà:

$$c_i = c_{ij} + \overrightarrow{\text{grad}}(c)|_{ij} \cdot \frac{\vec{dx}}{2} + o(dx) \Rightarrow c_{ij} = c_i - \overrightarrow{\text{grad}}(c) \cdot \frac{\vec{dx}}{2}$$

dove \vec{dx} , la distanza tra la frontiera ed il centro, è diretto lungo la congiungente i due centri, e dunque ha la stessa orientazione del versore \hat{n} normale alla frontiera, positivo nel senso del flusso. Per questo schema, il secondo membro può dunque essere scritto, notando con il simbolo U_n la componente della velocità di Darcy normale alla frontiera (cfr. figura 2.2):

$$\sum_j L_{ij} \left[D_{ij} \overrightarrow{\text{grad}}(c) - c_{ij} \vec{U} \right] \cdot \hat{n} \simeq \sum_j L_{ij} \left[D_{ij} \overrightarrow{\text{grad}}(c) - \left(c_i - \overrightarrow{\text{grad}}(c) \cdot \frac{\vec{dx}}{2} \right) \cdot \vec{U} \right] \cdot \hat{n} \quad (2.24)$$

$$= \sum_j L_{ij} \left[\left(D_{ij} + \frac{\|\vec{dx}\|}{2} \|U_n\| \right) \overrightarrow{\text{grad}}(c) \cdot \hat{n} - c_i U_n \right] \quad (2.25)$$

dove si vede apparire un termine $\frac{\|\vec{dx}\|}{2} \|U_n\|$, di origine puramente matematica, e che per questo prende proprio il nome di **dispersività numerica**, e che dipende linearmente dalla dimensione delle maglie della discretizzazione spaziale, oltre che dal modulo della velocità di Darcy. Un tale schema è spazialmente *incondizionatamente stabile*.

In pratica allora si è costretti o ad accettare l'instabilità dello schema numerico, oppure ad introdurre un ulteriore termine "dispersivo" che aggiunge incertezza alla soluzione; sarà mostrato nel capitolo 4.2.3 come la scelta dello schema di discretizzazione comporti conseguenze non trascurabili nel confronto di geometrie diverse.

2.3.3 Criterio di stabilità di Courant-Friedrich-Levy per grid non strutturati

Lo schema decentrato appena descritto per il termine convettivo è *condizionatamente stabile* in tempo (Rouy, 2004); in pratica ciò significa che il passo di discretizzazione temporale deve essere limitato in funzione di una condizione detta *di Courant-Friedrich-Levy*. Per una discretizzazione

in poligoni di Voronoï composta da maglie poligonali di forma qualunque e per velocità di Darcy non uniformi, tale condizione si scrive:

$$\Delta t < l_{CFL} \frac{\omega A_i}{P_i \times |U_i| \cdot (1 + \frac{2\alpha_i P_i}{A_i})} \quad (2.26)$$

con Δt passo temporale, A_i e P_i rispettivamente superficie e perimetro dell' i -esima maglia; α_i è la dispersività cinematica della maglia, ed infine $|U_i|$ il modulo della velocità di Darcy locale. La l_{CFL} è detta *costante di Courant*; per la stabilità essa deve essere minore o uguale a 1.

Il passo temporale massimo autorizzabile per la simulazione con lo schema ai volumi finiti dipende allora sia dalla **discretizzazione spaziale** che dai **contrast di velocità** all'interno del mezzo: più un mezzo è eterogeneo, o a forte dispersività cinematica, più le simulazioni idrodinamiche saranno costose in termini di durata e meno affidabili in termini di precisione numerica. Questo fatto ha un'importanza diretta nella predisposizione delle esperienze numeriche che verranno illustrate nei capitoli seguenti.

Capitolo 3

Il cambiamento di scala

3.1 Introduzione

Ai fini del calcolo numerico, la rappresentazione di un mezzo poroso passa per forza di cose per una discretizzazione spaziale del dominio che si deve descrivere. Le proprietà del mezzo come la permeabilità e la porosità vengono allora definite su ogni volume elementare di tale discretizzazione, che prende il nome di *supporto*; il supporto deve essere maggiore o uguale al VER.

Le simulazioni geostatistiche, o comunque le rappresentazioni “geologiche” del mezzo poroso, vengono in generale condotte su un supporto piccolo e regolare (quadrato o cubico); in questa memoria ci si riferirà spesso a questa scala proprio con l’appellativo di *geostatistica*, per indicare univocamente il supporto di riferimento, o ancora *macroscopica*, seguendo la terminologia adottata in [Renard \(1997\)](#).

Le simulazioni idrodinamiche, al contrario, sono condotte su una discretizzazione spaziale molto più grossolana, e questo essenzialmente per limitare i tempi di calcolo, che dipendono fortemente dal numero di maglie del dominio. In più, il modello idrodinamico utilizzato nel corso di questa tesi utilizza una discretizzazione spaziale in poligoni di Voronoï (paragrafo [2.3.1](#)), in generale composta da poligoni irregolari in forma e dimensione. Il supporto alla scala *megascopica* o, brevemente, *idrodinamica*, è dunque diverso da quello della simulazione; l’operazione di derivare le proprietà del mezzo poroso alla scala più grossolana a partire da quelle alla scala inferiore prende appunto il nome di *cambiamento di scala* o *upscaling*.

L’upscaling è un’operazione molto semplice per le grandezze sommabili, come la porosità e il volume di un minerale; corrisponde in questo caso alla media aritmetica delle grandezze a piccola scala. La permeabilità, al contrario, non è sommabile; la permeabilità media non è uguale alla media aritmetica delle permeabilità. In generale essa dipende, oltre che dalla geometria del supporto, dalle condizioni ai limiti del problema idrodinamico.

In questo capitolo ci si occupa dunque delle tecniche di cambiamento di scala per la permeabilità; esso comincia con una discussione sul concetto di equivalenza tra le permeabilità alle diverse scale, per poi passare ad una rapida esposizione di risultati disponibili in letteratura. La sintesi bibliografica è per forza di cose concisa, e basata essenzialmente su quella compilata da Renard ([Renard e Marsily, 1997](#); [Renard, 1997](#)), ed è a questa che il lettore può riferirsi per trovare i dettagli che esulano da questo manoscritto. In particolare qui sono tralasciati molti particolari inerenti l’anisotropia del tensore di permeabilità. In seguito saranno illustrate le tecniche, in parte originali, sviluppate per le esigenze specifiche del trasporto reattivo; tali tecniche saranno poi confrontate in una serie di test, nel capitolo seguente.

3.1.1 Il concetto di permeabilità equivalente

Le equazioni ricavate nel capitolo precedente descrivono il moto di un fluido nel sottosuolo alla scala (almeno) del VER, ovvero macroscopica. Per semplificare la terminologia, si identificherà tale scala con quella *geostatistica*; il che significa che la scala “di partenza” altro non è che la più piccola scala per la quale sia possibile scrivere le suddette equazioni.

Per riferirsi alla scala superiore, alla quale possono essere effettivamente condotti i test numerici, viene introdotto il concetto di permeabilità *equivalente*, ovvero che assicura lo stesso comportamento del modello macroscopico relativamente a un criterio definito. Esistono due “interpretazioni” del concetto di permeabilità equivalente: la permeabilità *effettiva* K_{ef} e la permeabilità *dei blocchi* K_b :

K_{ef} : si riferisce ad un mezzo statisticamente omogeneo a grande scala, che può essere pensato come la realizzazione di una Funzione Aleatoria, generalmente stazionaria, caratterizzata da una distanza di correlazione. È una grandezza fisica *intrinseca*, indipendente dalle condizioni ai limiti macroscopiche, che *appare* se la distanza di correlazione è piccola rispetto all'estensione del dominio e se il flusso è mediamente uniforme.

K_b : è la permeabilità equivalente che viene assegnata ad un blocco di dimensione finita per un determinato problema idrodinamico. Essa non è una proprietà intrinseca del mezzo poroso alla scala cui si osserva, ma piuttosto un *intermediario di calcolo* che viene definito in base alle condizioni al contorno ed al metodo di risoluzione numerica delle equazioni differenziali (differenze finite, elementi finiti, ...) in modo che il calcolo alla scala megascopica sia coerente con quello alla scala geostatistica; in generale non è unica. La validità stessa della legge di Darcy può dunque essere messa in discussione, sostituita da *criteri di equivalenza*.

In effetti, se il blocco megascopico è sufficientemente grande, la permeabilità dei blocchi tende alla permeabilità effettiva se quest'ultima esiste. È piuttosto sulla permeabilità dei blocchi che si concentra questo lavoro; in linea di massima, e se non diversamente specificato, per permeabilità equivalente si intenderà sempre la permeabilità dei blocchi.

3.1.2 I criteri di equivalenza

La permeabilità dei blocchi è dunque il tensore di permeabilità che *dovrebbe* rappresentare un mezzo poroso eterogeneo. Poiché nella pratica l'equivalenza completa è impossibile, si devono definire dei *criteri* che individuano la proprietà che il tensore di permeabilità equivalente deve mantenere rispetto al mezzo eterogeneo iniziale. I criteri più spesso adottati sono:

1. Il primo e tuttora più in voga criterio è senza dubbio l'uguaglianza dei flussi alle frontiere del dominio (Cardwell e Parsons, 1945):

$$\int_{\partial\Omega} \vec{U} \cdot \vec{n} \, d\omega = \int_{\partial\Omega} \vec{v} \cdot \vec{n} \, d\omega$$

dove \vec{U} e \vec{v} sono rispettivamente le velocità dell'acqua definite sulla griglia megascopica e geostatistica e \vec{n} il versore normale uscente alla frontiera $\partial\Omega$.

2. Uguaglianza delle energie dissipate dalle forze viscosse durante il moto dell'acqua (Mathéron, 1967):

$$\int_{\Omega} -\rho g \text{grad}(H) \cdot \vec{U} \, d\omega = \int_{\Omega} -\rho g \text{grad}(h) \cdot \vec{v} \, d\omega$$

con H e h carico idraulico alla scala megascopica e geostatistica, ρ densità dell'acqua e g accelerazione di gravità;

3. nel caso in cui esista una legge di Darcy alla scala megascopica $\vec{U} = -K_b \text{grad}(H)$, [Renard \(1997\)](#); [Rubin e Gomez-Hernandez \(1990\)](#) propongono l'uguaglianza della media delle velocità e del gradiente medio del carico:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \text{grad}(h) \omega = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \text{grad}(H) d\omega \quad \text{e} \quad \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \vec{v} d\omega = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \vec{U} d\omega$$

4. Nel caso di trasporto, i **tempi di arrivo** alla frontiera del dominio.

Da notare che questi criteri sono tra loro equivalenti solo in determinate condizioni (ad esempio in condizioni al contorno di carico periodico).

3.2 Il cambiamento di scala

Nel seguito ci si interesserà principalmente ai metodi di cambiamento di scala detti *euristici*, ovvero che permettono di ottenere un valore unico e *plausibile* della permeabilità equivalente senza risolvere un problema diretto. In particolare, essi suppongono che il campo di permeabilità equivalente alla scala idrodinamica sia indipendente dalle condizioni al contorno, supponendo noto il campo di permeabilità alla scala geostatistica.

Per una classificazione esaustiva dei metodi di cambiamento di scala si rimanda a [Renard e de Marsily \(1997\)](#).

3.2.1 Medie di potenze

Uno dei rari risultati esatti si ha in \mathbb{R}^2 , dove [Matheron \(1967\)](#) ha dimostrato che la permeabilità equivalente è **la media geometrica** delle permeabilità dei blocchi, se il mezzo è **lognormale isotropo** o una **scacchiera** binaria invariante per rotazione di 90 gradi.

[Journel et al. \(1986\)](#) hanno evidenziato che una media di potenze detta all'ordine $p \in [-1, 1]$ può apparire come risultato analitico esatto a seconda delle condizioni al contorno del problema:

$$\mu_p = \left(\frac{1}{V} \int_V K(x)^p dv \right)^{\frac{1}{p}} \quad (3.1)$$

Questa formula è del tutto generale e corrisponde alla media armonica se $p = -1$, aritmetica se $p = 1$ e geometrica se $p \rightarrow 0$.

[Matheron \(1967\)](#) mostra inoltre che per mezzi statisticamente omogenei e isotropi si ha $p = 1 - \frac{2}{n}$, con n numero di dimensioni dello spazio. In \mathbb{R}^2 si ottiene la media geometrica:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{1}{V} \int_V K(x)^p dv \right)^{\frac{1}{p}} = \mu_g$$

3.2.2 Disuguaglianze, limiti teorici e loro composizione

La **disuguaglianza fondamentale** è quella enunciata da [Wiener \(1912\)](#) e dimostrata tra gli altri in [Matheron \(1967\)](#). È detta fondamentale perché è sempre verificata: stabilisce che la media armonica e la media aritmetica sono rispettivamente i limiti inferiore e superiore della permeabilità equivalente:

$$\mu_h \leq K_{eq} \leq \mu_a \quad (3.2)$$

Diversi sono i tentativi di restringere l'ampiezza di questo intervallo. Ad esempio [Hashin e Shtrikman \(1963\)](#) propongono dei valori per un mezzo binario costituito da sfere a permeabilità

costante K_1 ricoperte da uno spessore a permeabilità K_2 . La massima permeabilità equivalente si ha quando $K_1 < K_2$, la minima si ha invertendo i valori. Tuttavia l'intervallo tra i due limiti è poco minore di quello fondamentale. [Matheron \(1993\)](#) ha proposto dei limiti più precisi per il caso di mosaico aleatorio bidimensionale isotropo.

Il risultato più interessante è quello ottenuto da Cardwell e Parsons ([Cardwell e Parsons, 1945](#)), i quali dimostrano che per un assemblaggio di maglie tridimensionali a permeabilità costante su una griglia regolare, e per una direzione fissata del flusso (supposto diretto lungo l'asse delle x), si ha:

$$\mu_a^z(\mu_a^y(\mu_h^x)) \leq K_{ef} \leq \mu_h^x(\mu_a^z(\mu_a^y)) \quad (3.3)$$

dove μ_a è la media aritmetica e μ_h la media armonica, da applicare se la direzione in cui si raggruppano le maglie è rispettivamente perpendicolare o parallela rispetto alla direzione del flusso, mentre con x , y e z sono indicati gli assi del sistema di riferimento.

Nel piano l'equazione, insieme al significato dei simboli, è veramente intuitiva:

$$\mu_a^\perp(\mu_h^\parallel) \leq K_{ef} \leq \mu_h^\parallel(\mu_a^\perp) \quad (3.4)$$

La congettura di Matheron

Matheron ha proposto una formula che dovrebbe valere per uno spazio euclideo di dimensione n , per mezzo non lognormale isotropo. In pratica definisce la permeabilità effettiva come media di potenze della media aritmetica e armonica (ovvero dei limiti di Wiener):

$$K_{ef} = (\mu_a)^\alpha (\mu_h)^{1-\alpha} \quad \text{con} \quad \alpha \in [0, 1] \quad (3.5)$$

se il mezzo è statisticamente omogeneo e isotropo, allora $\alpha = \frac{n-1}{n}$. Questo risultato è esatto nel caso di permeabilità fattorizzate; per $n = 2$ e mezzo lognormale isotropo, la $K_{Matheron}$ tende alla media geometrica. [Ababou \[rif.bib\]](#) fornisce una versione per mezzo anisotropo ma statisticamente omogeneo.

Un risultato conseguente alla congettura di Matheron è lo sviluppo in serie proposto da [Gutjahr \(1978\)](#); [Dagan \(1993\)](#); [Noetinger \(1994\)](#) utilizzando la teoria delle perturbazioni:

$$K_{ef} = \mu_g \exp\left(\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{n}\right)\sigma^2\right) \quad (3.6)$$

dove σ^2 è la varianza del logaritmo delle permeabilità.

Limiti di Cardwell e Parsons e sviluppo di Krueel-Romeu

[Guerrillot et al. \(1990\)](#) propongono la media geometrica degli estremanti di Cardwell e Parsons.

[Krueel-Romeu \(1994\)](#) generalizza questa idea modificando l'ordine di raggruppamento proposto inizialmente da Cardwell e Parsons e proponendo allo stesso tempo una formula di composizione per media di potenze che permette di prendere in conto l'anisotropia della permeabilità tramite gli esponenti. La parte più originale del suo lavoro consiste nello sviluppare una soluzione analitica approssimata per stimare la permeabilità K_{DF} (DF sta per *Differenze Finite*) di una griglia bi- o tridimensionale. Essa è definita come la permeabilità che si ottiene risolvendo l'equazione di diffusività alle differenze finite, con schema diretto e condizioni ai limiti di tipo periodico, per una $\sigma_{\ln k}^2$ sufficientemente piccola.

Tra l'altro, il lavoro di Krueel-Romeu segna un altro importante risultato: dimostra e quantifica l'errore sistematico introdotto dalla regola di ponderazione armonica per le trasmissività inter-maglia nella formulazione delle differenze finite, errore che può essere stimato osservando la velocità di convergenza delle K_{DF} al valore teorico (uno sviluppo in serie di $\sigma_{\ln k}^2$) al raffittimento

della griglia. Egli imputa l'errore, che conduce ad un'importante sottostima della permeabilità reale, all'ipotesi di flusso monodimensionale che soggiace alla regola di ponderazione armonica; questa ipotesi diventa rapidamente falsa all'aumentare della varianza della K , soprattutto in \mathbb{R}^3 .

3.2.3 Rinormalizzazione Semplificata

Il metodo di Rinormalizzazione Semplificata proposto da Le Loc'h (1987); Renard e de Marsily (1997); Renard (1997) è un algoritmo iterativo che per le sue caratteristiche è utilizzato anche in numerose recenti pubblicazioni, da diversi autori (ad esempio: (Galli et al., 1996; Lunati et al., 2001)).

È un metodo euristico, rapido, ma che permette allo stesso tempo di mantenere l'informazione relativa alla distribuzione delle permeabilità all'interno del blocco equivalente (figura 3.1). L'algoritmo è stato proposto dagli autori per maglie rettangolari uniformi, a 2 o 3 dimensioni, con i tensori delle permeabilità iniziali supposti diagonali, ovvero supponendo che gli assi principali di anisotropia delle permeabilità siano diretti come gli assi della griglia.

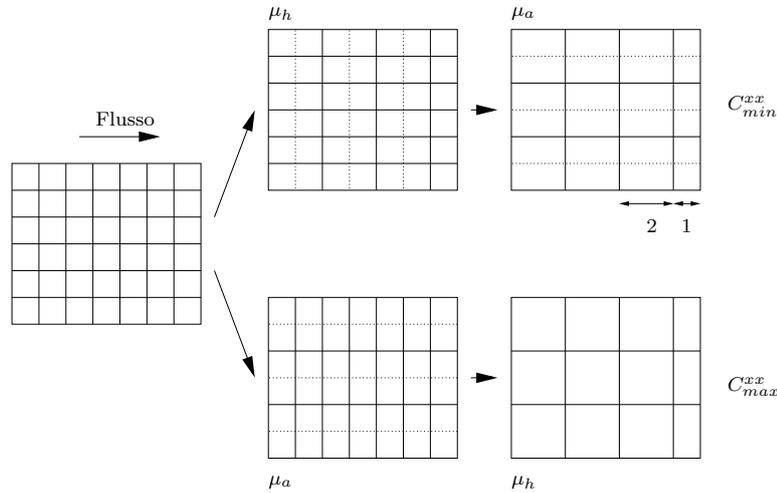


Figura 3.1: Schema in 2D delle approssimazioni successive nel caso di Rinormalizzazione Semplificata. Nel caso di blocchi rettangolari, Renard propone di ponderare le medie secondo la dimensione delle maglie. In figura sono rappresentati due pesi d'esempio (da Renard (1997)).

Esso consiste nel raggruppare iterativamente a 2 a 2 celle adiacenti alternando ad ogni passo la direzione su cui si effettua la media, in pratica alternando la media aritmetica e l'armonica a seconda che si mediano due celle disposte rispettivamente in parallelo o in serie rispetto al flusso (o meglio, rispetto all'asse principale di anisotropia del tensore di permeabilità di cui si sta calcolando il cambiamento di scala). Il procedimento si reitera fino ad ottenere un solo valore per la maglia.

In \mathbb{R}^2 si ottengono allora due valori per ogni asse, a seconda della direzione con la quale si comincia il calcolo; i due valori saranno rispettivamente l'estremo superiore e inferiore della K_b . Questi due estremanti possono finalmente essere ricomposti con una media di potenze il cui esponente, calcolato con un approccio derivato dagli sviluppi analitici introdotti da Krueel-Romeu, prendono in conto l'anisotropia del mezzo; Le Loc'h propone invece la media geometrica per mezzi isotropi. Renard (1997) fornisce le formule per calcolare il tensore completo di permeabilità, anche in \mathbb{R}^3 , nel caso in cui la permeabilità macroscopica sia tensoriale.

In ogni caso, il metodo di Rinormalizzazione Semplificata fornisce i termini diagonali del

tensor di permeabilità equivalente, anche se si parte da valori *scalari* di permeabilità macroscopica:

$$\underline{K}_b = \begin{bmatrix} K_{rs}^{xx} & 0 \\ 0 & K_{rs}^{yy} \end{bmatrix}$$

con, in generale, $K_{rs}^{xx} \neq K_{rs}^{yy}$. Se si vuole ottenere una K_b scalare, si deve a questo punto calcolare un'ulteriore media delle componenti K_{rs}^{xx} e K_{rs}^{yy} ; ma un tale calcolo può essere condotto solo se si conosce la direzione del gradiente idraulico, e dunque del flusso. In questo caso, le componenti lungo x e y del versore diretto come il gradiente idraulico costituiranno i pesi della media aritmetica ponderata del tensore \underline{K}_b calcolato dalla Rinormalizzazione Semplificata. Se tale direzione non è nota, l'imprecisione associata alla media ponderata degrada rapidamente l'affidabilità del metodo.

3.3 Adattamento degli algoritmi

Le caratteristiche del nostro problema, ovvero permeabilità scalare, passaggio da grid regolare uniforme ad uno a maglie poligonali di forma e dimensioni molto variabili, non sovrapposti, impediscono di utilizzare tecniche deterministiche come i metodi che prevedono la risoluzione dell'equazione del flusso (come il General Tensor Scaling, o la K_{DF} di Krueel-Romeu). Di fatto, i metodi euristici per il calcolo della permeabilità dei blocchi sembrano i più attraenti, previa adattamento ed, eventualmente, calibrazione. In questo paragrafo sono illustrati gli sviluppi (per lo più euristici anche loro...) che gli algoritmi e i risultati appena visti suggerivano e che saranno utilizzati nel seguito della tesi.

3.3.1 Rinormalizzazione Semplificata su maglia poligonale

Innanzitutto l'algoritmo di Rinormalizzazione Semplificata deve essere adattato alla forma poligonale dei grid di Voronoï. L'idea di partenza è compresa nell'algoritmo stesso proposto da Renard, il quale può essere applicato a maglie rettangolari di dimensioni arbitrarie memorizzando a ciascuna iterazione la superficie dei blocchi intermedi, ed utilizzando nei raggruppamenti una media ponderata dalla dimensione stessa dei blocchi che vi partecipano. Quello che si suggerisce consiste essenzialmente nel ridurre il problema della maglia poligonale ad un problema sulla maglia rettangolare che la circonda *aggiungendo un livello di ponderazione* per tener conto della superficie del poligono effettivamente ricoperta dai blocchi rettangolari intermedi che si raggruppano di volta in volta. Così definito, l'algoritmo resta di tipo *locale*, ovvero la K_b è valutata solo a partire da valori di permeabilità macroscopica effettivamente contenuti nel blocco.

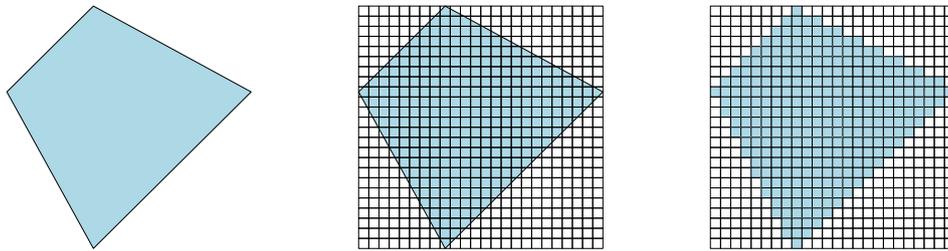


Figura 3.2: Discretizzazione di una cella poligonale

Il procedimento è piuttosto semplice; per chiarezza, la maglia quadrata del grid geostatistico verrà chiamata *cella*; il *blocco* sarà la “maglia” intermedia (dunque formata raggruppando diverse

celle nel corso dell'algoritmo), mentre per *maglia* si intenderà il supporto poligonale del grid idrodinamico.

1. ogni maglia poligonale viene discretizzata nelle celle che compongono il più piccolo rettangolo che la contiene (fig. 3.2);
2. a ciascuna cella viene assegnato un peso iniziale (che si chiamerà *appartenenza*): 1 se il centro della cella è contenuto nella maglia poligonale, e 0 altrimenti;
3. si comincia, sul rettangolo, l'algoritmo iterativo di composizione delle celle, *ponderato per la loro appartenenza*. Una cella di appartenenza nulla, ovvero non contenuta nella maglia poligonale, *non partecipa alla media*, che sarà allora il valore della cella ad appartenenza non-nulla;
4. i blocchi hanno un'appartenenza pari alla *somma delle appartenenze* dei blocchi (o celle) di cui sono composti;
5. si ripassa al punto 3 fino ad ottenere un solo valore per il rettangolo.

Si noti che oltre al peso chiamato appartenenza è necessario memorizzare la dimensione effettiva dei blocchi intermedi, in quanto, se il numero di celle contenute nei lati del rettangolo non è una potenza di due, l'algoritmo arriverà a raggruppare blocchi di superficie differente. In figura (3.3) viene illustrato il procedimento.

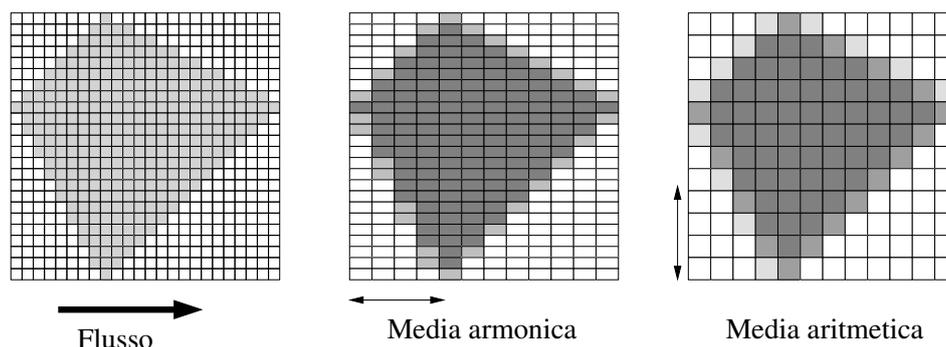


Figura 3.3: Rinormalizzazione Semplificata generalizzata su maglia poligonale. Il colore simbolizza il peso (appartenenza) con cui ad ogni raggruppamento un blocco entra nella media con il blocco adiacente, e che dipende dalla porzione della maglia poligonale effettivamente ricoperta dai blocchi. In realtà anche la dimensione stessa dei blocchi deve essere ricordata ad ogni passaggio.

3.3.2 Rinormalizzazione della Componente Normale

Nel caso di permeabilità scalare, l'algoritmo di Rinormalizzazione Semplificata presuppone la conoscenza a priori della direzione di flusso, cosa evidentemente impensabile in un caso di applicazione pratica, come ad esempio in regime radiale complesso indotto da pozzi di estrazione/iniezione.

Per superare questo problema, si può sfruttare una delle ipotesi alla base dello schema ai volumi finiti. Esso calcola il bilancio dei flussi (e dei flussi di concentrazione) tra due maglie adiacenti considerando esclusivamente la componente del flusso diretta lungo la congiungente i due centri-maglia; ora, per le proprietà dei poligoni di Voronoï (2.3.1), accade che la frontiera tra le maglie adiacenti sia proprio perpendicolare alla congiungente i nodi e, in secondo luogo,

equidistante da essi. La componente del flusso in direzione parallela alla frontiera tra due maglie non entra in alcun modo nel bilancio complessivo. Allora possiamo limitarci a calcolare la permeabilità equivalente che apparirebbe se il moto del fluido fosse effettivamente in direzione normale ai confini della maglia. Naturalmente, trattandosi di maglie poligonali, questo ragionamento è da applicarsi a ciascun lato della maglia. Un approccio simile è descritto da [Jenny et al. \(2003\)](#).

L'idea è allora di dividere una maglia poligonale in “zone di influenza” determinate solo dalla sua geometria, per le quali si possa considerare nota a priori la direzione del flusso; su queste zone sarà possibile applicare l'algoritmo di Rinormalizzazione Semplificata ottenendo un valore scalare di permeabilità equivalente per ciascuna zona; infine, i valori così ottenuti verranno ricomposti per ottenere un valore della K_b per la maglia.

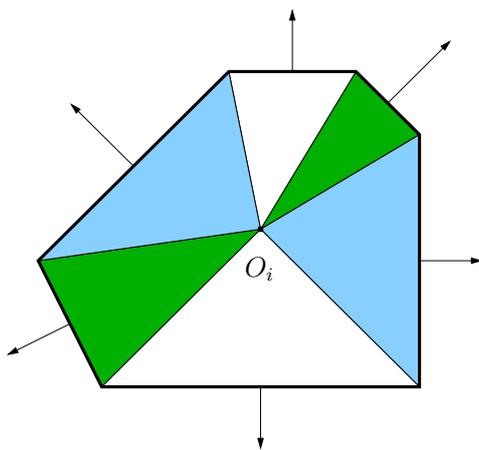


Figura 3.4: Schema della Rinormalizzazione Semplificata della componente normale. La maglia I di centro O_i viene decomposta in sub-triangoli; per ciascun sub-triangolo si calcola una permeabilità intra-triangolo, fissata la direzione del flusso secondo la normale esterna. Le permeabilità così calcolate vengono ricomposte in una permeabilità equivalente per la maglia I , utilizzando una media aritmetica ponderata dalla superficie dei sub-triangoli.

La messa in opera di questa idea è piuttosto semplice ed il procedimento è illustrato in figura 3.4. L'algoritmo consiste schematicamente in:

1. scomporre ogni maglia in subtriangoli aventi come vertici il centro della maglia (o nodo) e gli estremi dei lati del poligono;
2. per ciascun subtriangolo, si considera una direzione di flusso diretta lungo la normale al lato esterno del triangolo;
3. per ciascun subtriangolo, si calcola una permeabilità equivalente scalare con l'algoritmo di Rinormalizzazione Semplificata;
4. la K_b della maglia è la media aritmetica delle permeabilità dei triangoli ponderata dalla loro superficie dei subtriangoli.

Per la ricomposizione dei valori, a priori, sarebbe possibile applicare anche la regola geometrica; tuttavia si è arbitrariamente scelta la media aritmetica per privilegiare le forti permeabilità, contrastando il possibile effetto di sottostima della permeabilità equivalente messo in evidenza nel paragrafo 3.2.2. Nel seguito ci riferiremo a questo algoritmo col nome di *Rinormalizzazione della Componente Normale*. Certamente, se è intuitiva l'idea di dividere la maglia in “zone di

influenza” e di considerare per ciascuna di esse un diverso problema idrodinamico, il fatto che un solo valore di permeabilità equivalente debba poi racchiudere in sé la *somma* di tali diversi contributi appare limitante. Nel prossimo paragrafo sarà descritto come si può superare questa *impasse*.

3.3.3 Upscaling inter-maglia

Nei modelli ai volumi finiti, come anche alle differenze finite, le permeabilità effettivamente usate nelle equazioni discretizzate sono le **inter-maglia**, calcolate come media armonica tra le due permeabilità dei blocchi che caratterizzano due maglie adiacenti (??). Da questo punto di vista, appare come un’incongruenza, nel metodo di Rinormalizzazione della Componente Normale, quella di comporre delle permeabilità equivalenti che già “assomigliano molto” a delle inter-maglia, in quanto calcolate considerando soltanto lo scambio di fluidi tra due maglie adiacenti, in un valore unico *intra*-maglia. Tale K_b unica verrà poi riutilizzata di volta in volta per calcolare le permeabilità inter-maglia usate effettivamente dal modello.

Perché piuttosto non calcolare direttamente le inter-maglia?

La maniera di procedere è davvero molto semplice: dati due nodi (centri-maglia) contigui, si selezionano le permeabilità macroscopiche che cadono dentro il quadrilatero che ha per vertici appunto i due nodi e gli estremi della frontiera in comune tra le due maglie; tale quadrilatero non è altro che l’unione dei subtriangoli descritti nella Rinormalizzazione della Componente Normale. Date le proprietà dei poligoni di Voronoï, inoltre, tale frontiera è equidistante dai due nodi e perpendicolare alla loro congiungente, il che significa che i due subtriangoli hanno la medesima superficie, ma anche che la direzione del flusso -intesa come unica componente utile ai fini del bilancio tra le maglie- è uguale in entrambi. A questo punto si può allora applicare il metodo di Rinormalizzazione Semplificata, come anche le altre medie (che non dipendono dalle condizioni di flusso). In figura 3.5, si è evidenziato in rosa il quadrilatero che darà origine alla permeabilità inter-blocco K_{IJ} .

Un’analogia elettrica può servire ad illustrare con maggiore chiarezza la concettualizzazione del problema. Si può pensare allo schema ai volumi finiti come se si sostituisse al *continuum* materiale del mezzo poroso una rete elettrica a costanti *concentrate*, in cui i nodi corrispondano ai centri delle maglie del grid idrodinamico, e le resistenze, inserite tra un nodo e l’altro, dipendano dalle resistenze *distribuite* del mezzo poroso continuo attraversato dalla congiungente tra i nodi.

La messa in pratica di quest’idea ha richiesto un certo sforzo di programmazione da parte degli sviluppatori di HYTEC; ma ha altresì comportato una semplificazione ulteriore nel procedimento di upscaling che si risolve in maggior precisione e rapidità di calcolo. Dal punto di vista della programmazione del cambiamento di scala, essa non pone nessuna difficoltà se non quella di considerare la tabella delle connessioni del grid idrodinamico.

E’ d’obbligo sottolineare che questo procedimento viola in qualche maniera l’ipotesi alla base della discretizzazione in volumi finiti, poiché di fatto i valori delle permeabilità sono calcolati su un grid diverso rispetto quello su cui HYTEC risolve flusso e trasporto; questo costituirà una piccola difficoltà quando, nel caso di trasporto reattivo, bisognerà aggiornare la permeabilità in seguito ai cambiamenti di porosità, dato che essi sono definiti, appunto, su un supporto differente. D’altro canto, poiché la dimensione media del supporto utilizzato ai fini del cambiamento di scala della permeabilità è di almeno un fattore 2 più piccola di quelle dei poligoni di Voronoï, si ottengono immediatamente due grossi vantaggi: da una parte una rappresentazione migliore della variabilità spaziale del mezzo poroso, il che permette di considerare strutture spaziali che altrimenti andrebbero “perdute” nell’upscaling, e dall’altra, proprio perché “contenenti

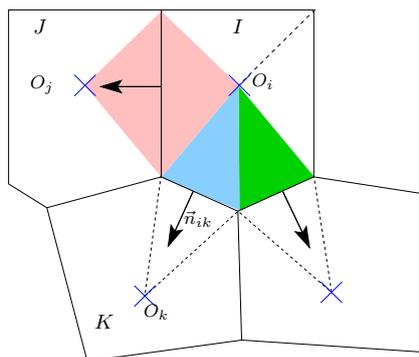


Figura 3.5: Approccio inter-maglia. Si applica l'algoritmo di Rinormalizzazione Semplificata al rombo costituito da 2 sub-triangoli adiacenti, di colore rosa in figura. La direzione del flusso è ancora una volta fissata dalla normale al bordo di confine tra le due maglie.

meno variabilità” in ragione della loro ridotta dimensione, una minore sensibilità al metodo di composizione delle permeabilità.

Anche il tempo di calcolo, rispetto alla Rinormalizzazione Semplificata applicata ai sub-triangoli, viene abbassato; in definitiva, pare che non ci siano che vantaggi nell'adottare un approccio inter-maglia.

3.4 Un criterio di controllo adatto al trasporto reattivo

Nel capitolo precedente si è introdotta l'equazione del trasporto (2.18), che per una specie chimica di concentrazione c ha la forma:

$$\operatorname{div} \left(\underline{\mathbf{D}} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(c) - c\vec{U} \right) = \omega \frac{\partial c}{\partial t} + Q$$

dove $\underline{\mathbf{D}}$ è il tensore che racchiude il termine *diffusivo* e *dispersivo* del trasporto, mentre il $c\vec{U}$ è il termine *convettivo*, dipendente linearmente dalla velocità di Darcy \vec{U} . Q è un termine sorgente dovuto ai fenomeni chimici (scambio ionico, adsorbimento, decadimento radioattivo...) che producono o consumano materia.

Il problema è che il termine sorgente Q , se non nullo (ovvero in condizioni di trasporto reattivo) dipende in maniera fortemente non-lineare dall'idrodinamica e a sua volta la influenza, generando una variazione della porosità ω in seguito alla precipitazione/dissoluzione di minerali. Dunque scegliere un criterio puramente idrodinamico (come l'uguaglianza dei flussi o l'uguaglianza delle velocità medie) non mette al riparo dal paradosso di fornire una soluzione plausibile rispetto all'equazione di diffusività, ma che condurrebbe rapidamente ad un errore importante per il trasporto e per l'interazione chimico fisica fluido-roccia-soluti, e in definitiva sull'evoluzione del sistema.

Il *tempo di arrivo* di un tracciante potrebbe rappresentare una soluzione; d'altronde è un criterio largamente adottato dagli idrogeologi anche a causa della sua importanza pratica. Purtroppo però nello schema ai volumi finiti implementato da HYTEC esso può essere ricavato solo a posteriori per interpolazione, introducendo così un artificio numerico che è preferibile evitare.

Il flusso istantaneo delle concentrazioni attraverso la frontiera delle maglie poligonali, al contrario, è una grandezza calcolata esplicitamente dal programma, e che può essere impiegata fruttuosamente come criterio di equivalenza, in quanto consente di arrivare ad un bilancio di massa, ma rende anche conto dell'evoluzione del sistema in ogni istante. Il bilancio di materia è un criterio che può essere adottato sia nel caso di trasporto reattivo che non reattivo; nel

primo caso esso conterrà in sé anche l'informazione relativa alla *trasformazione* della materia trasportata all'interno del mezzo poroso.

Da queste considerazioni prende origine la seguente proposta come criterio di controllo di equivalenza:

flusso cumulativo di materia attraverso i limiti di una zona di riferimento.

In notazione matematica, ciò si esprime:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\partial\Omega} \frac{\partial C}{\partial \vec{n}} du = \frac{1}{\Omega} \int_{\partial\Omega} \frac{\partial c}{\partial \vec{n}} du \quad (3.7)$$

Tale criterio:

- è focalizzato sull'*evoluzione* del sistema piuttosto che sul suo stato in un certo istante;
- è calcolato esplicitamente nello schema ai volumi finiti;
- consente di confrontare discretizzazioni spaziali differenti indipendentemente dalla loro forma, a condizione che le frontiere della zona di riferimento siano le stesse.

in conclusione. . .

In questo capitolo sono state illustrate diverse tecniche di cambiamento di scala. La Rinormalizzazione Semplificata è un algoritmo euristico rapido che ha però lo svantaggio di dipendere, in condizioni di permeabilità scalare, dalla conoscenza della direzione locale del flusso. Dopo aver proposto un'estensione del metodo al caso generale di maglia poligonale, si è cercato di rendere tale metodo indipendente dalle condizioni effettive di flusso; la soluzione trovata consiste nel considerare solo i flussi diretti lungo la normale alle frontiere inter-maglia (Rinormalizzazione della Componente Normale). Tale semplificazione si basa sulle ipotesi dei volumi finiti e sulle proprietà dei poligoni di Voronoï che costituiscono le discretizzazioni spaziali utilizzate in HYTEC.

Queste due tecniche, insieme alla media *Matheron*, scelta come riferimento teorico, saranno confrontate in una serie di esperienze numeriche volte a determinarne la performance in funzione della variabilità delle simulazioni geostatistiche di permeabilità e della geometria e densità del grid idrodinamico. Si cercherà anche di osservare se il calcolo diretto delle permeabilità inter-maglia porti degli effettivi vantaggi rispetto al classico approccio intra-maglia.

Il criterio scelto per controllare l'equivalenza delle permeabilità al variare della scala è il flusso di materia attraverso una frontiera di riferimento del dominio. Questo criterio assicura di poter confrontare discretizzazioni spaziali radicalmente differenti e sembra più adatto di altri, soprattutto nel caso di trasporto reattivo, a descrivere l'evoluzione del sistema.

Capitolo 4

Sensitività alla tecnica di cambiamento di scala

4.1 Posizione del problema

Questo capitolo si propone di studiare la sensitività del calcolo del trasporto al metodo di cambiamento di scala, in funzione della variabilità spaziale della permeabilità e della discretizzazione scelta per il calcolo idrodinamico. A tal fine è stata compiuta una serie estensiva di test numerici in condizioni **non reattive**, vale a dire considerando il trasporto di traccianti perfetti, con la trasmissività come unica grandezza spazialmente variabile. A partire da una simulazione geostatistica della trasmissività, caratterizzata da parametri quali la portata e la soglia del variogramma, se ne calcolano con diverse tecniche rapide di upscaling i valori equivalenti su domini HYTEC diversi per geometria e densità. Dal confronto dei risultati emergeranno le influenze rispettive degli elementi considerati, e si potranno trarre conclusioni circa la precisione del cambiamento di scala.

È necessario porre l'accento sulla distinzione tra la *variabilità spaziale* da una parte e la sua *rappresentazione* dall'altra. Essa è piuttosto sottile ma nondimeno centrale. Si consideri il problema da questo punto di vista: la distribuzione spaziale delle concentrazioni indotta dalla trasmissività eterogenea risulta dalla somma di diversi fattori. Nello schema che ci siamo dati, essi sono essenzialmente tre:

- la *variabilità* della trasmissività geostatistica, che viene simulata, ed è considerata *vera*; i parametri che la descrivono sono la portata (in senso geostatistico: lunghezza di correlazione) e la varianza delle simulazioni. Questa è l'eterogeneità per così dire *intrinseca* del mezzo;
- la *discretizzazione* spaziale usata nel modello idrodinamico, che definisce la precisione alla quale si potrà *rappresentare* l'eterogeneità; questo è un parametro che dipende dal modellista (o, per meglio dire, dalla potenza di calcolo a disposizione e dalla natura del modello idrodinamico impiegato), ma che riveste un'importanza fondamentale in quanto introduce nel calcolo del trasporto una serie di effetti che, come si mostrerà, è assolutamente indispensabile valutare e minimizzare;
- infine il *metodo di passaggio* da una scala all'altra, la cui precisione, in generale, è di fatto un'incognita.

Il tentativo costante intrapreso in questo lavoro è quello di identificare e separare, ove possibile, i contributi di ciascun fattore a partire dalle grandezze disponibili o dalle *osservabili* che se

ne traggono, tenendo ben presente il fatto che esse rappresentano, in qualche modo, la *risultante* di un iniseme di fattori. Un tale compito non è affatto semplice: si mostrerà che è al contrario piuttosto complicato valutare *solo* gli effetti della variabilità spaziale e non quelli indotti da problemi di altra natura dovuti alla scelta delle condizioni di calcolo e di precisione numerica del modello idrodinamico. Il prossimo paragrafo sarà proprio dedicato alla discussione delle difficoltà che si possono incontrare nel confronto di diverse discretizzazioni, e degli accorgimenti che è necessario prendere.

Le esperienze si dividono in due tronconi, che differiscono tra loro per il grid *geostatistico* iniziale, ovvero delle simulazioni della trasmissività, e per la geometria delle discretizzazioni scelte per il calcolo idrodinamico. Una prima serie prevede un passaggio di scala da 64×64 maglie a 16×16 e 8×8 rispettivamente, mentre la seconda prevede una griglia per le simulazioni geostatistiche di 500×500 ed una serie di geometrie differenti e più complicate per le discretizzazioni HYTEC. In questo secondo caso non si avrà a disposizione il calcolo idrodinamico *di riferimento*, ovvero condotto direttamente sul grid geostatistico, per ragioni di precisione numerica che saranno illustrate nel paragrafo 4.5.2.

I metodi di cambiamento di scala considerati sono la Rinormalizzazione Semplificata (con direzione del flusso fissata a priori), la media *Matheron* e la Rinormalizzazione della Componente Normale. Si confronteranno questi metodi nella versione **intra-blocco** (ovvero, la “classica” trasmissività dei blocchi) e **inter-blocco**.

La configurazione permeametro (figura 4.1) utilizzata nelle esperienze di seguito descritte sarà una costante in questo documento, ancorché i metodi utilizzati sono stati sviluppati proprio per permettere di risolvere schemi geometrici assai più generali. Essa consiste in un mezzo poroso quadrato con limiti impermeabili su due lati “verticali” e flusso o carico imposto su quelli “orizzontali”.

Una particolarità relativa alle illustrazioni presenti in questa memoria e che potrebbe trarre in inganno il lettore è l’orientazione delle figure: in esse il flusso apparirà sempre come diretto dal basso verso l’alto. Naturalmente la rappresentazione grafica è solo convenzionale, trattandosi in ogni caso di domini bidimensionali con flusso orizzontale rispetto alla gravità.

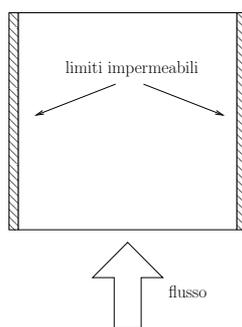


Figura 4.1: Configurazione di tipo permeametro nella rappresentazione convenzionalmente adottata in tutta questa memoria. Consiste in un mezzo poroso rettangolare con limiti impermeabili su due lati opposti e flusso o carico imposto sugli altri due.

L’osservabile scelta per confrontare le diverse simulazioni è, come introdotto alla fine del capitolo precedente, *il flusso dei traccianti attraverso una frontiera di riferimento del mezzo poroso*.

4.2 Progetto delle esperienze e controllo delle condizioni di calcolo

Sotto il nome di “condizioni di calcolo” vanno intesi in particolare:

- lo schema numerico di discretizzazione (con o senza dispersività numerica, cfr. paragrafo 2.3.2);
- il passo di discretizzazione temporale utilizzato da HYTEC;
- le condizioni al contorno (carico imposto o flusso imposto) scelte per il problema idrodinamico.

Questi parametri, soprattutto i primi due, sono intimamente legati tra loro e dipendono in maniera fondamentale dalla discretizzazione spaziale scelta per il sistema: la maggior parte dei “problemi” sorge proprio quando si cercano di confrontare calcoli di trasporto condotti su grid idrodinamici differenti. Dopo aver dunque introdotto i termini del problema, ovvero le discretizzazioni spaziali considerate, verrà illustrato il procedimento con cui si sono scelte e controllate le condizioni di calcolo: ciò è necessario al fine di *filtrare* o, ove non sia possibile, almeno *quantificare* l’effetto del grid idrodinamico e della precisione numerica del modello di trasporto.

È necessario a questo punto sottolineare l’estrema importanza del *controllo della precisione* dei risultati, relativamente alle osservabili scelte. L’ampiezza degli errori numerici può spesso essere confrontabile con quella degli effetti che si vogliono considerare; i controlli ed i test preliminari devono essere allora capaci di evidenziare tali problemi.

4.2.1 Primo esempio di discretizzazioni e domini HYTEC

Nella prima serie di esperienze il campo iniziale di trasmissività viene simulato su una griglia quadrata regolare composta da 64×64 maglie; lo stesso grid verrà utilizzato in HYTEC, fornendo il calcolo di riferimento del trasporto senza cambiamento di scala. L’effetto del passaggio di scala verrà invece studiato mediante due discretizzazioni più grossolane, sempre a maglie quadrate, rispettivamente 16×16 e 8×8 (figura 4.2).

Il lato del permeametro è convenzionalmente posto a 100 m. Questa convenzione sarà adottata in maniera estensiva per esprimere le altre grandezze lineari come la portata geostatistica delle simulazioni e la dispersività. Nel seguito della tesi ci si riferirà ad esse indifferentemente con un’unità di misura, i metri, o come *frazione* adimensionale del lato del permeametro: una distanza di correlazione di 10 (metri) è equivalente al 10% del lato del permeametro o, semplicemente, 10.

Le differenti discretizzazioni spaziali del mezzo poroso pongono un problema per quanto riguarda l’imposizione delle condizioni al contorno. La condizione di **carico imposto**, nello schema ai volumi finiti, non riguarda i *bordi* delle maglie - nei grid di figura (4.2) sarebbero il limite orizzontale superiore ed inferiore -, ma viene applicata sui loro *centri*, la cui posizione dipende naturalmente dalla geometria e dalla densità del grid.

Per poter imporre condizioni al contorno rigorosamente uguali a discretizzazioni spaziali differenti si devono allora aggiungere ai grid di figura (4.2) due file di nodi per ciascun lato “aperto” del permeametro, in modo da ottenere che i centri delle maglie alle estremità dei diversi domini si trovino nella stessa posizione *indipendentemente dalla discretizzazione spaziale* del quadrato centrale, che è il mezzo poroso che si vuole simulare (figura 4.3). Le maglie che vengono aggiunte al grid idrodinamico saranno sempre caratterizzate da permeabilità omogenea.

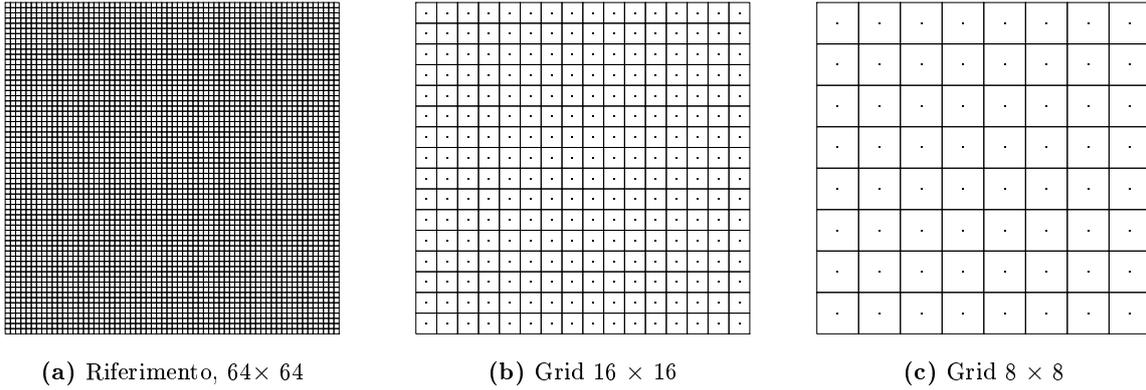


Figura 4.2: Grid utilizzati nella prima serie di test HYTEC. Il primo a sinistra è il grid di riferimento, ovvero è quello che fissa il supporto della simulazione geostatistica, 64×64 ; gli altri due sono rispettivamente 16×16 e 8×8 . Il lato del permeametro è convenzionalmente fissato a 100 m.

Nonostante l’aggiunta di zone di controllo, l’imposizione di condizioni al contorno di tipo carico imposto riserva delle “sorpresa” di ordine numerico che non è stato possibile controllare fino in fondo, in quanto afferenti alla costruzione della tessellazione di Voronoï utilizzata dal programma; quello che in pratica si verificava è la discordanza dei flussi di tracciante su diverse discretizzazioni spaziali di un mezzo omogeneo.

Si è allora deciso di limitare le esperienze numeriche alla condizione di *flusso imposto* all’ingresso del permeametro, definita direttamente sul bordo del dominio HYTEC. Per essere completata, una tale condizione ha comunque bisogno di fissare un valore arbitrario di carico in un punto del dominio, che si è scelto proprio nelle “zone di controllo” all’uscita dal permeametro. Queste condizioni minimizzano i problemi di ordine numerico; nonostante siano meno generali che le condizioni di carico imposto, simulano alcuni sistemi di sicuro interesse pratico come il pompaggio di soluzioni in strato per la lisciviazione in situ o l’iniezione di CO_2 nel sottosuolo.

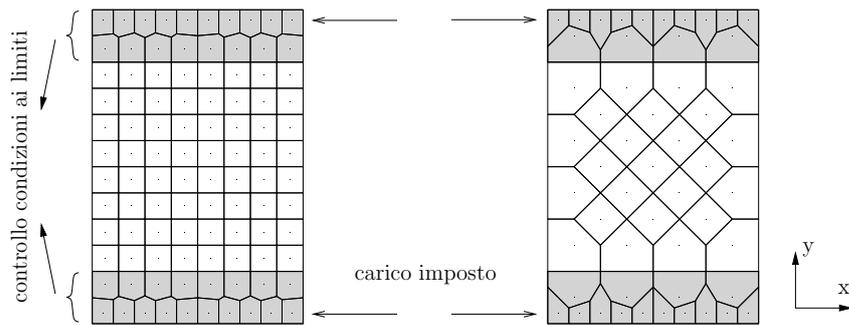


Figura 4.3: Aggiunta di nodi (sono evidenziate in grigio le maglie corrispondenti) per controllare le condizioni al contorno senza perturbare la geometria del grid originale.

Le esperienze numeriche consistono nel simulare il trasporto di due traccianti perfetti: il primo, A, presente in concentrazione iniziale costante in tutto il permeametro (sia nel quadrato centrale, nel quale viene introdotta la trasmissività variabile, che le zone di controllo), ed il secondo, B, iniettato con rateo costante dal limite inferiore (figura 4.4). Il flusso di materia viene calcolato attraverso la frontiera di uscita del mezzo poroso “variabile”, evidenziata in rosso in figura.

Le informazioni fornite dai due traccianti utilizzati nelle simulazioni sono in realtà comple-

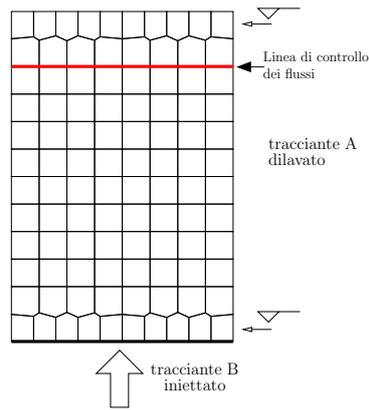


Figura 4.4: Schema dei test numerici: un tracciante A è inizialmente presente in concentrazione uniforme nel mezzo poroso, mentre un tracciante B viene iniettato nel permeametro a concentrazione costante. In rosso è evidenziata la frontiera del permeametro scelta come riferimento per i flussi.

mentari. Per l'immediatezza del significato fisico, e per la semplicità di rappresentazione grafica, allora, le curve presentate in questa memoria si riferiscono in maniera esclusiva al tracciante dilavato, A, di cui si conosce la quantità iniziale; considerare il tracciante iniettato, se permette di individuare con più precisione una grandezza come il *tempo di arrivo* sul fronte, introduce una dipendenza dal tempo che rende meno leggibili alcuni grafici.

4.2.2 Effetto della discretizzazione temporale

L'utilizzatore di HYTEC ha interesse a lasciar calcolare al modello il passo di discretizzazione temporale ottimale. Il programma ha infatti la capacità di aggiustare automaticamente il passo temporale per guadagnare in tempo di calcolo, spingendolo al limite superiore tale per cui lo schema ai volumi finiti rimanga stabile. La condizione di stabilità di Courant-Friedrich-Levy (paragrafo 2.3.3) limita il passo temporale in funzione essenzialmente del valore massimo del modulo della velocità dell'acqua nei pori e della dimensione minima della maglia (Rouy, 2004). Confrontando geometrie differenti, si otterranno allora anche differenti discretizzazioni temporali. Nel caso di trasporto reattivo, al variare di porosità e permeabilità del mezzo nel corso della simulazione, il passo temporale si adatta ai contrasti di velocità dell'acqua che appaiono progressivamente nel sistema; nel caso non reattivo, invece, il passo temporale viene determinato all'inizio della simulazione e rimane costante fino alla fine. Un tale meccanismo di aggiustamento della discretizzazione temporale è molto utile nel caso di scarsa reattività del sistema, poiché permette di accelerare notevolmente le simulazioni; il guadagno in termini di durata del calcolo diventa via via meno importante al crescere della complessità della chimica, quando, al confronto, le iterazioni nel calcolo del trasporto diventano molto meno pesanti.

Nello schema esplicito scelto è poi possibile rilassare notevolmente la condizione di Courant grazie ad un coefficiente moltiplicativo per il criterio di stabilità che può essere arbitrariamente fissato dall'utilizzatore direttamente negli script HYTEC con la parola chiave "courant". In pratica, un valore $\text{courant} = 10$ autorizza un passo temporale 10 volte superiore a quello della stabilità, il che, nel caso di trasporto non reattivo, si traduce in un analogo guadagno in tempo complessivo di calcolo.

Tuttavia, se si vogliono confrontare in maniera precisa i flussi cumulativi di tracciante, non si può imporre un coefficiente moltiplicativo troppo grande: la precisione dei calcoli del flusso cumulativo ne risente in maniera importante.

Una serie di test di trasporto con trasmissività omogenea sui tre grid di figura (4.2) e con diversi valori di *courant* (10, 1, 0.5) o passo temporale costante ha dimostrato che la precisione nel calcolo dell'integrale del flusso di tracciante A, presente inizialmente in tutto il dominio, *non converge al valore teorico*¹ se si usa un coefficiente maggiore di 1 per discretizzazioni grossolane. L'errore è sistematico e proporzionale alla dimensione delle maglie della discretizzazione: trascurabile, anche per alti valori di *courant*, per il grid fine 64×64 , diviene invece importante per i grid 16×16 e, soprattutto, 8×8 . La figura (4.5) rende conto graficamente di tali discrepanze. In essa il tempo non è stato adimensionalizzato: si noti che la precisione corretta per un calcolo che dura circa 100 anni si ottiene, nelle discretizzazioni considerate, per un passo temporale di 5 giorni.

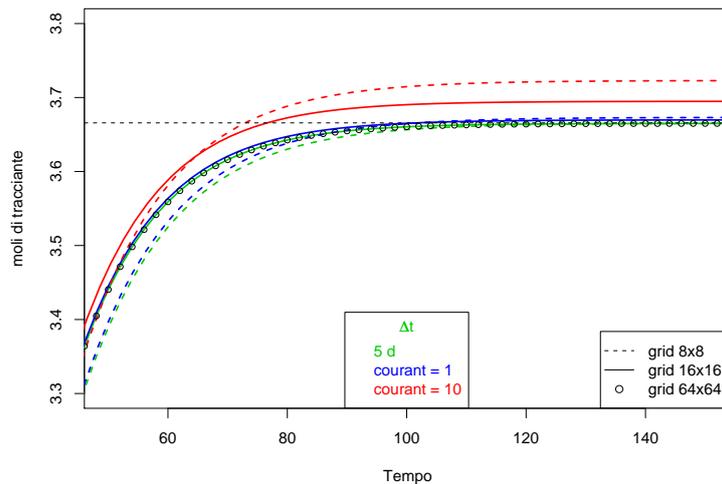


Figura 4.5: Influenza del passo di discretizzazione temporale sulla precisione del calcolo dei flussi cumulativi; tempo non adimensionalizzato. Un valore di *courant* = 10 porta a risultati non sufficientemente precisi per le griglie con cambiamento di scala, mentre la precisione per *courant* = 1 è buona. Diventa ottima per *courant* = 0.5 e passo temporale costante fissato a 5 giorni.

L'errore che appare sui flussi cumulativi può essere imputato all'algoritmo di integrazione dei flussi "istantanei", che è la grandezza calcolata da HYTEC ad ogni passo temporale. Ad ogni modo, poiché nel caso non reattivo si tratta sempre di calcoli estremamente veloci, non approfittare del moltiplicatore di Courant si traduce in una perdita contenuta di tempo di calcolo. In definitiva, si può scegliere di rilassare la condizione di Courant solo in presenza di una discretizzazione spaziale sufficientemente fina. I valori del coefficiente utilizzati nei calcoli a trasmissività variabile sono di 10 per le simulazioni sul grid 64, mentre per i grid 16 ed 8 si è scelto di mantenere il coefficiente rispettivamente a 1 ed a 0.5, il che conduce nella maggioranza delle simulazioni ad un passo temporale intorno a 5 giorni; nell'ultima parte della serie di calcoli il passo di tempo è stato una volta per tutte fissato a 5 giorni, disabilitando la funzione automatica di ricerca del passo ottimale. Da notare che con questi accorgimenti, nessuno dei test condotti nel seguito ha mostrato un errore nel calcolo dei flussi cumulativi superiore allo 0.1% del valore teorico.

Il fatto di utilizzare un passo temporale diverso tra le diverse simulazioni HYTEC introduce un'ulteriore piccola difficoltà: i risultati (concentrazioni, flussi istantanei e cumulativi sulla frontiera di riferimento, e così via) del calcolo vengono salvati dal programma in "fotografie" ad

¹Il valore teorico è naturalmente la quantità totale di tracciante inizialmente presente all'interno del permeametro a monte della linea di riferimento.

istanti successivi; è l'utilizzatore che decide la *frequenza di campionamento* del calcolo idrodinamico. Così, se per ipotesi la simulazione dura 100 anni e si richiedono 50 campioni, ovvero ogni 2 anni, ciò equivale a richiedere al programma di salvare tutte le variabili non appena la simulazione *oltrepassa* i valori (2, 4, 6, ..., 100) anni, e così via fino alla fine. Il problema è che se simulazioni diverse utilizzano diversi passi di tempo, gli istanti effettivi a cui vengono presi i campioni possono differire: tipicamente, se il passo temporale è di 5 giorni, l'output dei risultati corrisponde agli istanti 2.01, 4.005, 5.992 anni. Naturalmente, la differenza tra il vettore dei tempi "veri" e quelli che l'utilizzatore si aspetterebbe è tanto maggiore quanto più ampio è il passo di discretizzazione temporale; ecco dunque un altro motivo per scegliere un piccolo passo temporale.

Di tali discrepanze bisognerà tener conto *interpolando* i risultati su un vettore di riferimento dei tempi (2, 4, 6, ..., 100). In questo documento, a tutti i dati che vengono mostrati sono stati preventivamente interpolati utilizzando una differenza finita centrata.

La figura (4.5) fornisce infine l'occasione di introdurre la grandezza adimensionale utilizzata al posto del "tempo" per descrivere l'avanzamento delle simulazioni. Si tratta del rapporto tra il volume di acqua iniettato nel permeametro ad un certo istante e l'acqua nel mezzo poroso saturo (ossia, il volume totale dello spazio poroso interconnesso): ci si riferirà a questa unità di misura con il nome di *numero di cicli dell'acqua*.

4.2.3 La dispersività numerica

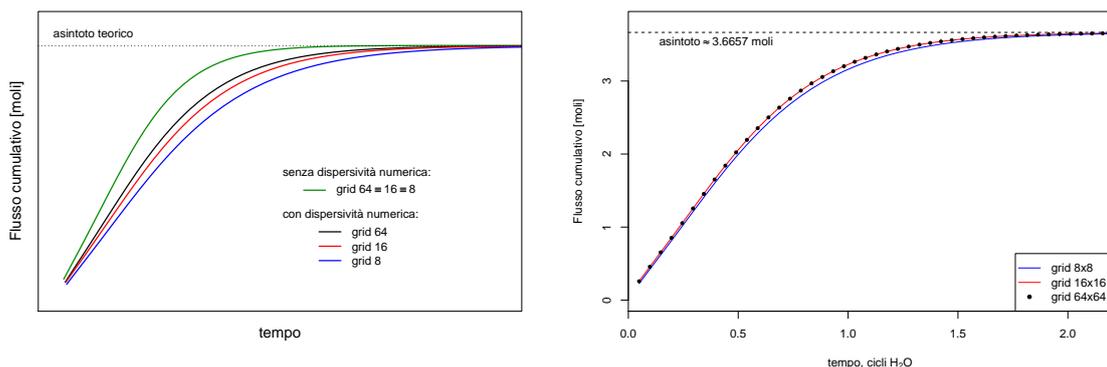
Aluni calcoli preliminari su mezzo omogeneo aiutano a controllare l'effetto di un parametro che non attiene direttamente al mezzo poroso, ma al modello idrodinamico, ed è strettamente dipendente dalla discretizzazione spaziale scelta per il dominio: lo schema di discretizzazione delle equazioni. Esso è stato introdotto nella paragrafo 2.3.2: si tratta in pratica di scegliere tra uno schema senza dispersività numerica, ma con condizione di stabilità piuttosto restrittiva e difficilmente applicabile nel caso di geometrie complesse, ed uno incondizionatamente stabile ma che fa apparire un termine dispersivo che aggiunge un "rumore" ai risultati. L'entità di tale rumore dipende linearmente dalla dimensione delle maglie.

In uno schema senza dispersività numerica, i flussi cumulativi calcolati su mezzo completamente omogeneo non dipendono dalla discretizzazione spaziale utilizzata: in concreto, sui domini appena introdotti, le curve ottenute per grid 64, 16 e 8 sono perfettamente sovrapponibili. Al contrario, se si utilizza uno schema con dispersività numerica, viene introdotto un *ritardo* nel passaggio del tracciante tanto più importante quanto maggiore è la dimensione media delle maglie del grid (figura 4.6a); in ogni caso tutte le curve arriveranno a convergere al valore teorico, differenziandosi per la *rapidità* di tale convergenza.

L'effetto della dispersività numerica potrebbe essere schermato definendo una dispersività cinematica che la includa (si veda ad esempio la tesi di [Noiriel \(2005\)](#)); tuttavia questo procedimento è piuttosto difficile da applicare nel caso generale di dominio non-strutturato con grandi contrasti di dimensione delle maglie, e diventerebbe veramente impraticabile nel caso reattivo con cambiamento di porosità (e dunque di velocità di Darcy, contenuta nell'espressione della dispersione numerica). Non pare opportuno, almeno in questa sede, cercare di minimizzare l'effetto della dispersione numerica quando il suo effetto rischia di essere più piccolo di quello dovuto all'errore sulla stima del valore "vero" di dispersività cinematica.

Nel caso concreto in esame l'effetto della dispersione numerica è comunque piuttosto contenuto (figura 4.6b): del tutto trascurabile per il grid 16×16 , apprezzabile ma sufficientemente piccolo per il grid 8×8 .

È stato già a suo tempo accennato il fatto che lo schema che prevede dispersione numerica è preferibile dal punto di vista dell'affidabilità numerica dei risultati. Nei calcoli HYTEC eseguiti



(a) Analisi **qualitativa** dell'effetto della dispersività numerica (valori esagerati) (b) Analisi **quantitativa**, per i grid considerati nel seguito e mezzo omogeneo

Figura 4.6: *Influenza della dispersività numerica su mezzi omogenei. A sinistra un grafico esplicativo: senza dispersione numerica (schema spazialmente condizionatamente stabile) il flusso cumulativo è indipendente dalla discretizzazione spaziale; l'errore introdotto nei calcoli con dispersività numerica è proporzionale alla dimensione delle maglie. A destra l'influenza effettiva della dispersione numerica per i grid considerati: trascurabile per il grid 16×16 , piccolo per il grid 8×8*

per questa tesi si è allora scelto di mantenere sempre questo schema numerico, a parte una serie non sistematica di test che verrà mostrata nel paragrafo 4.4.1. Ciò significa che si è accettato di avere **sempre** un effetto dovuto alla discretizzazione spaziale del dominio, che *falsa* in qualche misura il possibile confronto tra i risultati su domini differenti!

Prima di passare all'analisi delle simulazioni di trasporto a trasmissività variabile, è opportuno introdurre la *modellizzazione* della variabilità spaziale, oggetto questo del prossimo paragrafo.

4.3 Simulazione di trasmissività “eterogenea” e problemi connessi

È pratica corrente, in Idrogeologia, di considerare la trasmissività di un acquifero come distribuita secondo la legge lognormale; ciò è naturalmente confortato da numerosissimi riscontri pratici. È altrettanto vantaggioso, in Geostatistica, simulare Variabili Aleatorie gaussiane, sfruttando le caratteristiche di simmetria e sommabilità di tale distribuzione, che si traducono in algoritmi di simulazione efficienti e robusti.

Si è dunque scelto di simulare in campo gaussiano per procedere successivamente ad un'*anamorfosi* (che sarà una semplice *trasformazione lognormale*).

Il procedimento adottato è sinteticamente illustrato in tabella 4.1. Fissata una realizzazione di FA normale² di variogramma γ e portata geostatistica a , da essa si deriva una famiglia di trasformate lognormali caratterizzate da media e varianza volute. In realtà, per la media sarà scelto un valore costante, mentre sarà solo la *varianza* della distribuzione lognormale a variare. A ciascuna trasformata verranno poi applicate le tecniche di cambiamento di scala di cui al capitolo precedente, per ciascuno dei grid illustrati in figura (4.2). Nel seguito del capitolo ci si riferirà brevemente alla trasformata lognormale con il nome di **trasmissività geostatistica**, per evidenziare il fatto che essa è definita sul grid fine di simulazione geostatistica.

²Disambiguità italiano/francese: in italiano, si chiama *normale* una distribuzione *gaussiana ridotta*, ovvero di media nulla e varianza unitaria; in francese, i due termini hanno significato invertito: si dice *gaussienne* una distribuzione *normale reduite*.

Simulazione geostatistica $Y = N(0, 1)$ $\gamma(h), a$	\Rightarrow	Trasformazione lognormale Z $E[Z], E[Z^2]$	\Rightarrow	Cambiamento di scala K_{Hytec} metodo, grid
--	---------------	--	---------------	---

Tabella 4.1: Simulazione di trasmissività variabile. La realizzazione Y di una FA normale (ovvero, gaussiana ridotta) con modello di variogramma γ e portata a su supporto fine e regolare viene trasformata (anamorfosata) in una variabile lognormale caratterizzata da media e varianza imposte a priori; alla variabile lognormale vengono infine applicate le diverse tecniche di cambiamento di scala per un dato grid HYTEC.

4.3.1 Sulla trasformazione lognormale

Dovendo applicare una trasformazione lognormale alla gaussiana della permeabilità, occorre fare un breve riflessione. Esistono due formule possibili; la prima è della forma:

$$Z^a = M e^{\sigma \cdot Y - \frac{\sigma^2}{2}}$$

che dipende dai parametri M e σ ; essa ha il vantaggio di *mantenere la stessa media aritmetica* M rispetto alla gaussiana. Una tale trasformazione (indicata con “ \mathcal{T}^a ” nel seguito) ha le seguenti proprietà:

$$\begin{cases} E[Z^a] = M \\ \text{var}(Z^a) = M^2 \cdot (e^{\sigma^2} - 1) \end{cases} \quad (4.1)$$

Mantenendo M invariata, al variare di σ si ottengono trasformate che hanno tutte la stessa speranza matematica, da cui il nome corrente di trasformazione *a media aritmetica costante*.

In generale però per grandezze non sommabili come la permeabilità sarebbe più conveniente scrivere:

$$Z^g = e^{m + \sigma \cdot Y}$$

notata con \mathcal{T}^g , in quanto la famiglia di distribuzioni così ottenute sono caratterizzate dal permanere della *media geometrica* μ_g (si ricordi il risultato fondamentale sulla permeabilità equivalente di un mezzo lognormale isotropo, 19) al variare di σ :

$$\begin{cases} \mu_g(Z^g) = e^m \\ E[Z^g] = e^{m + \frac{\sigma^2}{2}} \\ \text{var}(Z^g) = e^{2m + \sigma^2} [e^{\sigma^2} - 1] \end{cases} \quad (4.2)$$

La *varianza logaritmica* di entrambe le trasformazioni è proprio la σ^2 :

$$\text{var}(\log Z^a) = \text{var}(\log Z^g) = \sigma^2$$

In realtà le due trasformazioni differiscono solo per una costante moltiplicativa. Per vederlo, si pensi ad una famiglia di trasformate a media geometrica costante m caratterizzate da un insieme di varianze logaritmiche σ_i :

$$Z_i^g = e^{m + \sigma_i Y}$$

Essa si può ottenere a partire da una famiglia di trasformate a media aritmetica costante M :

$$Z_i^a = M e^{\sigma_i \cdot Y - \frac{\sigma_i^2}{2}}$$

ponendo:

$$Z_i^g = \frac{e^{m + \frac{\sigma_i^2}{2}}}{M} Z_i^a$$

Alternativamente, partendo da una Z^a “iniziale” tale che:

$$M = e^{m + \frac{s^2}{2}}$$

allora si ha semplicemente:

$$Z^g = Z^a e^{\frac{\sigma_x^2 - s^2}{2}} \quad (4.3)$$

Questo fatto ha un’importanza diretta per le simulazioni numeriche che si stanno progettando, come viene discusso nel paragrafo seguente.

Tramissività e condizioni di flusso imposto

Si consideri una colonna omogenea composta da una successione monodimensionale di maglie regolari. Si osserva facilmente che, in condizioni di flusso imposto, applicare alla tramissività del permeametro un fattore moltiplicativo produce soltanto un aumento di carico idraulico, o meglio del suo gradiente, mentre velocità di Darcy e flussi totali di acqua (e dunque trasporto dei soluti) restano costanti, come è evidente proprio dalla legge di Darcy:

$$\vec{U} = -K \text{ grad } h$$

dove il termine \vec{U} , che rappresenta la velocità di Darcy, è appunto quello imposto all’ingresso del permeametro, e, per un ovvio bilancio di massa, resta costante in ogni maglia della colonna.

Un piccolo esercizio (figura 4.7) conferma questo fatto anche sul campo bidimensionale eterogeneo: l’accordo tra i flussi cumulativi di un tracciante perfetto all’uscita dal permeametro e le distribuzioni delle concentrazioni dei traccianti calcolati per una tramissività K ed una $K' = 50 \cdot K$ è perfetto.

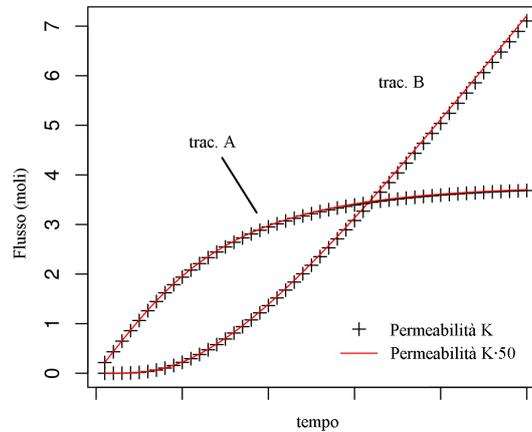


Figura 4.7: Confronti tra concentrazioni di tracciante ad un istante arbitrario ed i flussi cumulativi per una tramissività di riferimento eterogenea a media aritmetica costante e i valori ottenuti per tramissività pari a 50 volte quel campo: in condizioni di flusso imposto, i calcoli sono perfettamente equivalenti.

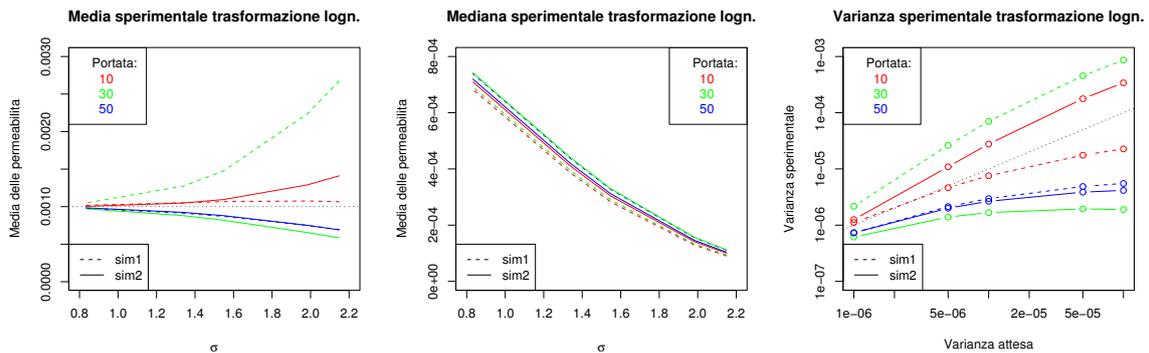
In pratica è allora possibile trasformare tutti i calcoli HYTEC condotti con tramissività a media aritmetica costante in calcoli a media geometrica costante...senza far girare di nuovo HYTEC. Ne segue che la scelta della trasformazione lognormale operata in sede di simulazione della variabilità spaziale non ha influenza sui risultati delle simulazioni di trasporto, e questo grazie alle condizioni al contorno di flusso imposto.

Ciò detto, la trasformazione lognormale scelta utilizzata in tutti i calcoli seguenti di trasporto non reattivo è a **media aritmetica costante**.

Controlli sulla trasformazione lognormale

In figura 4.8 sono riportati grafici di medie, mediane e varianze sperimentali delle trasformate lognormali relativamente ai valori teorici attesi in funzione di $\sigma_{\log K}$ relativamente a sei simulazioni geostatistiche di partenza, corrispondenti a due estrazioni per i valori di portata 10, 30 e 50 su grid 500×500 . Queste sono in effetti le simulazioni che verranno utilizzate nella seconda serie di test sistematici sul cambiamento di scala, cfr paragrafo 4.5, e sono state ottenute tramite *tranches tournantes* (Matheron, 1973; Freulon e de Fouquet, 1991; Chilès e Delfiner, 1999); tuttavia il metodo di simulazione delle gaussiane ed il grid sul quale si simula è del tutto ininfluente ai fini di questo discorso, che è del tutto generale.

Si osserva un effetto di *deriva* dovuto alla sola trasformazione lognormale: all'aumentare di $\sigma_{\log K}$, la media sperimentale si discosta sempre di più dalla media teorica; la trasformazione agisce come una sorta di *amplificazione* delle fluttuazioni statistiche che caratterizzano le FA di partenza. Nondimeno, utilizzando condizioni al contorno di gradiente di carico imposto, questo fatto si traduce in una sottostima o sovrastima dei tempi di arrivo a seconda che si sia ottenuta una distribuzione di media superiore o inferiore alla media teorica, e questo ancor prima di essere passati attraverso un cambiamento di scala, ma direttamente sul riferimento. Osservando il grafico relativo alle mediane, più rappresentative in caso di distribuzione lognormale, ci si attende dunque una **sottostima** del tempo di arrivo direttamente proporzionale a σ .



(a) **Media** delle permeabilità dopo le trasformazioni (b) **Mediana** delle permeabilità dopo le trasformazioni (c) **Varianza** delle permeabilità dopo le trasformazioni

Figura 4.8: Medie, varianze e mediane sperimentali/attese delle trasformate lognormali per 6 differenti simulazioni (2 estrazioni per ciascuna portata: 10, 30 e 50) che saranno utilizzate nel seguito.

Questo fatto ha due conseguenze dal punto di vista dell'utilizzatore: da una parte è necessario che le simulazioni normali in ingresso presentino delle distribuzioni molto prossime alla teorica; dall'altra, le fluttuazioni statistiche indotte per varianze lognormali alte diventano comunque rapidamente troppo distanti dalle teoriche per essere accettabili, soprattutto in un contesto come quello attuale, dove non si ha la possibilità di considerare un gran numero di realizzazioni.

Qualsiasi algoritmo di simulazione di una distribuzione casuale è soggetto a fluttuazione numerica, che dipende dalla natura pseudo-aleatoria dell'algoritmo di generazione dei numeri casuali e dal fatto che si estrae un numero finito di valori; tali fluttuazioni fanno sì che la distribuzione ottenuta non riproduca perfettamente la teorica, in termini di media e varianza sperimentali, e ancor più delle code, che più di ogni altra cosa determinano l'apparizione di *valori aberranti* nel successivo passaggio di trasformazione lognormale.

L'unica possibilità per eliminare i valori aberranti è data dal controllo *a posteriori* delle simulazioni. Il controllo si può operare sia direttamente sulle gaussiane, sia scartando le simulazioni che presentino media e varianza troppo lontane dalle teoriche oppure code troppo 'pronunciate', sia imponendo degli estremanti relativamente stretti alla simulazione gaussiana, ad esempio $\pm 2\sigma$; se invece il controllo si opera direttamente sulle trasformate, sarà necessario fissare un valore minimo e massimo per la trasmissività, tenendo presente che la distribuzione lognormale non è limitata superiormente, cosa che invece in generale la trasmissività di un mezzo poroso è. Se troppi valori di trasmissività cadono al di fuori dell'intervallo previsto, si dovrà in ogni caso scartare la simulazione.

Dato poi che le simulazioni in esame devono riprodurre un certo modello di correlazione spaziale, si dovrà controllare lo scarto tra il variogramma sperimentale e quello teorico; per semplificare questo passaggio, e cautelarsi da problemi di ordine numerico, è allora più indicato controllare direttamente le simulazioni gaussiane.

4.3.2 Il metodo di simulazione geostatistica: trasformata di Fourier discreta

Esiste un metodo che più facilmente di altri si adatta allo studio parametrico che ci si propone di compiere: si tratta della simulazione mediante *trasformata di Fourier discreta*. Tale algoritmo spettrale ha due caratteristiche fondamentali:

- è estremamente veloce;
- ha il vantaggio di simulare variogrammi di diversa portata a partire da una sola realizzazione di numeri aleatori.

Il secondo punto è in effetti quello decisivo. Quando si confrontano simulazioni geostatistiche con differenti portate, si può in qualche modo *filtrare* l'effetto della particolare estrazione di numeri aleatori generando da essa delle realizzazioni che presentino le medesime strutture spaziali, "allargate" secondo la portata che si simula di volta in volta (figura 4.9).

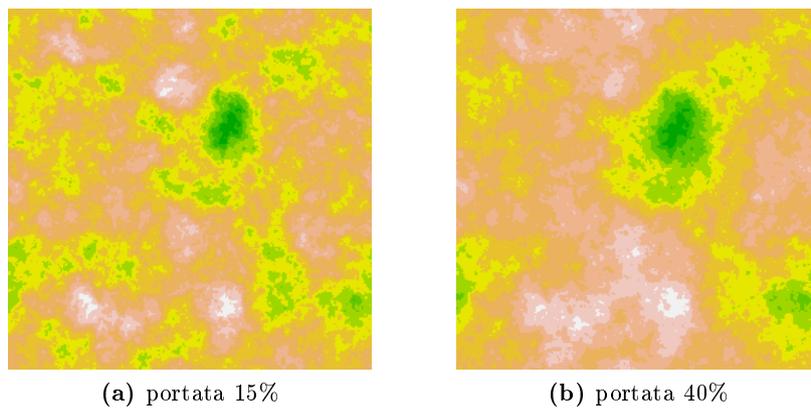


Figura 4.9: Realizzazioni di covarianze sferiche di diversa portata a partire dalla stessa estrazione di numeri aleatori mediante la trasformata di Fourier discreta: si riconoscono le stesse strutture spaziali

In effetti, la simulazione per trasformata di Fourier non è l'unica con tale caratteristica. Essa si può anche ottenere in particolare con una implementazione adatta dell'algoritmo delle *tranches tournantes*. Ma per motivi di semplicità (di programmazione) e di velocità dei calcoli si è comunque scelto di percorrere questa via.

L'algoritmo di simulazione³ consiste brevemente in: fissare un grid, di N nodi totali e dimensione lineare L ; periodizzare la covarianza C da simulare su tale grid, sfruttando la simmetria attorno a $L/2$, ottenendo la serie C_n ; calcolarne la trasformata di Fourier, che indicheremo con F_k ; se la covarianza è reale e simmetrica, lo sono anche gli F_k . Gli F_k definiscono le varianze σ_k^2 delle componenti reale ed immaginaria di una variabile aleatoria, nel dominio delle frequenze, $Y_k = U_k + iV_k$; in realtà, date le condizioni di simmetria Hermitiana delle Y_k , si estraggono solo $N/2$ valori per le U_k ed $N/2 - 1$ per le V_k , completando poi le serie per simmetria ed antisimmetria. La trasformata di Fourier discreta inversa della Y_k corrisponde ad una Variabile Aleatoria reale Z_n di covarianza C .

Nella simulazione per trasformata di Fourier bisogna evitare le discontinuità nella differenziabilità della covarianza periodizzata C_n . Dunque, se la covarianza C ha portata a maggiore di $L/2$, la si deve periodizzare su un grid *più grande*. E poiché l'algoritmo delle FFT (*Fast Fourier Transform*) che solitamente viene utilizzato per questo tipo di simulazioni è ottimizzato per grid con numero di nodi N pari ad una potenza di 2, quello che in pratica accade è di dover raddoppiare la dimensione del grid, periodizzare la covarianza, simulare e poi selezionare la parte del nuovo grid corrispondente al grid iniziale. Bisogna porre attenzione a questo fatto quando si intenda utilizzare la stessa serie di numeri aleatori per simulare portate diverse: il grid (e di conseguenza il numero di valori aleatori da estrarre) è determinato dalla portata massima. Alternativamente, con un ragionamento inverso, se si decide di fissare il grid della simulazione, si potranno scegliere portate differenti, sì, ma sempre più piccole della metà del grid.

4.4 Risultati sul cambiamento di scala

In questo paragrafo vengono descritti i risultati ottenuti da una serie piuttosto estensiva di test di trasporto sui grid di figura 4.2. Si sono scelti alcuni valori per i parametri che descrivono la variabilità spaziale della trasmissività, e per ogni realizzazione geostatistica (che comunque deriva dallo stesso set di numeri aleatori, e questo proprio per filtrarne l'effetto) si è proceduto al calcolo di trasmissività di blocchi sui due grid più grossolani secondo diversi metodi di composizione (figura 4.10). I valori scelti sono:

- portata: 10, 30 e 50 % del lato del permeametro;
- trasformazione *a media costante* (pari a 10^{-3} m/s) con 5 valori possibili per varianza e dunque $\sigma_{\log K}$:

Varianza [m^2/s^2]	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
$\sigma_{\log K}$	2.1483	1.9829	1.5485	1.3386	0.8325

- metodi di upscaling: Rinormalizzazione Semplificata con direzione del flusso imposta a priori ("verticale" nella convenzione grafica adottata in questo documento) e media Matheron sia in versione intra che inter-blocco; Rinormalizzazione della Componente Normale nella sola versione inter-blocco;
- altri parametri: porosità 0.3, dispersione cinematica 10 % del lato del permeametro, coefficiente di diffusione di $1 \cdot 10^{-10}$ m²/s.

³L'implementazione dell'algoritmo di simulazione utilizza come base il codice fortran77 SPECSIM (pubblicato da [Pardo-Igúzquiza e Chica-Olmo, 1994](#), con successive modifiche in [Pardo-Igúzquiza e Dowd, 2003](#)).

Tutte le funzioni relative a simulazioni, upscaling, visualizzazione e importazione dei risultati è stato implementato in R (([R Development Core Team, 2007](#))) - in parte codice R 'puro', in parte subroutines fortran77 per i calcoli più intensivi. Questo ambiente statistico ha permesso di unificare e semplificare la gestione di tutti i passaggi del lavoro, soprattutto in considerazione della grande mole di dati che si sono dovuti trattare

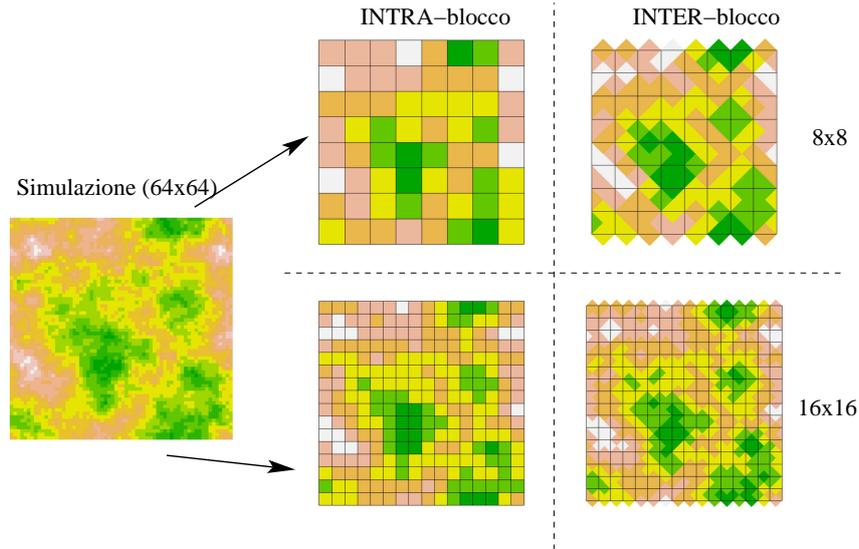


Figura 4.10: Esempio di simulazione e upscaling su diversi grids

Si noti che i test che ci si accinge a presentare mancano del metodo della Componente Normale nel caso intra-blocco, per problemi legati all’implementazione dell’algoritmo al momento dell’esecuzione delle esperienze. Tale mancanza verrà recuperata su un set ancora più esteso di esperienze numeriche su altri grid, presentate più avanti in questo stesso capitolo.

I test sistematici sono stati condotti utilizzando lo schema che fa apparire la dispersione numerica. Tuttavia si è ritenuto interessante controllare i risultati nel caso senza dispersione, limitandosi ad un sottoinsieme delle simulazioni.

4.4.1 Calcoli di trasporto senza dispersione numerica

Le esperienze senza dispersione numerica sono interessanti in quanto non risentono delle diverse discretizzazioni spaziali, almeno nel caso omogeneo, rendendo dunque possibile evidenziare l’influenza della variabilità spaziale e del metodo di cambiamento di scala. Per questi test ci si è limitati a scegliere un valore di varianza, piuttosto elevato ($\sigma = 1.98$), e 2 valori di portata, rispettivamente 10 e 50% del lato del permeametro, che corrispondono alle condizioni in cui sono particolarmente evidenti gli effetti che si intendono mostrare. Le simulazioni geostatistiche per le diverse portate sono ottenute da una sola estrazione di numeri aleatori; esse vengono dapprima utilizzate direttamente nel grid HYTEC 64×64 , e poi, dopo un passaggio di scala, nei grid 16 ed 8.

Per rappresentare i risultati si sono confrontati i flussi cumulativi calcolati da HYTEC per i diversi grid, cambiamenti di scala (inter- o intra-blocco) e portata delle simulazioni. Il calcolo sul grid 64 è il *riferimento*, ovvero il valore “vero”; ha dunque senso rapportare ad esso i calcoli dopo il cambiamento di scala. Per leggibilità dei grafici si è scelto di utilizzare la semplice *differenza* tra il flusso di riferimento, indicato Q_{ref} , in moli, ed il flusso Q_{ups} dei grid più grossolani; volendo esprimere tale differenza in relativo, ovvero rapportandola all’evoluzione del flusso di riferimento, si attenuano le discordanze tra le curve.

Se si osserva l’evoluzione nel tempo degli scarti, comunque, si nota che appaiono discrepanze sistematiche secondo i diversi metodi di cambiamento di scala (figura 4.11). Tali discrepanze diventano più importanti per la grande portata e grid più grossolano; i calcoli di trasporto su grid 16 sono sempre più aderenti al riferimento rispetto a quelli su grid 8. Si può anche osservare

che il calcolo con trasmissività inter-blocco è meno sensibile al metodo di cambiamento di scala dei corrispettivi intra.

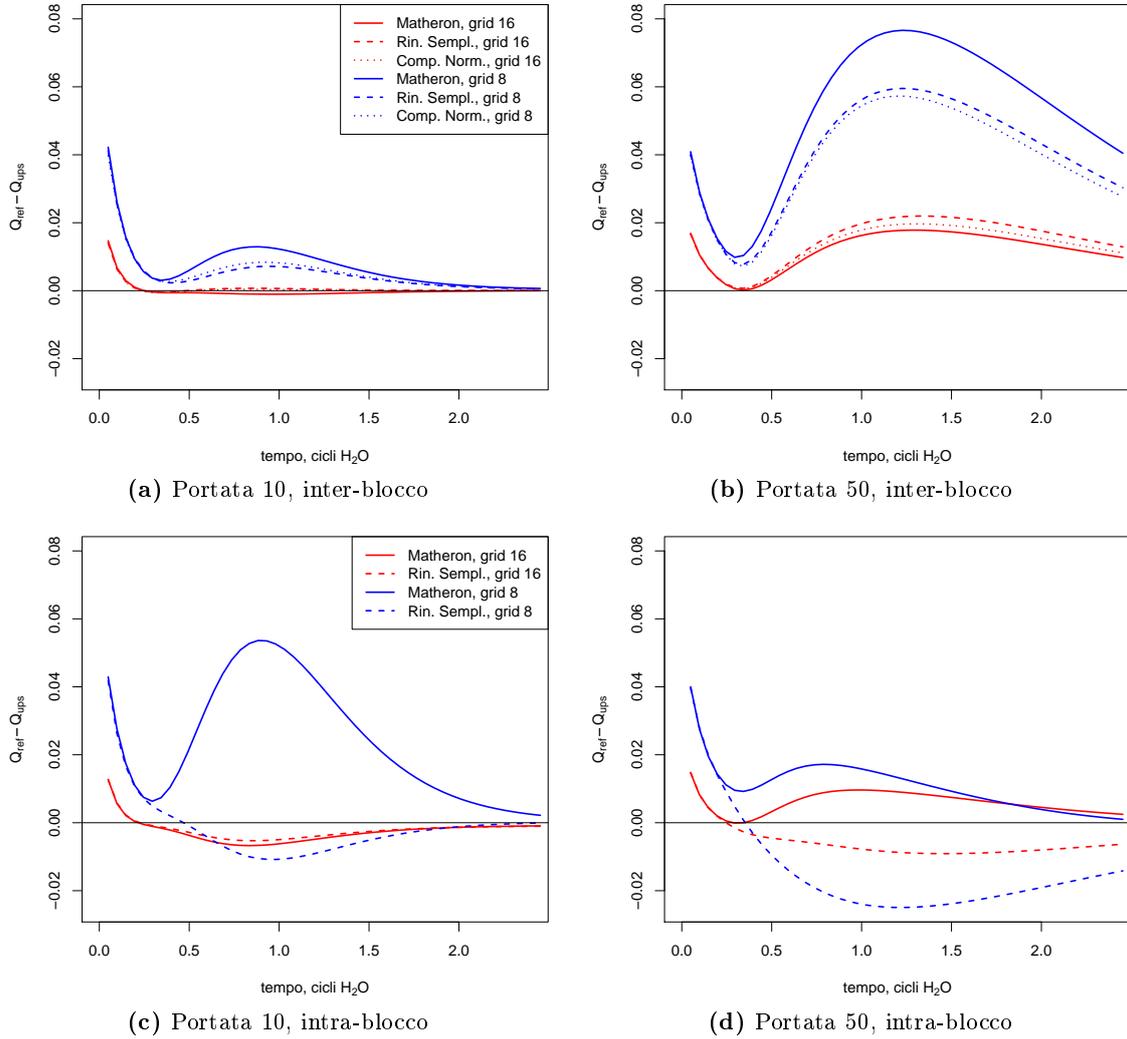


Figura 4.11: Differenze rispetto al flusso di riferimento per calcoli **senza dispersività numerica**. L'influenza del metodo di cambiamento di scala (tipo di linea) è piccola rispetto a quella della discretizzazione spaziale (colore blu per il grid 8, rosso per il grid 16).

L'interesse dei calcoli senza dispersione numerica è proprio quello di poter confrontare l'effetto delle tecniche di cambiamento di scala minimizzando gli errori dovuti alla discretizzazione spaziale. In questo caso infatti le differenze sono dovute solo alla precisione con cui l'upsampling opera quando si ingrandisce la maglia equivalente. Ebbene, è difficile trovare un effetto sistematico nei calcoli rappresentati. Sul grid 8, la media Matheron produce quasi sempre i risultati più lontani dal riferimento; la Rinormalizzazione Semplificata è al contrario in valore assoluto la più precisa, 3 volte su 4 in intra-blocco; in inter-blocco, dove si dispongono dei risultati relativi alla Componente Normale, questa è in generale un po' più precisa della Rinormalizzazione Semplificata. Gli scarti sono tuttavia piccoli: nelle condizioni di calcolo presentate, la tecnica di cambiamento di scala ha un effetto certamente secondario rispetto alla variabilità spaziale. In particolare, diviene apprezzabile per grande portata e forte varianza della trasmissività.

4.4.2 Calcoli con dispersione numerica

Le condizioni che saranno effettivamente impiegate nei successivi calcoli di trasporto reattivo utilizzano tuttavia lo schema con dispersione numerica; è pertanto logico concentrare l'attenzione, anche in questo frangente, su tale modalità di discretizzazione delle equazioni differenziali.

Le esperienze numeriche condotte sono sistematiche, con i valori indicati all'inizio del paragrafo (4.4); in pratica si sono considerate 3 portate (10, 30 e 50% del lato del permeametro) e 5 valori dello scarto tipo della trasformata lognormale. Per visualizzare l'effetto della varianza è utile far riferimento alla figura (4.12), che mostra una parte dei flussi cumulativi delle simulazioni di riferimento a portata 10 e 50. Le curve in blu sono quelle a piccola portata; esse non differiscono molto l'una dall'altra e, si può anticipare, dal caso omogeneo. Al contrario, per la portata 50, la varianza assume un ruolo predominante: i flussi cumulativi si discostano nettamente dal flusso omogeneo. In effetti, una grande portata delle simulazioni geostatistiche produce strutture ben definite e ad ampio raggio di curvatura che deviano il flusso in maniera importante; la varianza, che agisce come *amplificatore* del contrasto tra le zone a bassa ed alta trasmissività, non fa che accrescere l'importanza di questi cammini preferenziali.

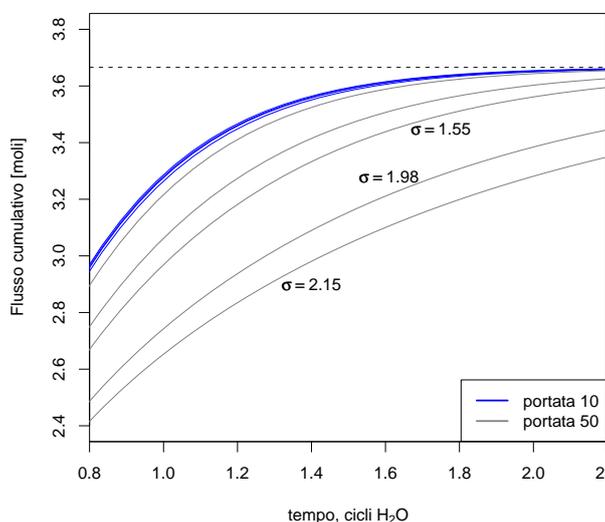


Figura 4.12: Particolare dei flussi cumulativi di tracciante A su grid geostatistico (64×64) nell'intervallo di massimo distacco tra le curve. Per le forti portate diventa evidente il ruolo della varianza delle simulazioni; per la portata 10, al contrario, gli scarti sono minimi, seppur esista sempre una relazione d'ordine in funzione di σ .

Da notare che la trasmissività variabile genera sempre un *ritardo* rispetto al caso omogeneo (o a piccola varianza/portata) nelle curve cumulative di flusso di tracciante dilavato. In effetti, se i cammini preferenziali accelerano inizialmente la fuoriuscita di tracciante dal permeametro, ben presto prevale la difficoltà a raggiungere alcune parti del permeametro per spiazzarne il tracciante inizialmente presente.

La difficoltà maggiore, a questo punto, è di sintetizzare i risultati facendo emergere gli effetti imputabili ai diversi parametri. A questo proposito, il confronto grafico sembra il più esaustivo ed allo stesso tempo completo. Le figure (4.13) e (4.14) mostrano l'evoluzione nel tempo degli scarti dei flussi di tracciante A, rispettivamente su grid 16 e 8, rispetto al calcolo di riferimento. Ciascun grafico riporta le differenti tecniche di cambiamento di scala testate (indicate con diverso tipo di linea) e tre dei cinque valori di σ utilizzati nelle esperienze (cui corrisponde il colore delle linee nei grafici; dal più forte al più basso). Ogni figura è così composta di quattro grafici, che si

distinguono per la portata della trasmissività geostatistica (30 e 50% del lato del permeametro: nel caso di portata 10 le curve sono troppo vicine le une alle altre perché i grafici siano leggibili) e per inter- o intra-blocco.

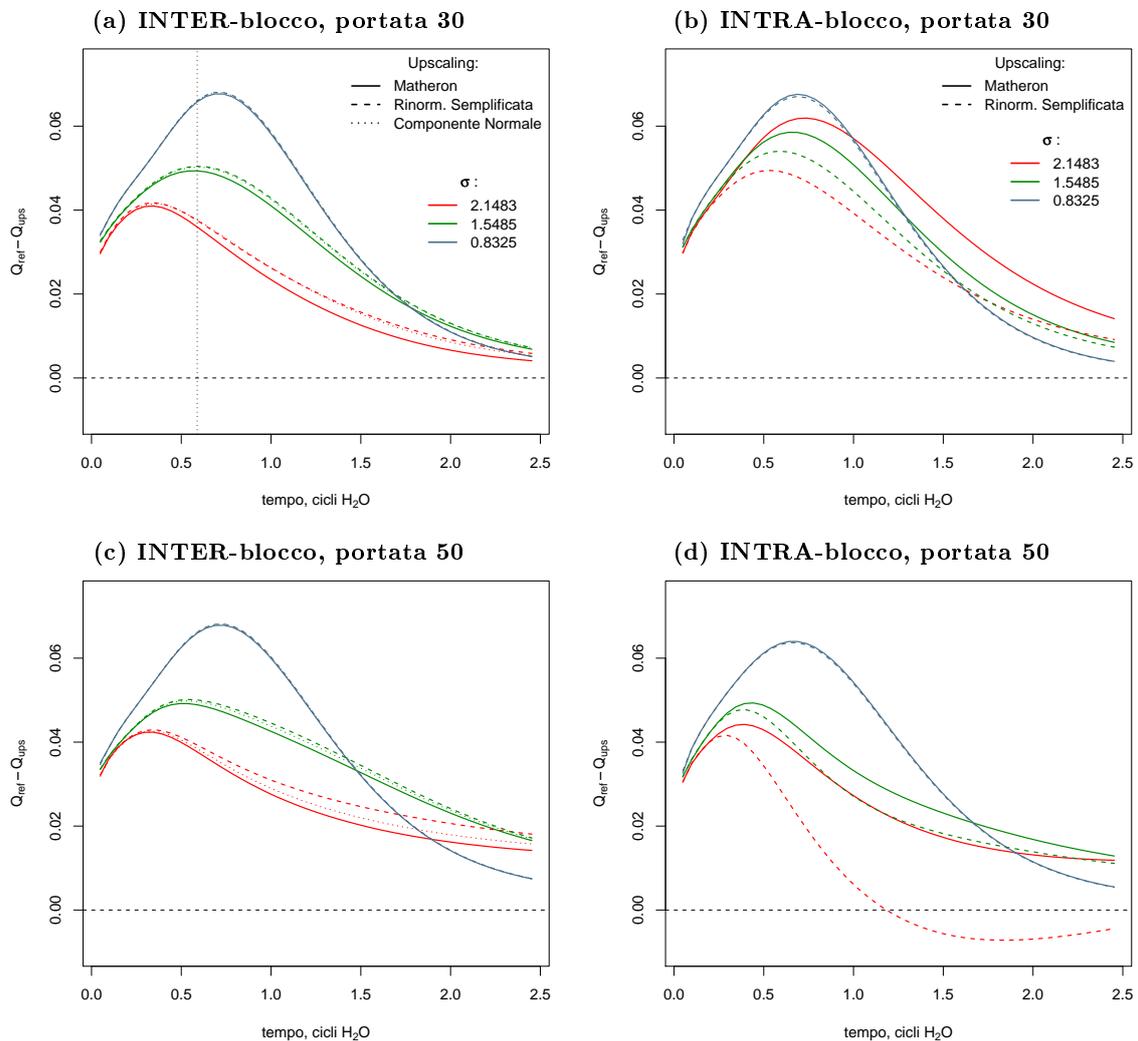


Figura 4.13: Scarto dei flussi cumulativi rispetto al riferimento: confronto inter/intra-blocco e portata 30/50 per il grid 16×16 . La prima riga è a portata 30, la seconda 50; la colonna di sinistra *inter-blocco* e quella di destra *intra-blocco*. Le discrepanze indotte dal metodo di cambiamento di scala sono di secondo ordine rispetto all'effetto della varianza; ad ogni modo esse aumentano all'aumentare della portata (diminuisce il rapporto tra dimensione dei blocchi e distanza di correlazione) e diminuiscono al crescere della varianza della trasmissività. I cambiamenti di scala *inter-blocco* sono più robusti; la *Componente Normale* è sistematicamente la più precisa, anche se di poco, mentre la *media Matheron* la meno corretta tranne che nel caso *inter-blocco*.

La prima osservazione da farsi è che la varianza delle trasmissività sembra discriminare in maniera determinante le curve; il fatto curioso è che il *massimo* degli scarti rispetto al flusso di riferimento si ha per le *piccole varianze*, e non, come intuitivamente si potrebbe pensare, per le forti. D'altronde una spiegazione di questa evidenza è semplice: per bassi valori di varianza, ovvero piccoli contrasti di permeabilità, l'incertezza introdotta dal cambiamento di scala prevale sui cammini preferenziali generati dalle strutture spaziali simulate. Al contrario, per forti valori

di σ , i cammini preferenziali sono tanto ben definiti da essere captati da tutte le tecniche di upscaling, e l'effetto della variabilità spaziale *intrinseca* del mezzo poroso diventa predominante.

All'aumentare della σ , d'altronde, mentre si attenua lo scarto tra grid di riferimento e grid grossolano, si accrescono le differenze tra i flussi ottenuti dai diversi cambiamenti di scala. I metodi inter-blocco soffrono meno di tale comportamento, a conferma dell'intuizione che il solo fatto di ridurre la dimensione media dei blocchi su cui si calcola la trasmissività equivalente migliora la precisione delle stime. Un'ulteriore conferma discende poi dall'osservazione che, se le differenze tra i metodi di cambiamento di scala sono apprezzabili sul grid 16, esse diventano eclatanti nel caso di grid 8 (figura 4.14), ovvero al raddoppiare del lato dei blocchi. Considerando che la scala delle ordinate nei grafici del grid 8 è circa doppia rispetto a quella del grid 16, si ha una misura dell'impatto della geometria della discretizzazione spaziale.

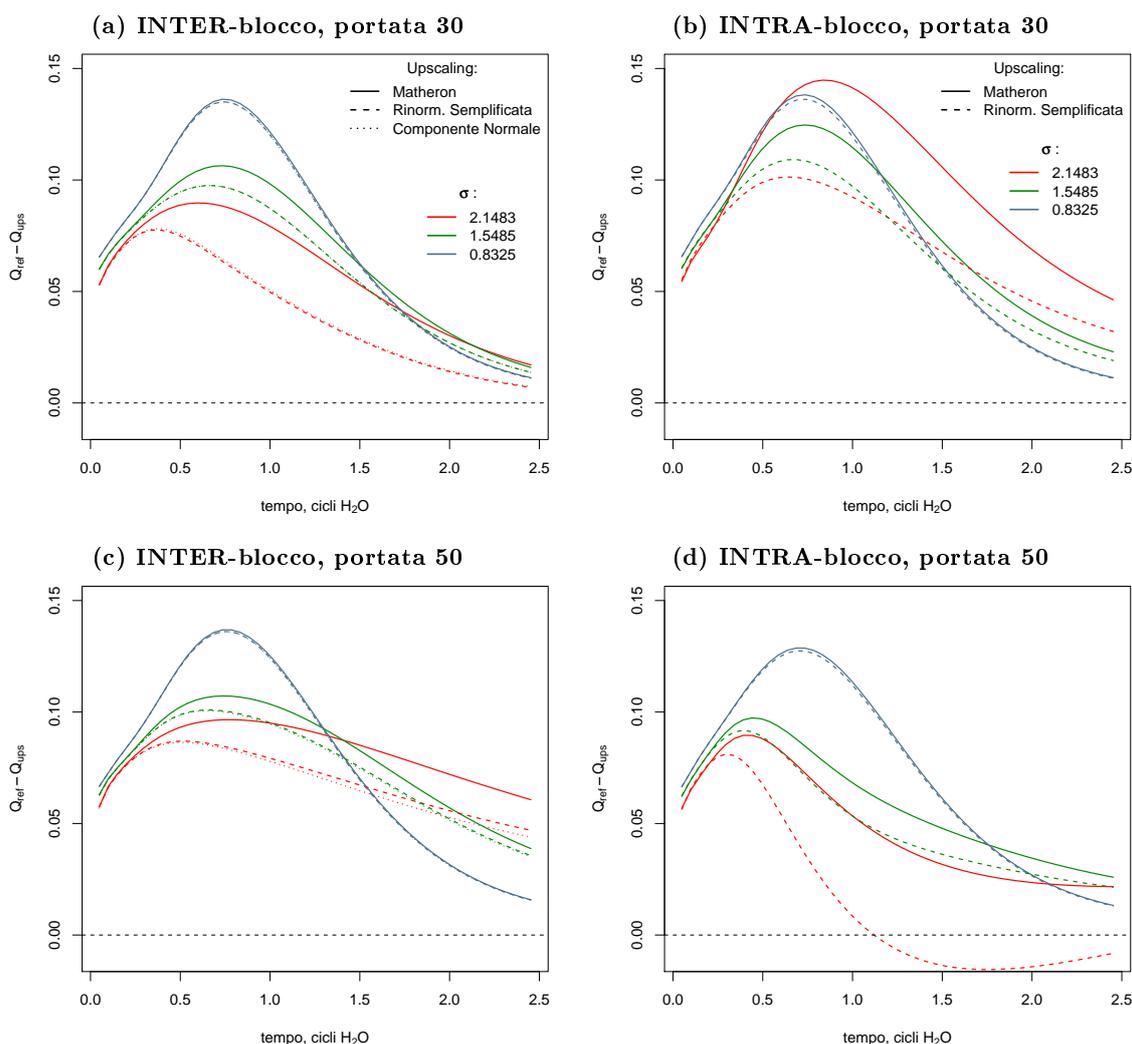


Figura 4.14: Scarto dei flussi cumulativi rispetto al riferimento: confronto inter/intra-blocco e portata 30/50 per il grid 8×8 . La scala delle ordinate, ovvero l'entità della differenza rispetto al riferimento, è circa il doppio di quella del grid 16. L'unica differenza sostanziale rispetto a quel grid è che la media Matheron risulta sempre la meno precisa, mentre nella versione inter-blocco è la Componente Normale che fornisce risultati sistematicamente, anche se lievemente, migliori.

Un commento è necessario sulla forma “a campana” di queste curve. Il flusso cumulativo di

per sé tenderà, dopo un tempo sufficiente, ad un asintoto pari alla quantità iniziale di tracciante presente a monte della linea di riferimento, e ciò indipendentemente dalla discretizzazione spaziale e, di conseguenza, dal metodo di cambiamento di scala. Gli effetti della variabilità spaziale e del metodo di cambiamento di scala si misurano esclusivamente in termini di *ritardo* nella dilavazione del tracciante. Per tale motivo, le simulazioni che mostrano inizialmente una campana più accentuata (il massimo scarto rispetto al flusso di riferimento, corrispondente, se positivo, ad un ritardo rispetto a questo) tenderanno poi a ridiscendere e ad annullarsi più rapidamente; il che spiega il fatto che in generale le curve che si distinguono in altezza (quelle a bassa varianza) poi ricadano più repentinamente delle altre, incrociandole.

La distanza di correlazione della trasmissività ha un ruolo particolare. Da una parte infatti, come è stato evidenziato dalla figura (4.12), essa è il parametro che determina il comportamento complessivo del mezzo variabile, misurabile direttamente sul grid di riferimento come scostamento dal caso omogeneo; dall'altra il suo effetto viene filtrato se si considerano gli scarti dei flussi su griglia grossolana rispetto al flusso di riferimento. Un'influenza della portata sulle discrepanze tra i metodi di cambiamento di scala è pur sempre ravvisabile nelle figure (4.13) e (4.14); tuttavia non è evidente come ci si potrebbe aspettare. Questo perché la portata interviene nel cambiamento di scala piuttosto sotto forma di *rapporto con la dimensione media dei blocchi*: più i blocchi sono piccoli rispetto alla distanza di correlazione, e minore è l'influenza *relativa* della tecnica di cambiamento di scala, in quanto predomina la regolarità spaziale della trasmissività, il che omogeneizza i risultati; al contrario, se le due grandezze sono comparabili, il contrasto delle trasmissività geostatistiche distribuite in ciascun blocco ne fa aumentare la sensitività al metodo di composizione, soprattutto per le forti varianze.

In concreto allora le discrepanze tra le curve per i diversi metodi di upscaling aumentano quando si considerano grandi portate; anche i metodi inter-blocco ne giovano rispetto agli intra, proprio per la dimensione media più piccola dei blocchi. Si ritornerà su questo aspetto con più dettaglio nel paragrafo successivo, dove sarà presentata una serie di esperienze pensate per confermare, tra le altre, anche questa osservazione.

Più complicato invece definire una relazione d'ordine tra le precisioni delle tecniche di upscaling. Nei calcoli inter-blocco, dove si è considerata la Componente Normale, essa fornisce risultati sempre più aderenti al flusso di riferimento -anche se solo lievemente- rispetto alla Rinormalizzazione Semplificata; la media Matheron è sistematicamente la meno precisa, e di molto, tranne che nel caso inter-blocco su grid 16, dove è la migliore.

Una visione complessiva dell'influenza del metodo di cambiamento di scala, grid, portata e varianza si può ottenere trascurando per un momento l'*evoluzione* del sistema a vantaggio del suo stato in un determinato istante. In figura (4.15) vengono appunto rappresentate le quantità totali di tracciante dilavato fino al tempo rappresentato da circa 0.6 cicli di H₂O. Tale momento è scelto per massimizzare gli scarti tra i vari calcoli con variabilità spaziale (come illustrato a suo tempo in figura (4.12)). A portata 30 i flussi cumulativi inter-blocco sono sensibilmente più vicini al riferimento dei corrispettivi intra-blocco; la situazione è peraltro invertita per la portata 50. La media Matheron è con un certo margine la più sfavorevole, soprattutto per i grid 8. La rinormalizzazione della Componente Normale è leggermente più vicina al riferimento, nei calcoli inter-blocco, rispetto alla Rinormalizzazione Semplificata.

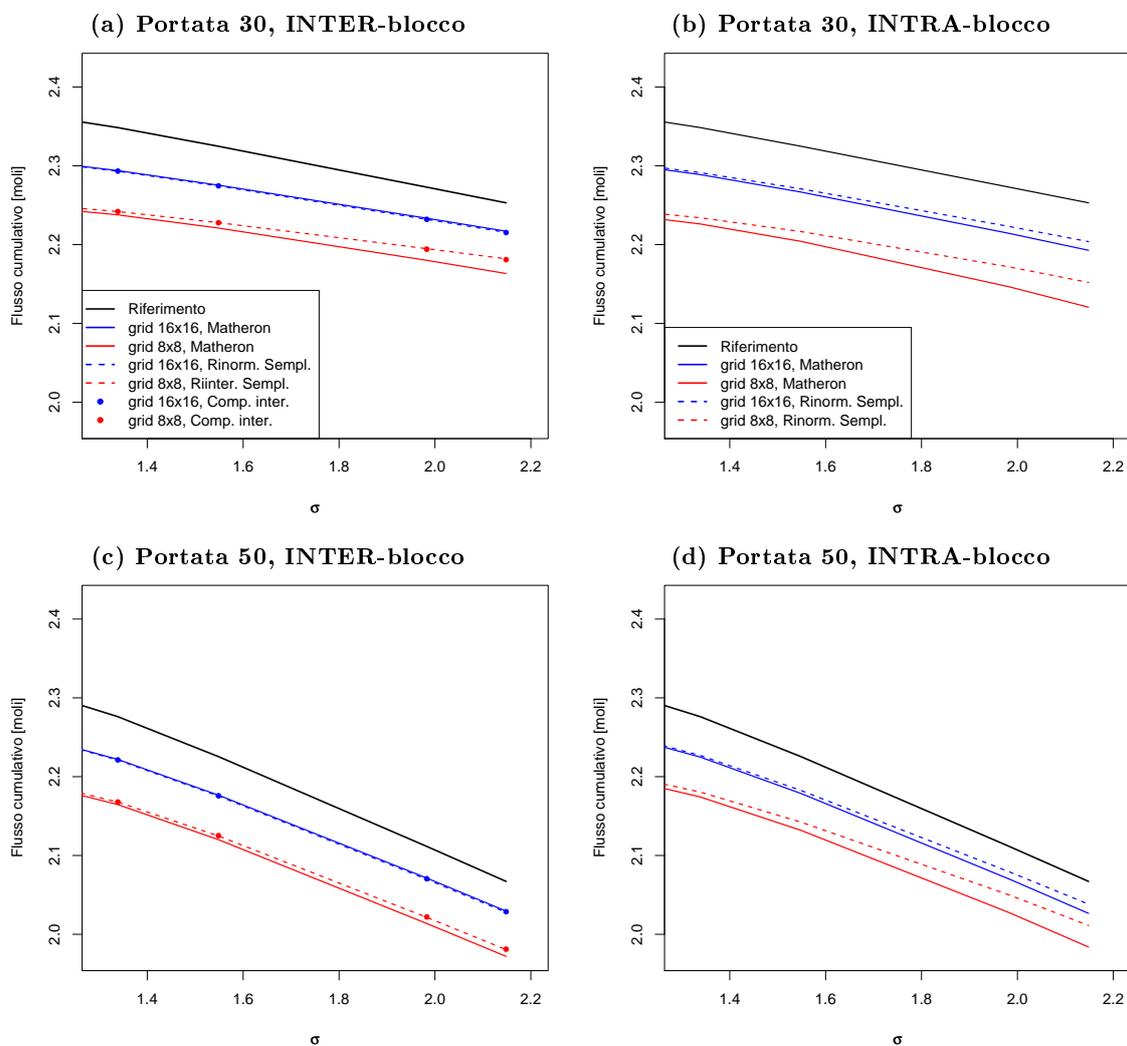


Figura 4.15: Valore assoluto dei flussi cumulativi in funzione della $\sigma_{\log K}$ della trasmissività sui diversi grid ad un istante fissato (pari a circa 0.6 cicli di H_2O , dove è massimo lo scarto rispetto al riferimento). Rinormalizzazione della Componente Normale e Semplificata sono più vicine al riferimento soprattutto per le forti varianze.

4.5 Esperienze su grid più complessi

Nella prima serie di esperienze numeriche si sono confrontati grid geometricamente molto semplici e un cambiamento di scala “contenuto”. Per aumentare l’influenza del cambiamento di scala e considerare allo stesso tempo delle geometrie di discretizzazione spaziale più complesse, si è previsto di generare simulazioni geostatistiche su una griglia molto più fine (500×500) e controllare i calcoli di trasporto su un numero maggiore di domini HYTEC, tra loro nettamente differenti per geometria e densità. Fondamentalmente si tratta di tre famiglie di grid: una a semplice maglia quadrata regolare (a cui ci riferiremo come *regolare* nel seguito), analoga ai grid utilizzati nei primi test; un *lattice* composto da quadrati ruotati di 45 gradi rispetto ai lati del permeametro (che chiameremo *romboidale*), ed infine una a maglia quadrata regolare in cui viene *immersa* una zona quadrata centrale, ancora ruotata di 45 gradi (*immersione*). All’interno di ciascuna famiglia di grid sono stati poi scelti diversi gradi di raffittimento: 16 e 8 blocchi per ciascun lato del permeametro nelle configurazioni *regolare* e *romboidale*, e una discretizzazione in 5×5 o 10×10 maglie per la sola zona centrale nel caso *immersione* (figura 4.16 di pagina 49).

Lo schema dei test è analogo a quanto fatto in precedenza: vengono aggiunte zone di controllo all’ingresso ed all’uscita del permeametro per controllare le condizioni ai limiti, che sono di flusso imposto al bordo inferiore e carico imposto in quello superiore; un tracciante A è presente inizialmente in tutto il dominio, mentre un tracciante B viene iniettato a concentrazione costante nel permeametro.

I metodi di cambiamento di scala testati sono sempre: media Matheron, Rinormalizzazione Semplificata con direzione del flusso imposta a priori (“verticale”) e Rinormalizzazione della Componente Normale, tutte e tre in versione inter- ed intra-blocco; i valori per la varianza utilizzata nella trasformazione lognormale (sempre a media aritmetica costante) sono gli stessi 5 visti in precedenza.

Una prima differenza importante rispetto alla serie precedente di esperienze è data dal metodo di simulazione delle trasmissività geostatistiche, non più per trasformazione di Fourier discreta ma mediante l’algoritmo delle **tranches tournantes**. In particolare si sono estratte *due realizzazioni indipendenti* per ciascuna portata 10, 30 e 50, non più provenienti dallo stesso set di numeri aleatori; ciò darà allora modo di controllare l’influenza delle particolari realizzazioni, ma non permette di valutare l’effetto della portata distintamente da quello dell’estrazione aleatoria.

Nel complesso allora, date le 6 simulazioni geostatistiche indipendenti, i 5 valori scelti per la σ delle trasformate si arriva ad un totale di:

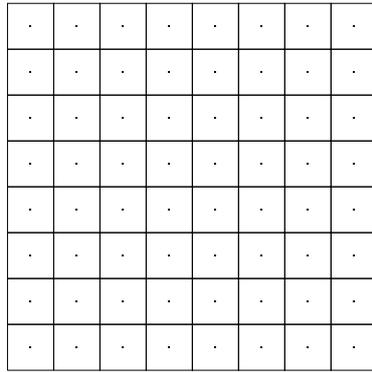
Portate	realizzazioni	σ	upscaling	INTER/INTRA	grids	
3	$\times 2$	$\times 5$	$\times 3$	$\times 2$	$\times 6$	= 1080 calcoli HYTEC

cui vanno ad aggiungersi⁴ i calcoli per il mezzo omogeneo.

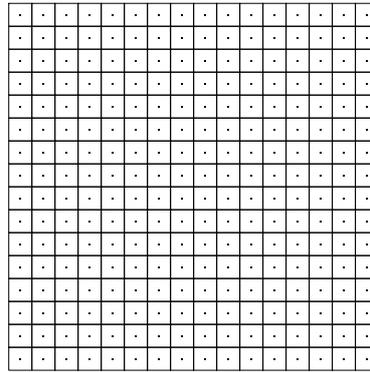
Ma il nodo principale da risolvere è dato dall’**assenza dei calcoli di riferimento**: si mostrerà nella sezione 4.5.2 come il calcolo HYTEC condotto direttamente sulla griglia geostatistica 500×500 non sia andato a buon fine.

Lo schema di discretizzazione scelto prevede il termine di dispersività numerica; il passo temporale è stato limitato in modo da evitare problemi maggiori di imprecisione sui flussi cumulativi, che saranno ancora una volta la grandezza di controllo principale per il confronto dei diversi calcoli. Data però la quantità notevole di simulazioni idrodinamiche da condurre, si è

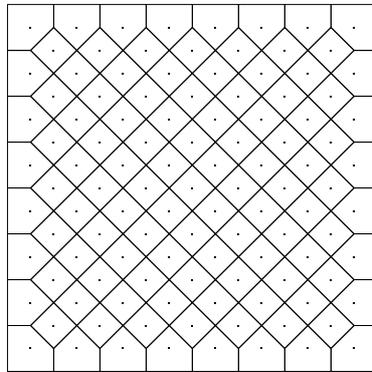
⁴In realtà si sono considerati altri due grid, rispettivamente *regolare* e *romboidale* a densità 4; tuttavia, per brevità, i risultati relativi non sono inclusi in questa tesi.



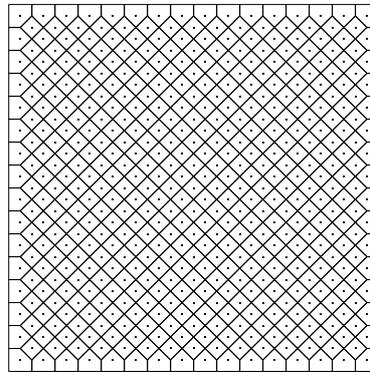
(a) regolare, 8



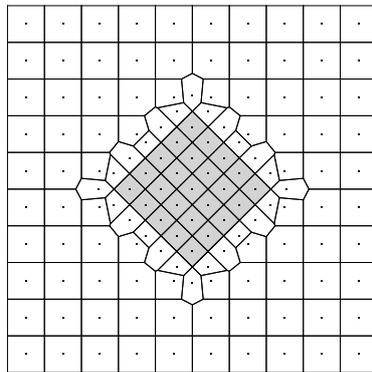
(b) regolare, 16



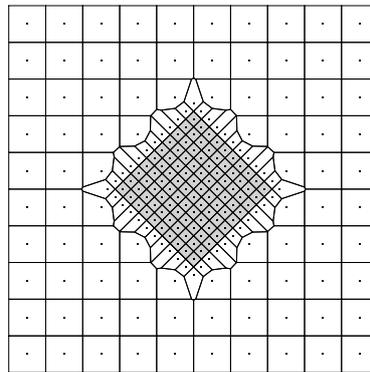
(c) romboidale, 8



(d) romboidale, 16



(e) immersione, 5



(f) immersione, 10

Figura 4.16: Grid utilizzati per le prove: quadrato di lato 100 discretizzato in maglie regolari, romboidali (ovvero maglie regolari ma inclinate di 45 gradi) e immersione con differente densità: 8 e 16 maglie per lato nel caso della famiglia regolare e romboidale, il che conduce a un rapporto di $1/4$ tra le superfici medie delle maglie a diversa densità. Nella famiglia immersione un quadrato centrale ruotato viene inserito in un lattice regolare di 10 maglie per lato; la discretizzazione è raffittita solo nel quadrato centrale ruotato, evidenziato in grigio.

scelto di considerare una condizione di stabilità meno restrittiva rispetto alle esperienze mostrate nella prima parte del capitolo; ciò conduce ad errori sistematici sui flussi cumulativi che, a seconda del grid, possono assestarsi anche sul 3-4% del valore teorico.

Così facendo i tempi di calcolo di queste simulazioni HYTEC sono compresi tra i poche decine di secondi per il grid con meno nodi a circa 20 minuti per il grid *romboideale* 16, costituito da 533 nodi in totale; i calcoli inter-blocco durano leggermente di più degli intra-blocco. Per l'insieme dei calcoli sono state impiegate circa 72 ore su una stazione di lavoro bi-processore.

Il confronto tra le tecniche di cambiamento di scala e l'influenza che esse rivestono rispetto alle caratteristiche della discretizzazione spaziale e della variabilità del mezzo poroso verrà dunque fatto:

- valutando l'effetto dei metodi di cambiamento di scala sulle trasmissività dei blocchi in termini di distribuzioni. Trattando qui esclusivamente algoritmi euristici, questo passo consente di osservare eventuali errori sistematici indotti dalle diverse tecniche di cambiamento di scala;
- valutando i risultati delle simulazioni di trasporto in termini di flussi di tracciante attraverso la frontiera di riferimento, *rapportati ai flussi che si ottengono con trasmissività omogenea* sul medesimo grid, in modo da filtrare gli effetti della discretizzazione spaziale (che contiene quello dovuto al passo temporale).

La mancanza del riferimento suggerisce di fatto un cambiamento di prospettiva pragmatico; non si cercherà di rispondere con precisione alla domanda: *qual'è l'errore indotto dalla tecnica x di cambiamento di scala?*, ma ci si accontenterà piuttosto di: *quali sono le condizioni per cui l'errore indotto da **una** tecnica di cambiamento di scala sia di fatto ininfluenza ai fini del trasporto?* A questa seconda domanda è più agevole dare una risposta, come mostrato nel seguito.

4.5.1 Distribuzione delle trasmissività dopo il passaggio di scala

È possibile trarre delle indicazioni importanti sugli algoritmi di cambiamento di scala dall'analisi della distribuzione delle trasmissività dei blocchi. Per una trattazione più completa, sono considerate in questa parte anche la media aritmetica, armonica e geometrica, per le quali non sono stati poi condotti i rispettivi calcoli di trasporto.

Una maniera di evidenziare il diverso comportamento delle tecniche di cambiamento di scala è rappresentato dal grafico *quantile-quantile*, cui di solito ci si riferisce con il nome inglese di **Q-Q plot**. Esso consiste nello *scatter plot* dei quantili sperimentali della distribuzione in esame contro quelli teorici; nel nostro caso i quantili teorici sono rappresentati dai quantili sperimentali della trasmissività geostatistica, ovvero *prima* del cambiamento di scala. Certamente il grafico dei quantili sperimentali è significativo solo se il numero dei blocchi nel grid idrodinamico è sufficientemente elevato e se si confrontano supporti omogenei; per brevità allora si riportano solo i grafici relativi ai grid *regolari*.

Il cambiamento di scala *altera le distribuzioni in media e varianza*. In particolare, la varianza delle trasmissività dei blocchi è minore della varianza della trasmissività geostatistica, il che è chiaramente leggibile nei grafici controllando l'orientazione delle curve rispetto alla bisettrice: la dispersione statistica delle trasmissività dei blocchi è minore della trasmissività geostatistica. Le medie armonica e aritmetica costituiscono rispettivamente i limiti inferiore e superiore; lo scarto tra le distribuzioni aumenta all'aumentare della dimensione media della maglia, all'aumento di σ ed alla diminuzione della portata. Tale comportamento è a tutti gli effetti logico, dato che diminuire la portata o aumentare la dimensione dei blocchi significa, abusando un po' dei termini, che l'*eterogeneità* all'interno di ciascun blocco aumenta, amplificando dunque le differenze tra i diversi metodi di upscaling.

L'effetto rispettivo di distanza di correlazione e dimensione delle maglie è molto evidente. In figura (4.17) sono riportate le distribuzioni di trasmissività inter-blocco a σ grande (2.15) per i grid *regolari* 8 e 16; la superficie media dei blocchi del secondo grid è un quarto della prima.

Al diminuire della dimensione dei blocchi, lo scarto tra le distribuzioni estreme (aritmetica e armonica rispettivamente) si restringe sensibilmente; non solo, ma tutti i metodi di cambiamento di scala sono più vicini alla distribuzione geostatistica. Per la portata 50, i cui grafici non sono mostrati in figura, tutte le distribuzioni sono appiattite sulla bisettrice; se per il regolare 8 è ancora percettibile uno scarto tra media aritmetica e armonica, per il grid regolare 16 essa è così piccola che le curve sembrano di fatto sovrapposte; e questo nonostante il valore elevato di σ . In pratica, emerge qui il fatto che il rapporto tra dimensione delle maglie e distanza di correlazione deve essere *piccolo* per assicurare una buona rappresentazione della variabilità spaziale delle trasmissività. Al suo aumento, al contrario, si assiste ad un rapido allontanamento delle curve dalla bisettrice, soprattutto delle medie aritmetica e armonica; gli altri metodi di cambiamento di scala risultano tuttavia più *robusti*, e restano vicino alla bisettrice.

Un valore di *soglia* per il rapporto blocchi/portata può essere individuato a 1/4: per rapporti più grandi si ha un effetto sensibile del cambiamento di scala, per valori più piccoli lo scarto tra i valori teorici estremi delle trasmissività equivalenti (media armonica e media aritmetica) è talmente piccolo da rendere di fatto ininfluenza l'effetto del metodo di cambiamento di scala. Un simile risultato, applicato al calcolo delle trasmissività di passaggio per uno schema alle differenze finite, è citato da Roth et al. (1997).

In figura (4.18) sono poi confrontati in dettaglio i qqplot per uno stesso grid (*regolare*, densità 8) e portata 10: la prima riga contiene le trasmissività intra-blocco per σ grande e poi piccola; la seconda riga le corrispondenti inter-blocco. Si noti che tutti i grafici originano dalla stessa simulazione geostatistica di partenza.

I quantili delle trasmissività inter-maglia sono sistematicamente più vicini a quelli della

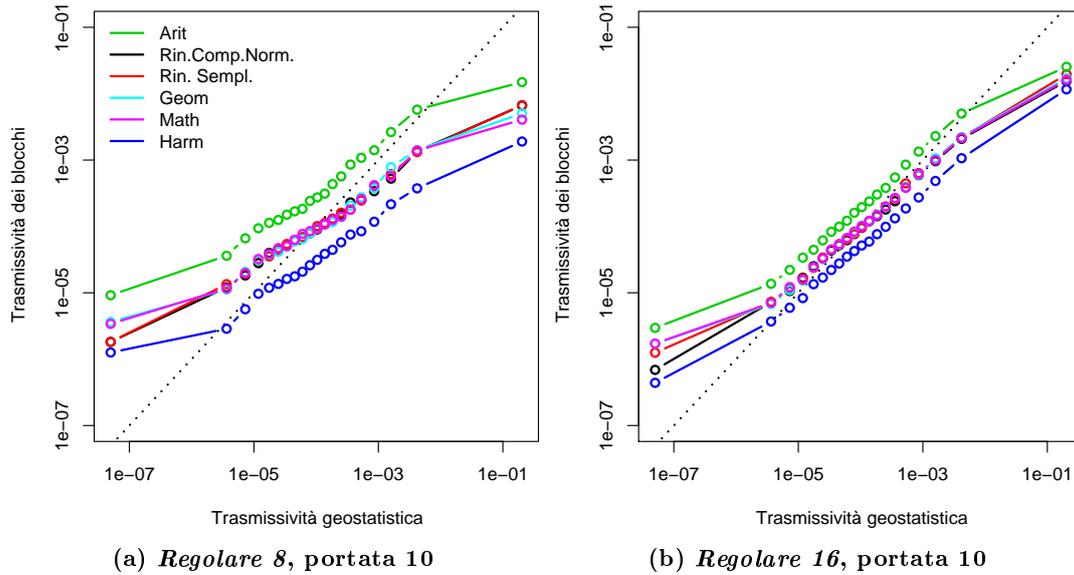


Figura 4.17: QQplots (scala logaritmica) della trasmissività **inter**-blocco rispetto alla trasmissività geostatistica per $\sigma_{\log K} = 2.15$ e per due diverse discretizzazioni spaziali: influenza della densità del grid rispetto alla portata. Si confronta la stessa realizzazione, a portata 10, sui grid regolari 8 e 16, caratterizzati da una dimensione lineare dei blocchi su cui si calcolano le trasmissività equivalenti rispettivamente di 8.8 e 4.4 m.

trasmissività geostatistica di quanto non lo siano i corrispondenti intra-maglia: causa ne è ancora la dimensione media del supporto cui si riferisce tale trasmissività, che è mediamente di almeno un fattore due minore del supporto intra-maglia; di conseguenza l'effetto di regolarizzazione (o, equivalentemente, di perdita di informazione) è minore e ci si aspetta *una descrizione più precisa dell'eterogeneità del mezzo poroso*. Al crescere di σ si allarga il divario tra le medie aritmetica e armonica, mentre gli altri metodi mostrano un comportamento più *robusto*, restando prossimi al valore teorico della media geometrica.

Per quanto riguarda le differenze tra media Matheron, Rinormalizzazione semplificata e Rinormalizzazione della Componente Normale, è difficile distinguere dei comportamenti sistematici, ad eccezione forse di quest'ultima, la quale tende ad avvicinarsi al limite superiore (dunque alla media aritmetica). In nessun caso un valore di trasmissività dei blocchi è caduto al di fuori dei limiti teorici; nessun comportamento preferenziale si può dedurre per gli altri metodi.

I risultati relativi alle altre famiglie di grid sono del tutto simili e si omettono per brevità. Viene omesso anche uno studio variografico delle trasmissività *dopo* il cambiamento di scala: in questo caso esso non aggiunge nulla di più.

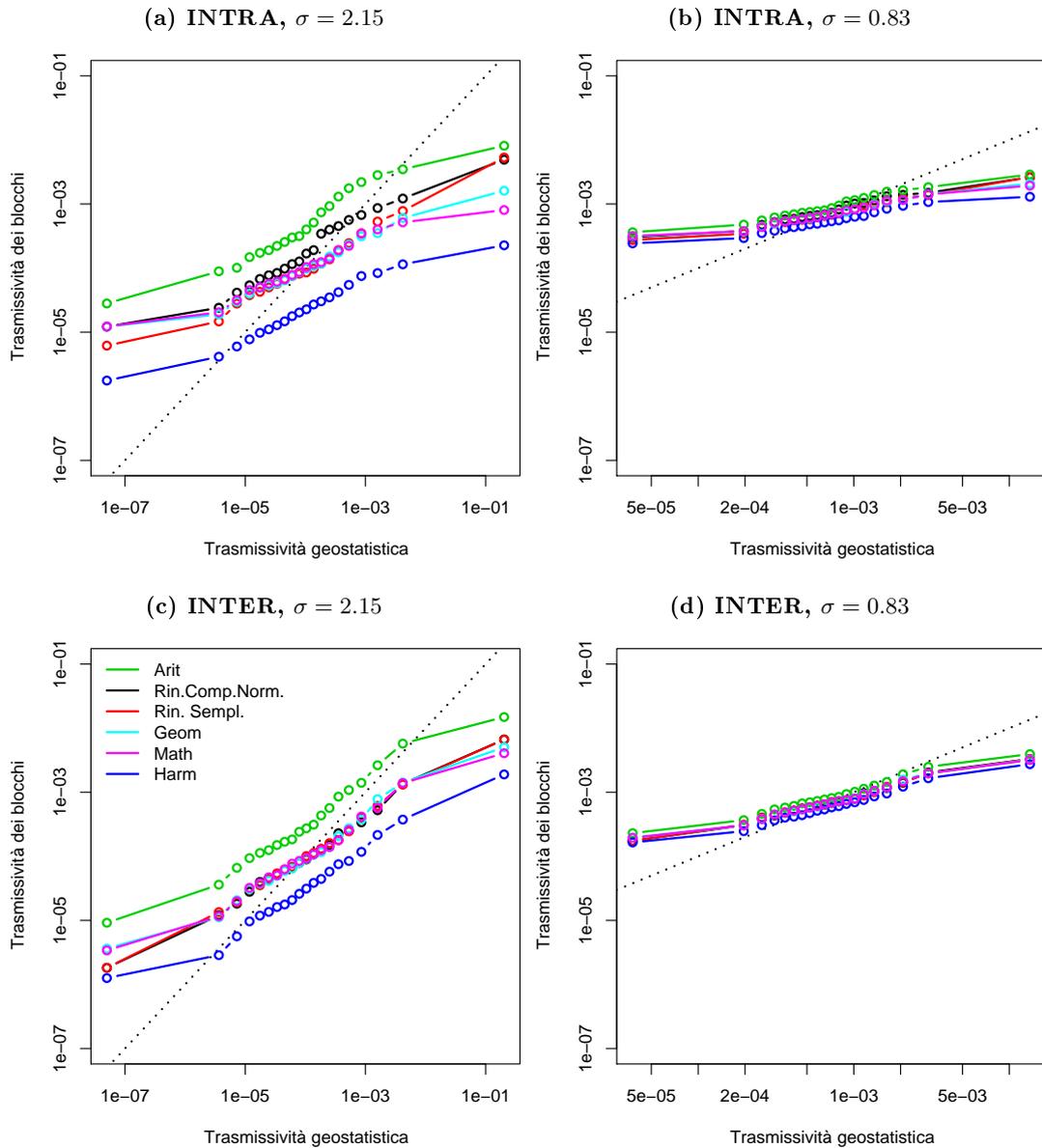


Figura 4.18: QQplot trasmissività geostatistica - trasmissività dei blocchi per grid regolare 8 e portata 10, in scala logaritmica. La prima riga si riferisce a trasmissività intra-blocco, la seconda a inter-blocco; nella colonna di sinistra una σ grande, ed in quella di destra una piccola. La linea tratteggiata corrisponde alla bisettrice. Tutte le trasmissività dei blocchi sono calcolate a partire dalla stessa simulazione geostatistica.

4.5.2 Calcolo di riferimento

Il tentativo di ottenere un calcolo di riferimento, ovvero condotto direttamente sulla griglia geostatistica senza dover passare per la tappa di cambiamento di scala, comporta un calcolo su una discretizzazione di 500×500 blocchi regolari, ovvero 250000 nodi, che è di quasi un ordine di grandezza superiore al numero di nodi massimo su cui era stato fatto girare prima HYTEC. Un tale calcolo è molto pesante in termini di memoria, di spazio disco e di tempo macchina; si sono addirittura rese necessarie modifiche al modulo di trasporto per eliminare la fase di creazione della tessellazione di Voronoï a partire dalla posizione dei nodi, e fornendo direttamente al programma tale geometria. Inoltre, anche le zone “di controllo” sono alterate rispetto ai grid usati per i cambiamenti di scala, con il risultato di non poter definire la condizione di carico imposto nel medesimo punto.

Superate comunque le difficoltà iniziali, ci si è subito resi conto che non si era comunque in grado di ottenere dei risultati sufficientemente precisi. Infatti, nonostante la condizione al contorno di flusso d’acqua imposto all’ingresso del permeametro, il flusso di acqua calcolato da HYTEC all’uscita del permeametro era del 10% inferiore; di conseguenza, tutto il trasporto veniva valutato con un errore inaccettabile. Il motivo di tale perdita di precisione è da ricercarsi in primo luogo nella propagazione degli errori dovuti all’arrotondamento numerico, soprattutto riguardo alla discretizzazione del carico e del suo gradiente; essi dipendono infatti dal modulo h del carico idraulico. Quanto più la griglia è fitta, tanto più le grandezze che dipendono dalla somma di tali termini ne vengono condizionate; prova ne è il fatto che imponendo all’uscita del permeametro una condizione di carico nullo, mantenendo la stessa velocità di acqua iniettata nel permeametro, si guadagna molto in precisione sui flussi di acqua calcolati all’uscita. Questa operazione è possibile grazie ancora una volta alle condizioni ai limiti di flusso imposto, per le quali il carico è definito a meno di una costante additiva. Tuttavia, anche ripetendo le prove con questo accorgimento, il guadagno in precisione, pur sensibile, non è completo. L’estrema pesantezza in termini di tempo-macchina dei calcoli, a fronte di una incerta precisione dei risultati ottenuti, è stata la motivazione principale alla base della decisione di desistere dall’ottenere il set completo dei calcoli di riferimento.

In pratica una sola simulazione HYTEC è stata condotta completamente: essa ha impiegato 40 giorni su 2 processori. Si tratta di una simulazione a portata 10 e $\sigma = 0.83$ - dunque la più piccola tra quelle considerate; il flusso di acqua calcolato all’uscita del permeametro è di $3.473 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, contro una condizione di flusso imposto di $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$; il flusso cumulativo di tracciante calcolato sul grid geostatistico è inferiore del 5 % al valore teorico, pari alla quantità di tracciante inizialmente presente a monte della linea di riferimento. Tutte le altre simulazioni, più “problematiche” a causa di varianza e portata maggiori, si sono arrestate a causa del fallimento della convergenza della soluzione iniziale del carico o del passo temporale. Un passo di discretizzazione temporale troppo piccolo significherebbe un tempo di calcolo troppo lungo, ben più lungo ancora dei 40 giorni dell’unico andato a buon fine.

4.5.3 I flussi cumulativi

Per confrontare in maniera sistematica i calcoli di trasporto sui diversi grid e per i diversi cambiamenti di scala si ricorrerà ancora una volta ai flussi cumulativi di tracciante. Poiché non si ha a disposizione un calcolo di riferimento, e poiché le condizioni di calcolo non sono rigorosamente le stesse per tutti i domini HYTEC considerati, è necessario trovare un modo per evitare le imprecisioni introdotte da una parte dai diversi passi di discretizzazione temporale, e dall’altra dalla dispersività numerica. Si è mostrato in precedenza che tali fattori dipendano essenzialmente dalla sola discretizzazione spaziale. La soluzione qui adottata è allora di considerare i flussi

come rapporto rispetto al flusso che si ottiene sulla stessa discretizzazione spaziale con mezzo omogeneo.

Nelle figure (4.19), (4.20) e (4.21) sono riportati, divisi per famiglia di grid, i flussi cumulativi del tracciante A (dilavato) rapportati al flusso nel caso omogeneo per il grid corrispondente, fino ad un istante pari ad 1 ciclo di acqua iniettata; ciascun grafico è relativo a 2 simulazioni geostatistiche indipendenti per ogni portata.

La quantità di tracciante che attraversa la frontiera del permeametro tende a diminuire con l'aumento di σ e della lunghezza di correlazione della trasmissività, mentre le differenze dovute al metodo di cambiamento di scala (media Matheron, Rinormalizzazione Semplificata o Rinormalizzazione della Componente Normale rispettivamente in versione inter- ed intra-blocco) diventano sempre più marcate all'aumentare della dimensione media dei blocchi; questo fatto è più importante per le intra-blocco, il che conferma il sensibile vantaggio che si ha con il supporto più piccolo delle inter-blocco. Anche l'effetto dei "numeri aleatori", ossia della particolare realizzazione estratta per la trasmissività, ha un effetto nettamente più importante rispetto a quello dovuto alla tecnica di upscaling. La portata e la varianza delle simulazioni classificano comunque in maniera netta le curve, e le fluttuazioni dovute all'estrazione aleatoria diventano nettamente più importanti per le forti portate, a conferma della predominanza di tale parametro relativamente all'influenza della variabilità spaziale.

L'aumento della portata del variogramma, e dunque della regolarità della simulazione geostatistica, comporta infatti tempi di arrivo nettamente più alti rispetto a trasmissività a portata più piccola ed al modello omogeneo. Questo fatto è essenzialmente dovuto all'apparire, per le grandi lunghezze di correlazione, di strutture spaziali più sviluppate e tali da influenzare drasticamente la distribuzione dei campi di velocità all'interno del permeametro.

La dimensione dei blocchi, ovvero la discretizzazione spaziale, gioca a questo proposito un ruolo determinante: più il dominio è discretizzato grossolanamente, e più si perde da una parte la capacità di *rappresentare* l'effetto che la variabilità spaziale del mezzo poroso ha sul trasporto, e, dall'altra, ci si espone all'incertezza data dall'utilizzo di un metodo euristico di cambiamento di scala della trasmissività. Lo scarto tra i flussi di tracciante calcolati dal modello e quelli "reali" sarà proprio proporzionale al rapporto tra la dimensione lineare dei blocchi e la distanza di correlazione della trasmissività.

Le alte varianze del campo di trasmissività non fanno che accentuare i contrasti delle velocità dell'acqua all'interno del mezzo poroso: ovvero amplificano gli effetti della distanza di correlazione.

La geometria del dominio HYTEC ha anch'essa un'influenza. Per i grid *romboidali* ed *immersione* sono presenti fluttuazioni più importanti relativamente al metodo di cambiamento di scala rispetto alla famiglia *regolare*, segno questo che le tecniche che prendono in conto la distribuzione delle trasmissività geostatistiche all'interno dei blocchi (ovvero la Rinormalizzazione Semplificata e la Componente Normale) ne risentono in maniera importante.

Il confronto tra i vari metodi di cambiamento di scala e la loro versione inter- o intra-blocco verrà discussa nel paragrafo seguente.

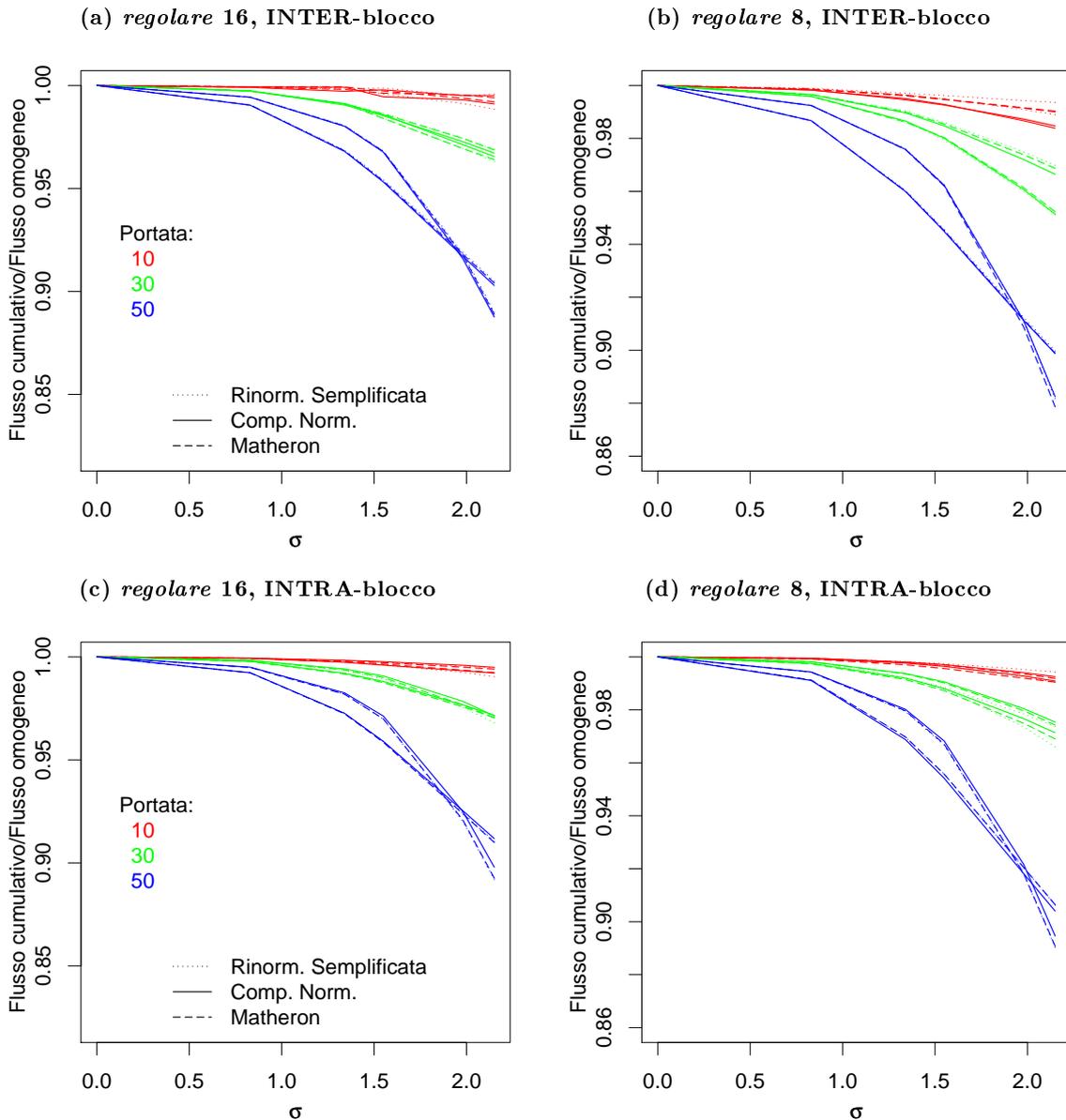


Figura 4.19: Flussi cumulativi: confronto inter/intra per grid regolare 8 e 16. Rapporto tra le moli totali di tracciante A (spiazzato) che hanno attraversato la linea di riferimento dopo 1 ciclo di H_2O e i flussi nel caso omogeneo, in funzione di portata, σ e tecnica di cambiamento di scala; nei grafici sono riportate entrambe le realizzazioni per ogni portata. $\sigma = 0$ corrisponde al caso omogeneo. La variabilità spaziale della trasmissività ha un'influenza nettamente maggiore rispetto al metodo di cambiamento di scala: le differenze indotte dalla tecnica di upscaling (rappresentate da linee di tratto differente) diventano visibili solo per grandi varianze.

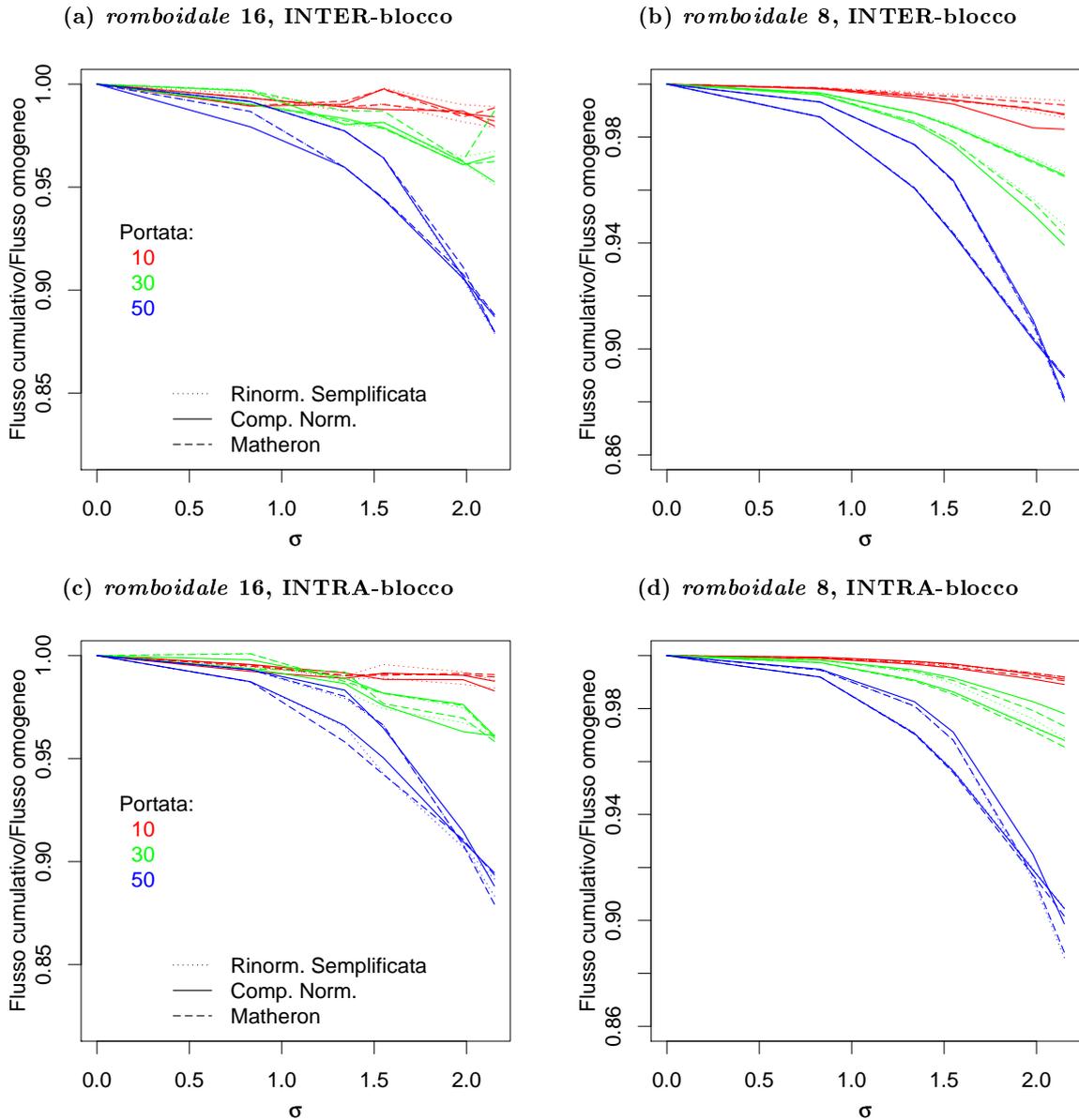


Figura 4.20: Flussi cumulativi: confronto inter/intra per grid romboidali 8 e 16. Rapporto tra le moli totali di tracciante A attraverso la linea di riferimento dopo 1 ciclo di H_2O e i flussi nel caso omogeneo. Due realizzazioni per ogni portata.

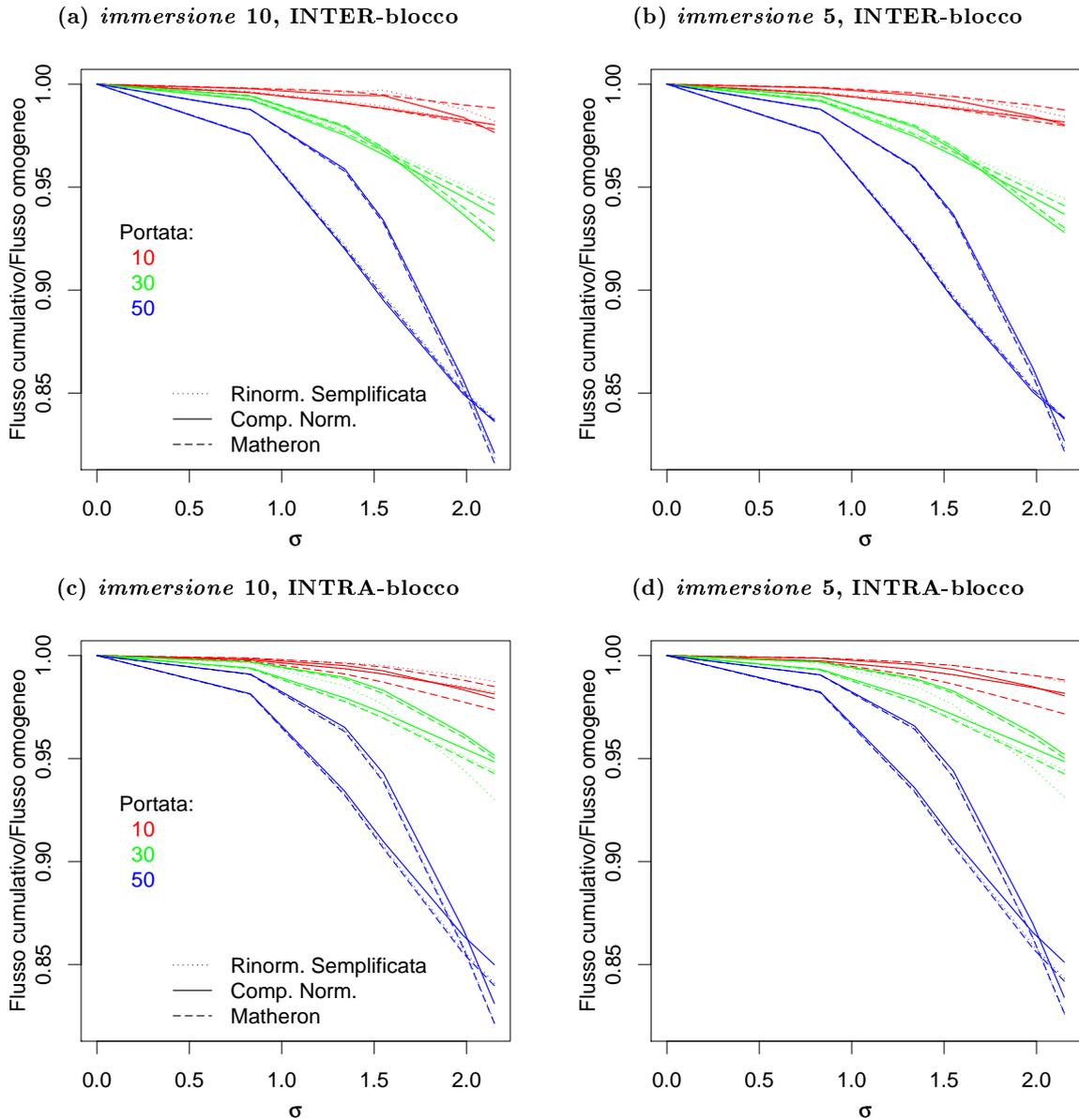


Figura 4.21: Flussi cumulativi, grid immersione. Le differenze nella discretizzazione spaziale sono concentrate nella (e intorno alla) zona “immersa”; di conseguenza le differenze tra i risultati per i due grid sono minime.

Effetti sistematici dovuti alla tecnica di upscaling

È a questo punto evidente che la tecnica di cambiamento di scala giochi un ruolo secondario rispetto all'eterogeneità del mezzo poroso, intesa come varianza del logaritmo della trasmissività geostatistica e come portata della simulazione gaussiana. Già dai grafici delle pagine 56-58 si è in grado di trarre delle indicazioni conclusive per quanto riguarda la scelta della discretizzazione spaziale necessaria per minimizzare l'errore dovuto al cambiamento di scala; tuttavia riteniamo interessante identificare gli effetti sistematici sul trasporto indotti dalla tecnica di cambiamento di scala.

Nelle figure (4.22) sono riportati i grafici dei flussi cumulativi come *scatter plot* tra i flussi su grid HYTEC di diversa densità per la stessa famiglia; per leggibilità è stata scelta una sola simulazione per ogni portata, quella che presenta il maggior scarto rispetto al flusso omogeneo. In questi grafici viene messa in evidenza la tendenza che si ha quando si accentua il divario tra la scala geostatistica e la scala idrodinamica. Il grafico relativo alla famiglia di grid *immersione* è in questo caso poco significativo in quanto estremamente appiattito sulla bisettrice, a causa della scarsa differenza nella discretizzazione spaziale, concentrata intorno alla zona centrale. Nondimeno, questi scatter plot permettono di evidenziare un comportamento sistematico relativamente alla geometria dei grid: più essa diviene complessa, più gli scarti relativamente al flusso su mezzo omogeneo diventano importanti. Così la griglia immersione dà in generale dei flussi cumulativi più lontani dal caso omogeneo rispetto alla griglia regolare. Per le piccole portate l'aumento della dimensione delle maglie dei grid non ha un effetto apprezzabile sui flussi cumulativi; gli scarti diventano più sensibili per le grandi portate. In generale, i flussi inter sono *meno sensibili* al cambio di densità della griglia; ciò è evidenziato, nelle figure, dal fatto che le curve inter sono sistematicamente più vicine alla bisettrice delle corrispettive intra.

Da notare infine che il cambio di densità del grid non diminuisce sistematicamente i flussi cumulativi: al contrario, per il grid *romboidale*, i flussi calcolati su grid più denso sono minori di quelli calcolati su grid più grossolano.

Se si confrontano invece direttamente la versione inter e intra-blocco dei calcoli di trasmissività equivalente per il medesimo grid (figura 4.23), si osserva che i flussi inter sono quasi sempre minori dei corrispettivi intra; eccezione è data dal grid *romboidale* 16, dove accade il contrario, e dalle piccole portate, le quali in genere si trovano al di sopra della bisettrice.

Ancora una volta, più è complessa la geometria del dominio e più appaiono scarti importanti tra i calcoli inter ed intra-blocco.

Per quanto riguarda la classificazione dei diversi metodi di cambiamento di scala, i calcoli mostrati non evidenziano un comportamento sistematico. Si noti comunque che le differenze introdotte dalle tecniche di upscaling sono assolutamente di secondo ordine rispetto agli effetti della portata, della varianza, e della geometria del dominio.

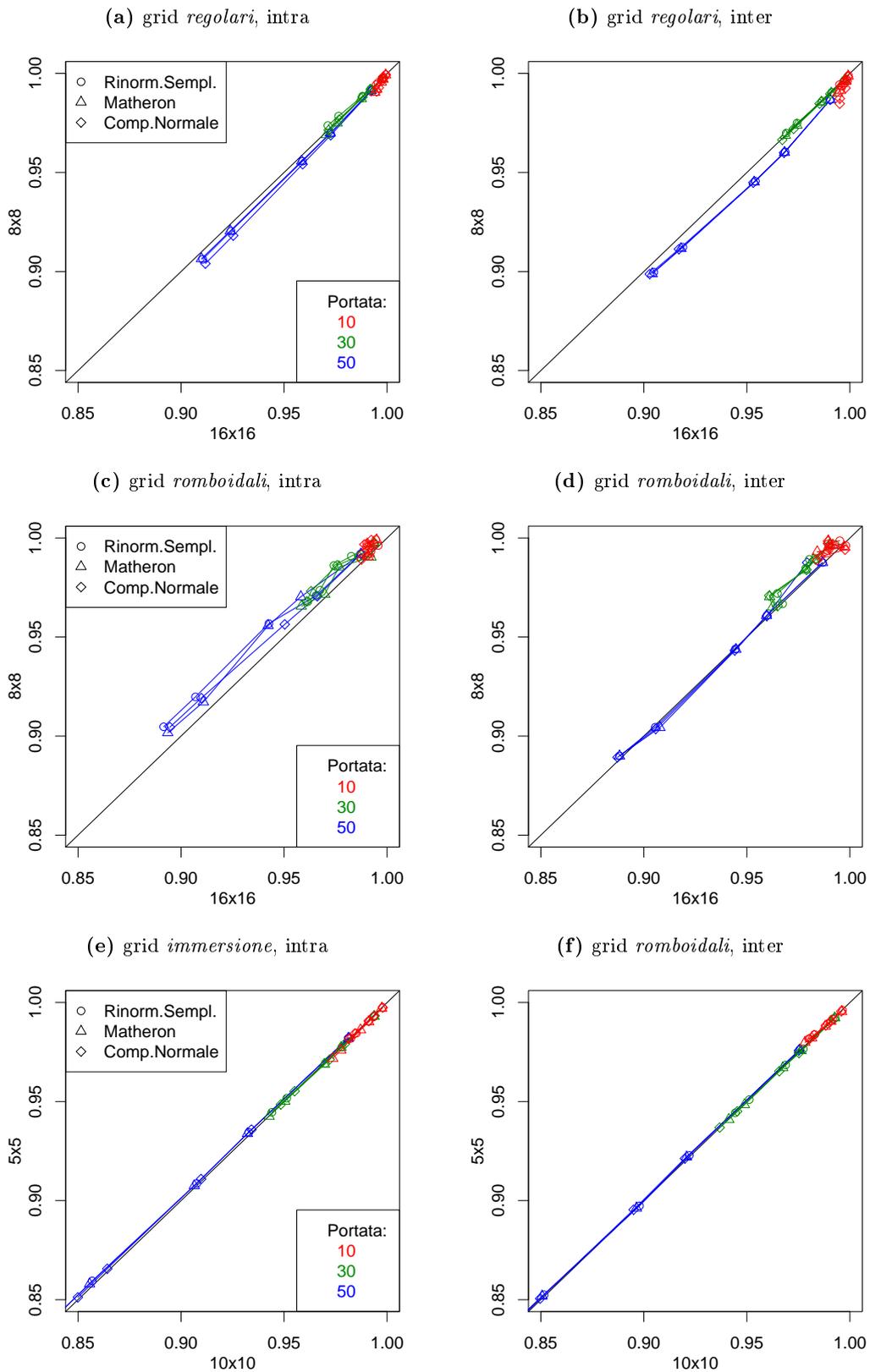


Figura 4.22: Scatter plot flussi cumulativi grid fine/grid grossolano, divisi per famiglia di grid e inter/intra-maglia. I flussi sono rapportati al caso omogeneo; per ogni portata, è stata scelta arbitrariamente una sola simulazione. L'influenza della densità del grid è relativamente piccola, soprattutto per gli inter-blocco. Più importante è l'effetto della geometria, ovvero le differenze nei flussi cumulativi calcolati su discretizzazioni di geometria diversa.

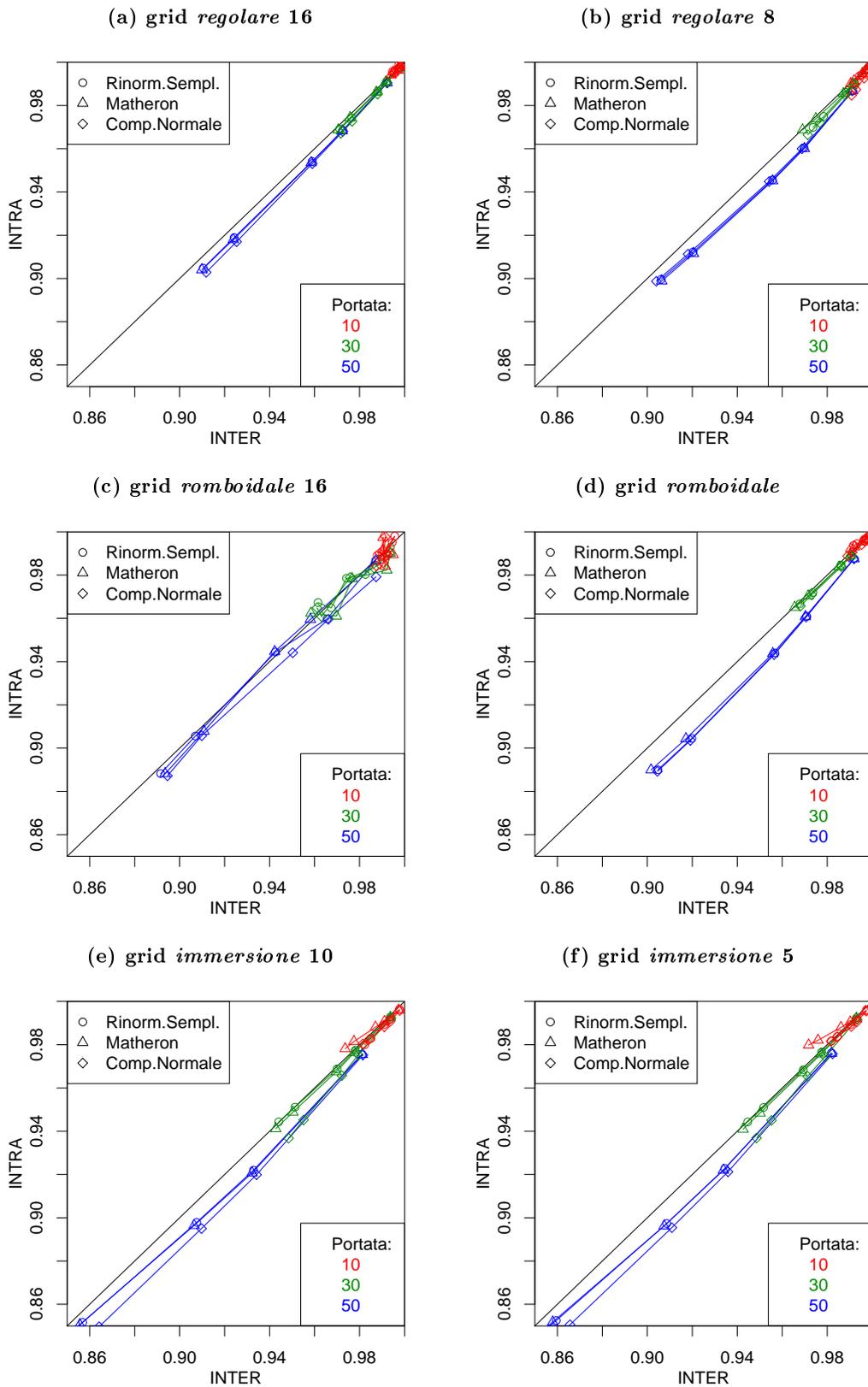


Figura 4.23: Scatter plot dei flussi cumulativi inter/intra-maglia, rapportati ai rispettivi casi omogenei, su ognuno dei sei grid considerati. Il calcolo delle trasmissività inter-blocco fornisce flussi cumulativi sistematicamente superiori, anche se di poco, all'intra, con la sola eccezione della portata 10.

I calcoli condotti non mostrano un comportamento sistematico dovuto alle differenti tecniche di cambiamento di scala.

Conclusione

Una serie estensiva di più di 1500 simulazioni è stata condotta per comparare tre metodi di cambiamento di scala per la trasmissività (media *Matheron*, Rinormalizzazione Semplificata e Rinormalizzazione della Componente Normale, descritte in dettaglio nel capitolo precedente) su discretizzazioni spaziali differenti per forma e densità. La configurazione scelta per le prove è di permeometro, con condizioni al contorno di flusso imposto; un'attenzione particolare è stata necessariamente rivolta alle condizioni di calcolo, ovvero al passo di discretizzazione temporale, scelto costante per tutte le simulazioni, e alla maniera di imporre le condizioni al contorno: la condizione di *flusso imposto* rende più preciso il modello numerico, ed in particolare meno sensibile alle differenze di discretizzazione spaziale, relativamente al criterio di controllo scelto che è il *flusso cumulativo di tracciante attraverso una frontiera del permeometro*.

Tuttavia, è proprio la discretizzazione spaziale l'elemento che più di ogni altro influenza i calcoli: è estremamente difficile ottenere gli stessi risultati per domini HYTEC differenti. Ciò è almeno in parte dovuto alla specifica tecnica di discretizzazione delle equazioni differenziali adottata nel programma, che fa apparire un termine dispersivo (detto appunto dispersione numerica); per ragioni di stabilità però questo schema è comunque da preferirsi al corrispettivo senza dispersione numerica.

Le incongruenze sul calcolo dei flussi cumulativi di tracciante in un mezzo omogeneo non possono in generale essere trascurate: la loro importanza è paragonabile ad esempio a quella introdotta dalle tecniche di cambiamento di scala della trasmissività considerate nelle esperienze numeriche. Proprio poiché il controllo delle condizioni al contorno e della *rappresentazione* della variabilità spaziale di un mezzo poroso sono compiti estremamente delicati, l'utilizzo di griglie adattive sembra a questo proposito da sconsigliarsi.

Le esperienze numeriche che si sono approntate si dividono in due gruppi. Il primo prevede un passaggio da un grid regolare 64×64 a 16×16 e 8×8 ; il secondo da un grid geostatistico di 500×500 a diversi tipi di discretizzazione spaziale, divisi in tre famiglie di diversa densità. Si è provato che calcolare direttamente le trasmissività inter-blocco consente in generale una più precisa *rappresentazione* della variabilità spaziale, sia a livello della distribuzione statistica delle trasmissività dei blocchi, sia a livello del calcolo idrodinamico, che risente allora meno delle diverse discretizzazioni spaziali. La portata della simulazione geostatistica e la varianza della logtrasmissività sono i parametri che influenzano maggiormente il trasporto. Il rapporto tra dimensione media dei blocchi e portata della simulazione geostatistica costituisce tra l'altro un criterio di importanza pratica notevole: deve restare *basso*, almeno minore di $\frac{1}{4}$ per $\sigma_{\log K} > 2$ affinché la tecnica di cambiamento di scala, *qualunque essa sia*, non introduca un *errore sistematico* apprezzabile nei calcoli idrodinamici. Il rapporto può essere rilassato se si calcolano trasmissività inter-blocco e, naturalmente, al diminuire della σ .

I flussi calcolati in intra-blocco sono generalmente maggiori dei corrispondenti inter-blocco; tuttavia questo scarto è di almeno un ordine di grandezza inferiore all'effetto della lunghezza di correlazione e della σ .

Più difficile identificare un comportamento sistematico indotto dai tre metodi di cambiamento di scala considerati, proprio a causa della piccola influenza che ciò ha sui risultati. Nessuno dei tre metodi, sia in versione inter- che in intra-blocco, ha fornito valori al di fuori dell'intervallo teorico fondamentale media armonica-aritmetica; la Rinormalizzazione della Componente Normale sembra essere più sensibile alla dimensione delle maglie, soprattutto in intra-blocco. La Rinormalizzazione Semplificata fornisce flussi mediamente maggiori della *Matheron*; tuttavia, ciò che è più interessante ai fini del proseguimento del lavoro, è che se il rapporto tra la portata

del variogramma e la dimensione del blocco è sufficientemente elevato, allora le tre tecniche sono in sostanziale accordo.

Nel proseguimento della tesi si è scelto di servirsi della Rinormalizzazione della Componente Normale in versione inter-blocco. Questa scelta è, beninteso, arbitraria, ma sembra la più coerente con le ipotesi alla base del problema dei grid non-strutturati, non soffrendo inoltre di limitazioni di sorta quanto alle ipotesi iniziali sulla distribuzione delle trasmissività (lognormalità, isotropia) e sulla conoscenza del campo di velocità nel mezzo. Per lo stesso motivo, la media *Matheron* può essere scelta come riferimento teorico.

Capitolo 5

Introduzione al trasporto reattivo

I modelli di trasporto reattivo interessano un ampio spettro di discipline nelle scienze della Terra, segnatamente idrologia, geochimica, biogeochimica, fisica dei solidi e fluidodinamica. La complessità insita nel trasporto reattivo è dovuta essenzialmente all'accoppiamento di fenomeni che operano a scale spaziali e temporali diverse.

Per trasporto reattivo si intende in particolare l'*accoppiamento* dei fenomeni idrodinamici (flusso e trasporto) con le reazioni chimiche che intervengono all'interno della matrice porosa. Tali reazioni agiscono a loro volta sul trasporto, introducendo un termine sorgente per i soluti trasportati, ma anche sul flusso stesso, attraverso l'alterazione della porosità del mezzo a causa di dissoluzione o precipitazione di minerali.

Questo capitolo si occupa allora di introdurre il trasporto reattivo nel suo complesso. Dapprima viene presentato un breve excursus bibliografico alla ricerca di studi analoghi a quello intrapreso nel corso di questa tesi; nella seconda parte del capitolo viene poi introdotta la teoria alla base dei modelli geochimici e dell'accoppiamento con il trasporto.

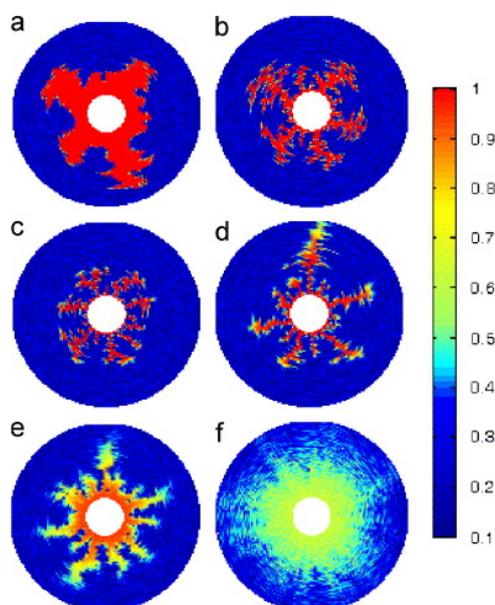


Figura 5.1: Possibili cammini di dissoluzione nella corona attorno ad un pozzo in funzione delle diverse condizioni idrodinamiche e di cinetica chimica (Kalia e Balakotaiah, 2007). Il mezzo poroso è eterogeneo ma privo di correlazione spaziale

5.1 Trasporto reattivo ed eterogeneità: bibliografia

Il trasporto reattivo è un argomento molto vasto, affrontato negli ultimi anni da una quantità sorprendente di materie diverse, che possono finalmente sfruttare gli sviluppi teorici e dei modelli numerici per risolvere problemi ai quali finora non si poteva dare una risposta quantitativa. È il caso della bio-geochimica, come anche della circolazione vulcanica, o del contenimento di scorie radioattive; tutti fenomeni molto complessi, il cui comportamento chimico non è del tutto chiaro, e nei quali sono presenti interazioni importanti tra il flusso di acqua, il trasporto, la mineralogia, l'attività batterica e le condizioni di pressione e temperatura.

Nell'applicazione dei modelli di trasporto reattivo a mezzi porosi "reali", la presenza contemporanea di fenomeni *multi-scala* rende di fatto impossibile predire con certezza l'evoluzione spaziale e temporale dei sistemi. A tutt'oggi resta questo il nodo cruciale, anche se con il progredire della potenza di calcolo e dei modelli numerici stessi si spera di arrivare a modelli in grado di prendere in conto da una parte i fenomeni alla scala microscopica, dei pori, dall'altra i processi alla scala macroscopica (o gigascopica), del giacimento.

L'ampia letteratura presente nelle maggiori riviste scientifiche degli ultimi anni è stata passata in rassegna alla ricerca di riferimenti circa il trattamento della variabilità spaziale, grazie anche all'orientamento fornito da una manciata di lavori di *review* (Steeffel et al., 2005; van der Lee e Windt, 2001; MacQuarrie e Mayer, 2005).

5.1.1 L'apporto della geostatistica

Diversi lavori (ad esempio: (Wang et al., 2001; Cirpka, 2002), ma sono numerosi) adottano metodi geostatistici sia per la cartografia dei risultati, sia per la simulazione dei campi di porosità, permeabilità o concentrazioni iniziali, sia per la stima e l'integrazione dei dati in presenza di fonti eterogenee. Tuttavia sono pochi i riferimenti diretti all'*influenza della variabilità spaziale* sul trasporto reattivo, e dunque sull'evoluzione chimica di un sistema. Più precisamente, sono frequenti osservazioni del tipo: "l'eterogeneità spaziale conduce rapidamente a comportamenti inaspettati ed imprevedibili nei modelli omogenei"; ma sono rare, per non dire assenti, le stime *quantitative* di tale influenza.

Uno dei pochi articoli dove si cerchi di quantificare la variabilità spaziale ed i suoi effetti è quello di Li et al. (2006). In esso si studia la riduzione della porosità dovuta alla precipitazione di minerali in *barriere permeabili reattive* (BPR) contenenti ferro zero-valente. La precipitazione di minerali carbonatici ha il maggior impatto ed avviene principalmente tra l'ingresso e il piano centrale della BPR; un contributo alla riduzione di porosità è dato anche dall'idrossido ferroso che precipita essenzialmente nella seconda metà della barriera. Gli autori utilizzano una legge permeabilità/porosità derivata dalla legge di Kozeny-Carman ed ammettono che tra le diverse possibilità non esiste una legge che si dimostri superiore alle altre. Allo stesso modo essi utilizzano le leggi comunemente impiegate in letteratura per gestire la variazione di superficie specifica.

Un risultato importante è la sensitività della performance della barriera reattiva alla $\sigma_{\log K}$ ed alla distanza di correlazione: essendo i flussi preferenziali più marcati per grandi eterogeneità e continuità spaziale, l'effetto di massima riduzione di porosità (ovvero massimo di minerali precipitati) si ha proprio in corrispondenza dei $\sigma_{\log K}$ maggiori.

Alcuni lavori recenti o in corso (Chevalier, 2004; Diedro, 2008) testimoniano l'interesse allo studio dell'influenza della variabilità spaziale, introdotta nei modelli di mezzo poroso sotto forma di distribuzioni simulate di minerali, sull'evoluzione nella composizione della roccia stessa (sistemi multi-componente con dissoluzione e precipitazione di diversi minerali).

5.1.2 Stoccaggio di CO₂, stimolazione di pozzi

Negli ultimi anni la pratica di stoccare anidride carbonica nel sottosuolo, ma anche di utilizzarla nelle pratiche di Enhanced Oil Recovery come fluido di spiazzamento, ha assunto una crescente importanza strategico-economica, e di pari passo gli sforzi per prevederne l'impatto sul reservoir: la tenuta del tetto a medio o lungo termine, ma anche la performance dei pozzi a seguito di dissoluzione o precipitazione di minerale.

Tipicamente, i modelli idrogeochimici utilizzati in questi casi considerano mezzi omogenei; gli studi sembrano essere focalizzati sulla ricostruzione della geochimica - determinazione delle leggi cinetiche, composizione ed evoluzione della mineralogia - piuttosto che sull'interazione con il trasporto. [Knauss et al. \(2005\)](#) presentano lo stato dell'arte nella previsione dell'evoluzione del giacimento se si inietta non CO₂ pura, ma insieme ad una serie di altri prodotti per risparmiare i costi di separazione. Il modello utilizzato prevede sia reazioni all'equilibrio, sia governate dalla cinetica; gli autori stabiliscono che una specie come l'H₂S non è pericolosa ai fini della perdita di porosità, mentre l'SO₂, se in condizioni di ossidare lo zolfo, genera rapidamente un pH tale che la precipitazione avviene così velocemente da essere antieconomica.

In [Preston et al. \(2005\)](#) viene presentato il gigantesco Weyburn Project, che riguarda appunto lo stoccaggio di CO₂ in un giacimento esaurito di olio. Sono esposte le tecniche per identificare i possibili cammini che la CO₂ potrebbe intraprendere per sfuggire alla trappola, come anche l'importanza che la modellazione geochimica a lungo termine ha sulla fattibilità del progetto e sull'analisi del rischio connesso.

Altri riferimenti sull'applicazione dei modelli di trasporto reattivo alla sequestrazione di CO₂, al confinamento di rifiuti radioattivi ed a differenti scenari di lisciviazione possono essere trovati in [Windt et al. \(2007\)](#).

La stimolazione di pozzi mediante l'iniezione di acidi è soggetto di numerosi lavori. In questo caso l'interesse pratico è di indurre nell'intorno dei pozzi la formazione di *wormholes*, letteralmente gallerie scavate dai vermi, per raggiungere la zona non perturbata della formazione produttiva. Tale particolare fenomeno di fessurazione si osserva in corrispondenza di alte velocità di flusso (dunque notevole apporto di reagenti) e cinetica di reazione rapida. [Fredd e Fogler \(1998\)](#) trovano un numero di Damköhler¹ ottimale per la formazione di canali in mezzo omogeneo: 0.29; [Kalia e Balakotaiah \(2007\)](#) studiano la formazione di wormholes in regime radiale assumendo il mezzo poroso eterogeneo ma privo di correlazione spaziale.

5.1.3 Analisi d'immagine

Il passaggio dalla scala microscopica (alla dimensione dei pori) a quella idrodinamica rimane un nodo centrale. Esistono tre tipi di modelli a seconda della scala alla quale si descrivono i mezzi porosi: 1) i modelli del continuum, 2) modelli alla scala dei pori, e 3) modelli *ibridi* comprendenti una combinazione di scale. L'approccio del continuo è senz'altro il più usato e il più avanzato nella trattazione di sistemi chimici multi-componente; le equazioni sono derivate piuttosto facilmente facendo una media su un volume elementare rappresentativo. I modelli alla scala dei pori, invece, includono i "pore network" e i modelli a lattice di Boltzmann; ma si contano poche applicazioni al trasporto reattivo. I modelli ibridi (anche detti "dei multipli continui"), sono applicabili sostanzialmente ai mezzi porosi fratturati, e cominciano ora ad essere considerati seriamente ([Steefel et al., 2005](#)).

¹il numero di Damköhler è un numero adimensionale, che verrà introdotto nel seguito, precisamente nel paragrafo 5.5.2; basti sapere qui che discrimina le velocità delle reazioni chimiche relativamente al trasporto di nuovi reagenti

È proprio l'eterogeneità a scala microscopica a generare i diversi tipi di dissoluzione preferenziale; ed un approccio macroscopico basato sui VER non ha, in generale, la capacità di descrivere tale eterogeneità. Inoltre, il mediare le proprietà del mezzo poroso conduce a velocità di flusso localmente molto imprecise e perfino a velocità di reazione invertite. Diversi tentativi sono stati fatti per riprodurre alla scala maggiore le proprietà microscopiche del mezzo poroso, soprattutto a partire da immagini della matrice porosa ottenute attraverso tecniche come l'NMR, la microtomografia a raggi x, o il laser.

Un esempio è presentato da Charcosset et al. (2002) a partire da immagini laser di membrane porose sottili. Diverse sezioni vicine pochi μm vengono binarizzate (con opportune soglie a livello di trattamento d'immagine) e si risolve l'equazione di Navier-Stokes sul modello tridimensionale così ottenuto. La permeabilità calcolata è però di norma più grande della sperimentale, anche di un fattore 2, e questo "dovrebbe" dipendere dalle soglie scelte per la binarizzazione del mezzo poroso e dalla risoluzione dell'immagine stessa.

Un approccio interessante consiste nel ricostruire le proprietà di un mezzo poroso grazie ad immagini 2D al microscopio elettronico (Bekri et al., 2000; Noiriél, 2005). Dalle immagini vengono estratte alcune proprietà statistiche, come la media e la covarianza (geostatistica) della porosità, le quali vengono a loro volta usate per ricostruire un mezzo 3D tramite simulazioni di indicatrici. A partire dal modello 3D si possono calcolare: permeabilità, fattore di formazione, pressioni capillari etc; nei lavori citati, le prove sperimentali non confortano univocamente le simulazioni. In particolare, la permeabilità sperimentale risulta essere spesso in accordo con quella prevista dal modello; al contrario, il fattore di formazione, ovvero la resistività della roccia, differisce e di molto. Una spiegazione per questo comportamento può essere l'incapacità di simulare le interconnessioni di piccola/piccolissima taglia, che sono rilevanti per la conducibilità elettrica di un mezzo poroso saturo, ma non per quella idraulica.

Lo stato di fratturazione del mezzo poroso aggiunge poi un'ulteriore complessità al problema, rendendo estremamente complicata la descrizione del comportamento complessivo del mezzo mediante approccio continuo (Emmanuel e Brian Berkowitz, 2005; Singurindy e Berkowitz, 2005).

5.1.4 La biogeochimica

Un'importanza crescente sta acquistando la modellazione dell'interazione tra l'attività batterica e la falda, soprattutto per l'applicazione di tecniche di *bioremediation* (dove i batteri sono utilizzati per digerire, concentrare o trasformare delle sostanze inquinanti) e per l'evoluzione dei sistemi naturali dove l'attività aerobica e la produzione di massa organica influiscono notevolmente (e rapidamente) sulle condizioni del sistema chimico nel suo complesso ma anche sul trasporto. La natura dell'attività biologica è tale da complicare in maniera esponenziale il problema del trasporto reattivo: da una parte la velocità di reazione estremamente superiore, che rende necessario l'utilizzo della cinetica; dall'altra l'estrema variabilità insita in questi fenomeni.

In generale l'attività biologica, per le sue caratteristiche, deve essere considerata in accoppiamento completo, di fatto aggiungendo un'ulteriore iterazione all'accoppiamento trasporto-chimica-porosità (Hunter et al., 1998), anche a causa della competizione tra diverse reazioni parallele. Critica, a questo proposito, appare la gestione della variabilità spaziale in ambienti a rapida evoluzione, come esposto da van Breukelen et al. (2004) nello studio della propagazione di una plume di inquinante organico in falda o da Meysman et al. (2005) nel caso di sedimenti ricchi in materia organica che si compattano. In quest'ultimo caso, un fenomeno che agisce in direzione opposta alla compattazione è la *biodiffusione*, che tende ad annullare i gradienti di porosità; trattarla equivale a trattare dei fenomeni diagenetici, che normalmente non sono presi in conto nei simulatori di trasporto reattivo attuali.

5.2 La geochimica: definizioni di base

La seconda parte della tesi è dedicata al trasporto reattivo, che affianca al moto dei soluti la valutazione delle reazioni chimiche che li vedono coinvolti all'interno della matrice porosa. Una brevissima introduzione alle nozioni indispensabili di termodinamica è seguita da una spiegazione più dettagliata del funzionamento del modello di risoluzione della chimica. L'attenzione è per forza di cose rivolta alle tecniche implementate in HYTEC e non pretende di essere esauriente, ma al contrario è di proposito limitata ai soli fenomeni effettivamente toccati nel corso delle esperienze di questa tesi, che sono per la verità molto semplici dal punto di vista geochimico. L'intento è evidentemente quello di fornire al lettore gli strumenti per comprendere il senso delle esperienze condotte e delle indicazioni che se ne possono trarre; per approfondire la conoscenza dello stato dell'arte della modellizzazione geochimica si rimanda a [Bethke \(1996\)](#); [Appelo e Postma \(1994\)](#); [van der Lee \(1998\)](#).

Per *geochimica* si intende qui lo studio delle *speciazioni* che occorrono all'interno di un sistema per via delle reazioni tra i soluti trasportati dal fluido e dell'interazione fluido/roccia. Non basta calcolare la concentrazione degli elementi o delle specie chimiche; occorre determinare sotto quale forma esse si trovino all'interno del sistema, a causa dell'influenza che questo ha sul trasporto: evidentemente una specie acquosa -ovvero dissolta in acqua- è mobile, mentre risulta immobile se è adsorbita sulla superficie del mezzo poroso (ad esempio un'argilla) o se presente in forma di minerale. Alla stessa maniera, il volume occupato da un elemento dipende dalla sua speciazione: il calcio occupa 36 ml/mol sotto forma di calcite (CaCO_3) e 75 ml/mol sotto forma di gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

5.2.1 Fasi e specie

Un sistema geochimico può essere rappresentato come un insieme di una o più *fasi* con una certa composizione. Una **fase** è una regione di spazio fisicamente distinta, separabile meccanicamente, ed omogenea nella sua composizione e proprietà. Le fasi sono tra loro separate da regioni molto sottili attraverso le quali le proprietà e la composizione cambiano improvvisamente ([Bethke, 1996](#)).

Le **specie** sono entità molecolari che esistono *all'interno* di una fase. Le specie, al contrario delle fasi, non hanno confini chiaramente identificabili. In realtà una definizione di specie è arbitraria: si può considerare Ca^{2+} come una specie distinta, piuttosto che prenderla insieme alla sua sfera di idratazione $\text{Ca}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Come definizione generale, una specie è un'entità chimica distinguibile dalle altre per formula molecolare e struttura, e per la fase nella quale appare.

5.2.2 Concentrazione

La massa di una specie S in soluzione è definita dalla sua *concentrazione*: $c(S) = m(S)/V$, in massa (numero di moli) per unità di volume V della soluzione.

Per quanto riguarda i mezzi porosi, si può definire la concentrazione utilizzando come riferimento l'unità di volume o massa della soluzione o del mezzo poroso totale:

$$\begin{aligned} C &= \frac{m(S)}{V_{\text{tot}}} && \text{per volume di } \mathbf{mezzo\ poroso}, \text{ intuitiva per esprimere la} \\ &&& \text{'concentrazione' di un minerale;} \\ c &= \frac{m(S)}{V_{\text{sol}}} = \frac{C}{\omega} && \text{quantità } \mathbf{vista} \text{ dalla soluzione, più intuitiva per le specie} \\ &&& \text{acquose.} \end{aligned}$$

5.2.3 Attività e forza ionica

L'**attività** definisce, in termini pratici, la concentrazione di una specie che può *effettivamente* prendere parte ad una reazione. Essendo gli ioni particelle elettricamente cariche, in soluzione si verificano interazioni elettromagnetiche di varia natura (repulsione elettrostatica, forze di van der Waals) con altri elettroliti; accade quindi che una certa quantità di particelle non possa prendere parte al processo chimico (es. una reazione) o chimico-fisico (es. conduzione di corrente) in oggetto. Le interazioni dipendono essenzialmente dal cammino libero medio delle particelle, ovvero dalla concentrazione della soluzione, e dalla quantità di particelle cariche in essa presenti. Queste caratteristiche *della soluzione* sono misurate dalla **forza ionica**:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N \text{ specie}} z_j^2 c(S_j) \quad (5.1)$$

nella quale c è la concentrazione della specie j -esima e z_j la sua carica. Per un elettrolita 1:1 quale, ad esempio, NaCl, la forza ionica è uguale alla concentrazione; per ioni polivalenti, la forza ionica è maggiore della concentrazione.

Se una soluzione è molto diluita - idealmente, a diluizione infinita - la sua forza ionica sarà molto bassa, le interazioni coulombiane tra le particelle saranno trascurabili e l'attività, che si è soliti indicare racchiudendo il nome della specie tra parentesi quadre (" $[S]$ "), sarà uguale alla concentrazione, ovvero:

$$[S] = c(S)$$

Quando la forza ionica è grande occorre invece considerare un *modello di correzione dell'attività*, analogamente a quello che accade alla legge di stato dei gas ideali, che è verificata sperimentalmente per le basse pressioni, mentre per i gas reali si adottano altri modelli.

Il modello di correzione dell'attività più semplice è quello di Debye-Hückel, basato sulla rappresentazione degli ioni come sfere di raggio \bar{a} . L'attività $[S]$ di una specie S viene dunque calcolata con la formula:

$$\begin{aligned} [S_j] &= \gamma_j c(S_j) \\ \ln \gamma_j &= -Az_j^2 \frac{\sqrt{I}}{1+B\bar{a}\sqrt{I}} \end{aligned} \quad (5.2)$$

con A e B costanti positive. Questa formula dà buoni risultati per soluzioni diluite e forze ioniche inferiori a 0.1 mol/l.

La formula di Davies è una semplificazione della Debye-Hückel:

$$\ln \gamma_j = -Az_j^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - bI \right] \quad (5.3)$$

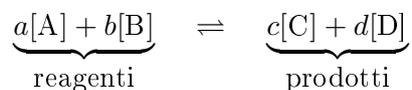
dove il valore di b è fissato tra 0.2 e 0.3 per tutti i sistemi; per forze ioniche maggiori di 0.3, tuttavia, anche questa formula si discosta rapidamente dai risultati sperimentali. Per anticipare questo effetto allora si è soliti troncare l'equazione ponendo $I = 0.3 \quad \forall I > 0.3$. Questa approssimazione prende il nome di *Davies troncata* ed è quella utilizzata in HYTEC nei test esposti in questo documento.

Esistono anche altri modelli, in generale più precisi per le forti concentrazioni, come il *b-dot*, o il *SIT*. Tuttavia essi dipendono in generale da numerosi parametri, divenendo rapidamente di difficile utilizzo; ad ogni modo il loro impiego non è giustificato in casi di geochimica semplificata come quelli trattati nel presente lavoro. Per un'analisi più dettagliata dei possibili modelli di correzione della forza ionica si rimanda a [van der Lee \(1998\)](#).

Nel seguito del documento, per facilitare la lettura, il termine concentrazione sarà impropriamente utilizzato come sinonimo di attività, salvo specificatamente indicato.

5.2.4 L'equilibrio di una reazione

L'equilibrio chimico è la condizione in cui le attività di tutte le specie chimiche presenti in un sistema sono costanti nel tempo; ogni reazione chimica raggiunge nel tempo una tale condizione di equilibrio, che può successivamente essere spostato più o meno decisamente verso i prodotti di reazione, secondo il principio di Le Châtelier². Data una generica reazione chimica all'equilibrio:



la **legge d'azione di massa** assicura che il rapporto fra le attività dei prodotti e dei reagenti, ciascuna elevata ad un esponente uguale al coefficiente con cui compare nell'equazione stechiometrica di bilancio è costante:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \prod_j [S_j]^{\alpha_j} \quad (5.4)$$

La costante K_{eq} prende il nome di **costante d'equilibrio** e la sua unità di misura dipende evidentemente dai valori dei coefficienti di reazione. La posizione di equilibrio di ciascuna reazione è fissata dal minimo globale dell'*entalpia libera* H , la quale, in condizioni di pressione costante, equivale al minimo dell'**energia libera di Gibbs** del sistema; in pratica, dunque, si può assumere che K_{eq} dipenda dalla sola temperatura, secondo la legge di Van't Hof:

$$\frac{d}{dT} \ln K_j = -\frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (5.5)$$

Più precisamente, il valore della costante di equilibrio di una reazione è legato alla temperatura in funzione del fatto che la reazione sia endotermica, ossia avvenga con assorbimento di calore, o esotermica, ossia avvenga con emissione di calore. Al crescere della temperatura, il valore della costante di equilibrio aumenta se la reazione è endotermica e diminuisce se la reazione è esotermica; viceversa, al diminuire della temperatura, il valore della costante di equilibrio aumenta se la reazione è esotermica e diminuisce se la reazione è endotermica. Il calore può essere quindi intuitivamente assimilato ad uno dei reagenti che concorrono all'equilibrio della reazione; aggiungerlo o sottrarlo sposta l'equilibrio verso la direzione che compensa la modifica apportata al sistema.

In realtà l'equilibrio chimico è una condizione dinamica; ovvero le reazioni diretta e inversa avvengono continuamente, annullandosi a vicenda negli effetti. Il sistema appare statico, in quanto non si osservano cambiamenti visibili, ma le reazioni diretta e inversa continuano ad avvenire, con identiche velocità:

$$\begin{aligned} v_{\text{dir}} &= k_{\text{diretta}} [A]^a [B]^b \\ v_{\text{inv}} &= k_{\text{inversa}} [C]^c [D]^d \end{aligned}$$

essendo all'equilibrio $v_{\text{diretta}} = v_{\text{inversa}}$, si può allora definire K_{eq} come il rapporto $k_{\text{diretta}}/k_{\text{inversa}}$:

$$K_{eq} = \frac{k_{\text{diretta}}}{k_{\text{inversa}}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

²Tale principio, enunciato nel 1884, afferma:

ogni sistema tende a reagire ad una modifica impostagli dall'esterno minimizzandone gli effetti

Dal momento che il valore della costante di equilibrio dipende dalla sola temperatura, è possibile spostare una reazione in equilibrio verso i prodotti o verso i reagenti sottraendo dal sistema uno di essi (per esempio per precipitazione, oppure perché si allontana come gas); la reazione procederà nella direzione del reagente sottratto per ripristinare la condizione dell'equilibrio, ora alterata.

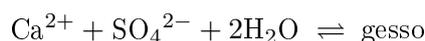
Le costanti di equilibrio sono determinate sperimentalmente e tabulate in database come il *Common Thermodynamic Database Project* (?). Recentemente si è cominciato ad esplorare la possibilità di determinare le costanti di equilibrio (e quelle cinetiche) con esperienze puramente *in silico* che simulano il comportamento a livello molecolare delle specie chimiche e delle loro interazioni in condizioni complesse. Tali esperienze vengono dette *ab initio*.

5.3 Scrittura algebrica delle equazioni di bilancio e risoluzione

5.3.1 Il principio delle *componenti principali*

In prima approssimazione, la composizione generale di un sistema è dunque descritta dalle specie in esso presenti. Le specie sono i “mattoni” che si combinano e originano la struttura completa del sistema; le “combinazioni” possibili sono descritte proprio dalle reazioni chimiche che devono essere bilanciate per rispettare la conservazione della massa, ovvero dalla stechiometria.

Si consideri ad esempio l'equazione di bilancio:



Osservando questo bilancio da un punto di vista algebrico, si è espressa una specie in funzione di altre. In un sistema complesso, formato da N specie, si può scrivere una serie di n_e equazioni corrispondenti alle reazioni chimiche che coinvolgono le varie specie; dunque solo $N - n_e$ specie sono *indipendenti*, essendo possibile esprimere in loro funzione tutte le altre proprio tramite le n_e equazioni scritte. Queste specie indipendenti sono le *componenti principali* del sistema, ovvero, con terminologia algebrica, una *base* di $n = N - n_e$ specie. Le componenti principali sono tra loro linearmente indipendenti (ovvero non possono essere combinazioni lineari di altre componenti principali), e rappresentano l'insieme minimo di specie tramite le quali è possibile derivare tutte le altre per mezzo di equazioni chimiche, considerate alla stregua di equazioni algebriche.

La scelta della base è arbitraria, in quanto per ogni sistema ne esistono diverse che lo descrivono. Una base viene scelta essenzialmente per comodità di calcolo (matrice dei coefficienti il più possibile *sparsa*, ovvero contenente molti coefficienti nulli) e per massimizzare il numero di specie effettivamente presenti nel sistema che si sta studiando; e può essere cambiata in qualsiasi momento. Questa proprietà è utilizzata in maniera estensiva nel calcolo accoppiato con il trasporto, dove è necessario risolvere un sistema di equazioni di bilancio per ogni nodo del dominio discretizzato, e sarà dettagliata più avanti.

Le componenti sono il risultato di un'astrazione. Mentre le specie e le fasi sono entità reali, le componenti sono un artificio escogitato per descrivere la composizione chimica di un sistema. Per comprendere la differenza tra specie (e fase) e componente, si pensi a ghiaccio, acqua e vapore: essi esistono e sono distinti e distinguibili; ma sono formati sempre e solo dalla componente H_2O .

D'altronde, conducendo l'analisi chimica di una soluzione in termini degli ioni in esso presenti, come Na^+ , HCO_3^- e così via, è naturale scegliere un insieme di componenti adatto a rappresentare le stechiometrie delle specie che appaiono realmente nel fluido. È bene però sottolineare che il numero di moli della *componente* HCO_3^- può essere molto diverso, addirittura di ordini di grandezza, dal numero di moli della *specie* HCO_3^- fisicamente presente nella soluzione.

5.3.2 Soluzione della speciazione

Riassumendo, in un sistema a N specie si individua una base di $n = N - n_e$ componenti indipendenti $C_{i=1,n}$ tali che le restanti specie $S_{j=1,n_e}$ si possano derivare tramite le n_e reazioni:

$$\forall j \in \{1, \dots, n_e\} \quad \exists \quad (\alpha_{j,i})_{i \in \{1, \dots, n\}} \quad \text{tale che} \quad \sum_{i=1}^n \alpha_{j,i} C_i \rightleftharpoons S_j$$

dove gli $\alpha_{j,i}$ sono i coefficienti stechiometrici della j -esima reazione.

Il **prodotto delle attività** Q di una reazione viene definito come:

$$Q_j = \frac{[S_j]}{\prod_{i=1}^n [C_i]^{\alpha_{j,i}}} \quad (5.6)$$

Per la legge d'azione di massa, all'equilibrio, il rapporto tra le attività $[S_j]$ delle specie dipendenti e quelle delle loro componenti $[C_{ij}]_{i=1,n}$ è costante, e pari alla costante di equilibrio della reazione K_j :

$$Q_{j,\text{equilibrio}} = K_j$$

il che conduce ad n_e equazioni della forma:

$$[S_j] = K_j \prod_{i=1}^n [C_i]^{\alpha_{j,i}} \quad (5.7)$$

Lo stato di equilibrio di un sistema multicomponente è raggiunto quando le attività delle componenti soddisfano simultaneamente le n_e equazioni (5.7) e le n equazioni di bilancio di massa, che formano così un *sistema di equazioni algebriche non lineari* risolvendo il quale si determinano le concentrazioni delle N specie del sistema all'equilibrio.

In CHES la soluzione di questo sistema di equazioni non lineari è affidata all'algoritmo iterativo di Newton-Raphson. Sono possibili ottimizzazioni algoritmiche in quanto la matrice dei coefficienti $\alpha_{j,i}$ è, di solito, sparsa.

Inoltre, abbiamo già notato come la scelta della base per il sistema non sia unica; si può sostituire una componente della base con un'altra ad essa legata in qualsiasi momento. Dal punto di vista matematico ciò si traduce nella costruzione di una matrice di transizione tra le due basi, di dimensione $n \times n$ e invertibile. Questa operazione è realizzata in permanenza per:

- evitare gli errori di arrotondamento generati dall'utilizzo di specie non maggioritarie nel sistema;
- utilizzare solo minerali effettivamente presenti, il che permette di semplificare la risoluzione del sistema.

5.3.3 Cinetica di reazione

I tempi di reazione, nella maggior parte delle specie in soluzione, sono molto brevi (tranne che per le redox); per alcune reazioni quali la dissoluzione di un minerale, essi possono essere molto più lunghi. Ad esempio il quarzo: la sua dissoluzione è di fatto non osservabile alla scala del laboratorio. La cinetica prende appunto in considerazione i tempi di reazione quando tra le varie reazioni che hanno luogo contemporaneamente in un sistema ci siano delle grandi differenze di velocità.

Per una reazione r che coinvolge n specie S_i è possibile definire l'**avanzamento** ξ_r della reazione: la sua variazione è uguale alla variazione delle attività di tutte le specie che prendono parte alla reazione ponderate dal proprio coefficiente stechiometrico. La **velocità di reazione** I_r (*reaction rate* nella terminologia inglese) è definita come segue:

$$\forall i, \quad I_r = \frac{d\xi_r}{dt} = -\frac{1}{\alpha_{i,r}} \frac{d[S_i]}{dt}$$

Molto spesso la velocità di reazione risulta essere proporzionale alle attività delle specie chimiche coinvolte, ciascuna elevata ad una potenza - spesso un numero intero positivo, ma può essere anche un numero negativo, nullo o frazionario:

$$I_r = k_r \prod_i [S_i]^{\beta_i}$$

Gli esponenti β_i vengono determinati sperimentalmente; conoscerli significa, oltre a prevedere l'andamento della reazione nel tempo, anche avere una buona indicazione sul meccanismo della reazione stessa. La somma dei β_i viene detta **ordine di reazione**; la k_r viene usualmente chiamata **costante cinetica**, anche se in realtà è un coefficiente che dipende da diversi fattori. In effetti, essa include tutto ciò che influenza la reazione all'infuori delle attività delle specie che vi prendono parte. Dipende in primo luogo dalla temperatura, tramite la legge di Arrhenius:

$$k_r = \mathcal{A} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

in cui \mathcal{A} viene detto fattore pre-esponenziale e E_a energia di attivazione. R è la costante universale dei gas. I valori delle diverse E_a sono trovati sperimentalmente e si trovano tabulati nel database utilizzato dal codice di geochimica.

L'unità di misura della costante cinetica k_r dipende strettamente dall'ordine di reazione: specificatamente, è in mol/l/s per l'ordine zero (dove la velocità della reazione non dipende dalla concentrazione di nessuna specie, ovvero è costante); in s⁻¹ per l'ordine 1 e l/mol/s per l'ordine 2.

Esistono peraltro diverse formulazioni della legge cinetica. In HYTEC ne è implementata una che dipende dallo scarto della reazione rispetto all'equilibrio termodinamico piuttosto che direttamente dalle concentrazioni ([van der Lee, 1998](#)):

$$I_r = k_r A_r \left(\prod_{l=1}^{n_c} c_l^{\beta_l} \right) \left[\left(\frac{Q_r}{K_r} \right)^m - 1 \right]^n \quad (5.8)$$

Il termine adimensionale $\left[\left(\frac{Q_r}{K_r} \right)^m - 1 \right]^n$ rappresenta appunto tale scarto; è costituito dal rapporto tra il prodotto delle attività degli ioni e la costante d'equilibrio della reazione; i valori degli esponenti sono arbitrari ed identificati in modo da soddisfare al meglio eventuali risultati sperimentali. La superficie reattiva specifica A_r (in m²/kg o m²/m³ a seconda dell'unità di misura scelta per le concentrazioni) è indicata esplicitamente, mentre il termine $\left(\prod_{l=1}^{n_c} c_l^{\beta_l} \right)$ rappresenta l'eventuale dipendenza della velocità di reazione dalle concentrazioni di inibitori o catalizzatori. In questa formulazione, ed assumendo che le concentrazioni siano espresse in molal (ovvero moli per kg di solvente), la costante cinetica k_r ha allora le dimensioni di mol/m²/s.

In questa tesi viene considerata la sola cinetica di dissoluzione di minerali, in una forma peraltro semplificata. Si ritornerà più in dettaglio nel paragrafo seguente dopo aver introdotto appunto le leggi che governano tale fenomeno.

5.3.4 Dissoluzione e precipitazione dei minerali

I processi di deposizione e dissoluzione di minerali sono centrali nella modellizzazione idrogeochimica. Il termine *minerale* indica una fase solida inorganica cristallizzata oppure presente in uno stato amorfo.

Anche per i minerali, una legge di azione di massa permette di calcolarne la dissoluzione o la precipitazione. La particolarità rispetto alle leggi di azioni di massa valide per le specie acquose è data dal fatto che l'attività di un minerale è posta per definizione uguale ad 1. La costante di equilibrio K_s che ne risulta viene chiamata **prodotto di solubilità**; il prodotto delle attività degli ioni è indicato ancora dal simbolo Q .

Considerando l'equazione di formazione della calcite: CaCO_3 :



il prodotto di solubilità si scrive:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{eq}$$

Lo stato di saturazione di un fluido rispetto ad un minerale è espresso dall'**indice di saturazione** IS :

$$IS = \ln \left(\frac{Q}{K_s} \right) \quad (5.9)$$

Considerando istantanee le reazioni, la precipitazione si produce *non appena* $IS > 0$ (sovrassaturazione); al contrario, se $IS < 0$ (sottosaturazione) si ha dissoluzione del minerale, se presente. L'equilibrio termodinamico è raggiunto quando $IS = 0$. In assenza di controllo cinetico delle reazioni, HYTEC assume che precipitazione e dissoluzione avvengano istantaneamente; pertanto all'equilibrio si ha, per ogni fase solida, $IS < 0$, se il minerale non è presente nel sistema, oppure $IS = 0$ se è presente.

Controllo cinetico della dissoluzione

Per quanto riguarda il controllo cinetico di dissoluzione e precipitazione, la forma generale della legge utilizzata da HYTEC per un solido S è:

$$\frac{dS}{dt} = \begin{cases} A_p k_p W_p (\Omega^a - 1)^b & \text{se } \Omega \geq 1 \\ -A_d k_d W_d (1 - \Omega^c)^f & \text{se } \Omega < 1 \end{cases} \quad (5.10)$$

dove i pedici p e d stanno rispettivamente per precipitazione e dissoluzione, A è la superficie reattiva volumetrica (m^2/m^3) e con W si è indicato il prodotto delle attività che catalizzano la reazione. Il termine $(1 - \Omega)$ caratterizza lo stato di saturazione della soluzione rispetto al solido (scarto dall'equilibrio); gli esponenti a , b , d , f sono arbitrari e possono essere calibrati per assicurare l'interpolazione di dati sperimentali.

C'è da fare attenzione alle unità di misura della costante cinetica. In questa formulazione la k è espressa in $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ed è indipendente dalla superficie reattiva, che viene esplicitamente inserita nel modello. Tuttavia, poiché definire una superficie specifica reattiva è poco agevole e le leggi utilizzate allo scopo opinabili, si preferisce inglobare tale nozione direttamente nella costante cinetica, fornendo ad HYTEC un valore k' in molal/s (o altra unità di misura di concentrazione dipendente dalla convenzione con cui si definisce la concentrazione di S).

Conclusioni

Le equazioni appena descritte consentono di determinare la speciazione di ogni componente della base. In caso di reazioni all'equilibrio è necessario risolvere solo la concentrazione totale di ciascuna componente; se ci sono delle reazioni non all'equilibrio, bisogna in più conoscere la speciazione del sistema in un istante per determinarla all'istante successivo: è possibile trattare dei problemi misti equilibrio/non equilibrio.

La teoria esposta, ed utilizzata nel codice di calcolo della geochimica, è semplificata: non considera ad esempio la nucleazione; la precipitazione ha luogo su tutta la superficie S_r disponibile (per risolvere questo problema HYTEC, come anche altri codici, impedisce la precipitazione del primo grano di minerale prima che si sia raggiunta una certa sovrassaturazione); non vengono considerate eventuali impurità o soluzioni solide sulla superficie reattiva . . .

5.4 L'accoppiamento tra i fenomeni

Per accoppiamento si intende l'interazione tra fenomeni che in prima approssimazione possono essere considerati distinti. Nel caso del trasporto reattivo, questi fenomeni sono essenzialmente *quattro*: flusso, trasporto, chimica e variazione di porosità (Lagneau, 2000). Più in dettaglio, il flusso d'acqua per via del gradiente idraulico (determinato dalla distribuzione della permeabilità) influenza il trasporto di specie in soluzione; il trasporto influenza la chimica apportando o meno nuovi reagenti; la chimica genera un cambiamento della porosità per precipitazione o dissoluzione, il che influenza a sua volta il flusso, e più direttamente il trasporto stesso consumando i reagenti trasportati. In realtà il complesso delle retroazioni è così intricato che qualunque schematizzazione appare povera; ma tant'è, proveremo a fare un po' d'ordine e, soprattutto, individuare i criteri con i quali è stato progettato HYTEC.

5.4.1 Accoppiamento tra il trasporto e la geochimica

È possibile classificare in due categorie fondamentali gli approcci all'accoppiamento: **implicito globale** - "global implicit" e **ad operatori separati** - "operator splitting".

Il primo approccio consiste nel risolvere contemporaneamente il trasporto fisico e le reazioni chimiche integrandone le equazioni in un unico problema algebrico-differenziale, il che conduce ad una migliore precisione soprattutto nella conservazione delle masse, a prezzo di un impiego massivo di memoria e tempo di calcolo, che limita fortemente la complessità dei sistemi descrivibili.

L'approccio ad "operatori separati", come suggerisce il nome, consiste nel risolvere separatamente, o meglio in sequenza, due operatori che riassumono i due fenomeni accoppiati, in corrispondenza di ciascun time step della simulazione. Ci si riferisce a questo approccio anche con il nome di **sequenziale**. Un'ulteriore distinzione nei sequenziali esiste tra gli iterativi e i non-iterativi.

Il trasporto di una specie acquosa, gassosa o colloidale C_j è espresso da un'equazione del tipo:

$$\frac{\partial \omega C_j}{\partial t} = \mathcal{L}(\tilde{c}_j) \quad (5.11)$$

dove ω è la porosità del mezzo, \tilde{c}_j la concentrazione mobile della specie e C_j la concentrazione totale ($C_j = \tilde{c}_j + \bar{c}_j$, con \bar{c}_j concentrazione fissa), mentre l'*operatore* \mathcal{L} riassume l'insieme dei processi idrodinamici che conducono alla migrazione ed alla dispersione delle specie chimiche mobili (il trasporto, appunto).

Un secondo operatore integra l'intero modello geochimico e viene usato per fornire una stima del vettore $\tilde{\mathbf{c}}$:

$$\tilde{\mathbf{c}} = \mathcal{R}(\mathbf{C}) \quad (5.12)$$

In questa formulazione, i due passi sono interdipendenti: il trasporto dipende dalle \tilde{c}_j , che a loro volta sono conosciute solo dopo aver valutato le reazioni; per questo si deve usare una stima iniziale di \tilde{c}_j , il che conduce ad una soluzione approssimata; un processo iterativo è indispensabile per ridurre l'errore. Inoltre, se si vuole prendere in conto la variazione di porosità, è necessario prevedere un'iterazione *innestata* tra la chimica ed il trasporto per valutarne gli effetti sull'una e sull'altra (Lagneau, 2000).

L'approccio sequenziale iterativo adottato da HYTEC è schematizzato in figura (5.2). In dettaglio, esso consiste nel fissare, per ogni istante di tempo, una stima iniziale per le $\tilde{\mathbf{c}}$, e poi:

- $\mathcal{L}(\tilde{\mathbf{c}}) \mapsto \mathbf{C}$, calcolo di \mathbf{C} dopo il trasporto;
- $\mathcal{R}(\mathbf{C}) \mapsto \tilde{\mathbf{c}}$, ovvero calcolo delle concentrazioni mobili dopo la reazione;
- Variazione di porosità: calcolo della porosità aggiornata in funzione del volume dei solidi precipitati tra l'istante t e $t + \Delta t$;
- Aggiornamento delle concentrazioni ³ in funzione della nuova porosità; si reiterano il trasporto, la chimica e le variazioni di porosità fino a raggiungere la convergenza di porosità e frazioni immobili;
- Alla convergenza, si continua al passo temporale successivo.

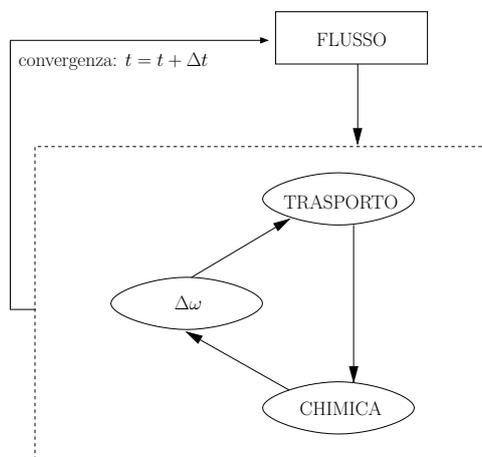


Figura 5.2: Schema risoluzione del problema accoppiato chimica-trasporto-variazione di porosità secondo lo schema sequenziale iterativo

Il comportamento numerico nei modelli combinati è complesso ed altamente non lineare (van der Lee, 1998), dunque imprevedibile, e spesso non si ha la convergenza della procedura iterativa tra l'operatore trasporto e l'operatore chimica. Alcuni modelli sopprimono il miglioramento iterativo della soluzione, assumendo che una discretizzazione spaziale sufficientemente fine mantenga l'errore entro livelli accettabilmente piccoli. Ad ogni modo, nelle condizioni delle prove di questa tesi, per le quali viene considerata una chimica piuttosto semplice, non si sono incontrati particolari problemi di convergenza.

³nel codice di geochemica le concentrazioni sono espresse in funzione dell'unità di soluzione, che in un mezzo poroso dipende dalla porosità.

5.4.2 Le equazioni dell'accoppiamento

Nell'ipotesi che il coefficiente di diffusione sia uguale per tutte le specie in soluzione, si può definire un operatore ridotto del trasporto della forma:

$$\mathcal{L}_r(c_j) = \epsilon_j(S_j) \operatorname{div} \left(\underline{D} \overrightarrow{\operatorname{grad}}(c_j) - c_j \overrightarrow{U} \right)$$

con c_j concentrazione della specie S_j riferita all'unità di volume della soluzione e $\epsilon = 0$ se la specie è immobile e 1 se è mobile.

C'è da considerare anche un termine sorgente (dovuto alla formazione di una specie per reazione chimica, o dissoluzione/precipitazione di un minerale). L'equazione del trasporto diventa, per ogni specie S_j :

$$\frac{\partial \omega c_j}{\partial t} = \mathcal{L}_r(c_j) + \mathcal{R}_j(c_1^b, \dots, c_n^b, s_1, \dots, s_{N-n})$$

con la ω che appare nel termine di variazione di massa e l'apice b ad indicare le componenti della base. Sotto l'ipotesi di equilibrio termodinamico locale, la speciazione dipende esclusivamente dalle attività delle componenti della base; allora, sommando membro a membro le equazioni del trasporto per far apparire una componente di base, si ottengono n equazioni:

$$\forall i \in \{1, \dots, n\} \quad \frac{\partial \omega C_i}{\partial t} = \mathcal{L}(\tilde{c}_i)$$

dove ancora \tilde{c} indica la frazione mobile e C la concentrazione totale.

Queste equazioni, assieme alla procedura di calcolo delle speciazioni, permettono di risolvere il problema algebrico considerando n equazioni del trasporto invece di N .

5.4.3 Chimica e variazione di porosità

La chimica calcola la massa dei solidi presenti (massa delle specie). Dalla massa si può passare al volume (via la densità, certamente): è sufficiente stare attenti alle unità di misura scelte. D'altronde, la variazione di porosità influisce sulla superficie specifica dei minerali reattivi e sulla superficie totale, il che modifica anche la cinetica per le reazioni non all'equilibrio. Bisogna dunque ricorrere ad un modello di porosità *e della sua variazione* per correlare la $\delta\omega_T$ calcolata dalla chimica all'effettiva variazione di struttura dei pori e dunque delle proprietà idrodinamiche del mezzo poroso.

Esistono numerose leggi empiriche od euristiche che vengono correntemente utilizzate nei modelli geochimici per correlare la variazione di porosità alle altre proprietà del mezzo poroso come i coefficienti di dispersione e diffusione, o la superficie specifica (e dunque la superficie reattiva dei minerali, che può influenzare la velocità delle reazioni).

- La superficie specifica: In genere si ricorre a modelli geometrici semplificati: pori cilindrici per assemblaggio di capillari, oppure un sistema costituito da cilindri pieni impilati in un sistema cubico, o ancora a sfere a grani sferici, o pori sferici (van der Lee, 1998). Tali configurazioni geometriche consentono semplicemente di calcolare la superficie degli spazi porosi partendo dal loro volume o, alternativamente, da quello dei grani, che significa prendere in conto la granulometria del mezzo poroso.

Altre

- Dispersività-porosità: È meno importante, in quanto la dispersività dipende meno da ω ; di solito (Adler e Thovert, 1998) si utilizza una legge esponenziale del tipo:

$$D \simeq D_0 Pe^n$$

per numeri di Péclet⁴ piuttosto alti.

⁴verrà definito nella sezione 5.5

C'è un ultimo fatto da considerare nel caso di porosità variabile. Il modello geochimico utilizza internamente le concentrazioni *apparenti* delle specie acquose e dei minerali, ovvero rapportate all'unità di volume o di massa *della soluzione* e non della roccia. Il volume di acqua contenuto in un volume di roccia dipende proprio dalla porosità, ovvero per le concentrazioni sussiste una relazione del tipo:

$$c = \omega C$$

HYTEC aggiorna le concentrazioni al cambiamento della porosità in maniera trasparente per l'utilizzatore.

5.4.4 Relazione porosità-permeabilità

Una variazione di porosità implica certamente una variazione nelle proprietà idrodinamiche del mezzo poroso, la più importante delle quali è la permeabilità.

A questo proposito sono state proposte diverse leggi empiriche o semi-empiriche, ovvero risultate dalla regressione su serie di dati sperimentali, come quella di Kozeny-Carman (Carman, 1937):

$$k = \frac{\omega^3}{5S_0^2(1 - \omega^2)} \quad (5.13)$$

dove S_0^2 è la superficie specifica riferita all'unità di volume del solido, e non della roccia; o quella di Bretjinsky, valida per le sabbie (citata in Marsily (1986)):

$$\omega = 0.117(K)^{\frac{1}{7}} \quad (5.14)$$

Tali relazioni dipendono in generale dal tipo di roccia che si considera, dalla geometria del mezzo poroso, dalla natura dei processi di dissoluzione/deposizione che occorrono e dal regime del flusso. Altri autori (Wyllie e Spangler, 1952; Chilingarian et al., 1992; Bourbié e Zinsner, 1985; Bernard e Gouze, 1996; Gouze et al., 2001) propongono altre leggi empiriche, per le quali si rimanda alla letteratura.

Esistono anche relazioni ricavate da calcoli geometrici, segnatamente una relazione di Bourbié e Zinsner, che però utilizza la porosità cinematica, di cui bisognerebbe conoscere il valore reale.

Ad ogni istante della discretizzazione temporale la permeabilità viene aggiornata secondo i nuovi valori di porosità utilizzando una *legge determinista* di tipo:

$$\frac{K(x, t)}{K_0(x)} = f\left(\frac{\omega(x, t)}{\omega_0(x)}\right)$$

5.5 Trasporto reattivo e numeri adimensionali

Un approccio interessante per la descrizione dell'accoppiamento chimica-trasporto è rappresentato dai *gruppi adimensionali*, nello specifico i numeri di **Péclet** e **Damköhler**. L'applicazione dei numeri adimensionali è classica in problemi di idrodinamica e fluidodinamica; ma si trovano riferimenti anche nella letteratura riguardante i fenomeni di combustione nei motori o nella catalisi di reazioni in membrane porose.

5.5.1 Il numero di Péclet

Il numero di Péclet confronta la scala temporale della dispersione (qualcuno si limita alla diffusione) e la scala temporale convettiva. Marsily (1986) lo definisce come:

$$Pe = U \frac{\sqrt{k}}{\omega d_0} \quad \text{oppure} \quad Pe = \frac{uL}{d_0}$$

con U modulo della velocità media di Darcy, k permeabilità intrinseca, d_0 coefficiente di diffusione molecolare in acqua libera, L lunghezza caratteristica (“diametro equivalente del condotto”, corrispondente alla dimensione lineare media dei volumi porosi) e $u = \frac{U}{\omega}$ modulo della velocità microscopica media.

In funzione della grandezza del numero di Péclet si possono definire diversi regimi distinti; per piccoli Pe , il regime è determinato da pura diffusione molecolare; man mano che Pe cresce, cresce l'importanza della dispersione cinematica, fino ad un valore di soglia oltre il quale predomina il flusso convettivo. La scelta della lunghezza caratteristica posiziona i valori limite appena introdotti ma non cambia il senso della questione: il numero di Péclet individua il regime del trasporto all'interno del mezzo poroso.

Nel corso di questo documento sarà adottata la seguente definizione:

$$Pe = \frac{u \cdot L}{(d_0 + \alpha \cdot u)} \quad (5.15)$$

dove:

- u è il modulo della velocità dell'acqua nei pori, vale a dire: $u = \frac{U}{\omega}$, con U modulo della velocità di Darcy; rappresenta per forza di cose un valore medio.
- L è una lunghezza caratteristica, per esempio la dimensione lineare media delle maglie della discretizzazione spaziale.
- d_0 è il coefficiente di diffusione molecolare: vale in tutte le prove $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.
- α è la dispersività (in metri).

5.5.2 Il numero di Damköhler

Più complessa, e purtroppo non univoca, la definizione del numero di Damköhler. Vari autori danno ciascuno una propria versione di Da , anche (ma non solo) in dipendenza del problema specifico in esame, ovvero flusso convettivo o diffusivo, radiale o lineare e così via. In più, molti articoli definiscono una grandezza chiaramente non adimensionale, e ciò crea notevole disappunto. Si è così ritenuto opportuno approfondire brevemente la questione fornendo una panoramica sulle diverse definizioni date da vari autori.

In generale, il numero di Damköhler descrive il rapporto tra i tempi caratteristici (o, il che è equivalente, delle velocità) delle reazioni chimiche e dell'apporto di reagenti per flusso convettivo:

$$Da = \frac{\tau_{chem}}{\tau_{conv}}$$

dove τ sta per tempo caratteristico. Tutto il problema nella definizione delle grandezze caratteristiche risiede nel formalismo scelto per il controllo cinetico delle equazioni, il che influenza le dimensioni della grandezza che prende il nome di costante cinetica. Di seguito una lista delle definizioni trovate in lavori scientifici che si occupano di trasporto reattivo:

La definizione “classica” di tale numero recita:

$$Da = \frac{k_s \cdot L}{u}$$

con k_s costante cinetica, che deve essere allora espressa in s^{-1} per soddisfare dimensionalmente l’equazione; corrisponderebbe così ad una cinetica del primo ordine (pag. 73).

Tuttavia altre definizioni si trovano scorrendo la letteratura a proposito:

- Adler e Thovert (1998) definisce:

$$Da = \frac{k_s}{u}$$

per cui la costante cinetica k_s dovrebbe avere le dimensioni di una velocità lineare. La k_s viene chiamata in maniera piuttosto originale *coefficiente di reattività superficiale*.

- Anche O’Brien et al. (2003) hanno lo stesso problema:

$$Da = \frac{Ak_sL}{u}$$

A è la superficie reattiva. Lo stesso autore però fornisce i valori di k_s in $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$, il che rende non adimensionale il gruppo così definito.

- Kalia e Balakotaiah (2007), studiando il wormholing in sistemi radiali, definiscono:

$$Da = \frac{k_s a_0 r_e}{u}$$

con a_0 superficie dell’interfaccia, r_e lunghezza caratteristica (raggio esterno della corona attorno al pozzo) e u velocità in ingresso. Essi chiamano il numero $Pe \cdot Da$ **modulo di Thiele** e lo indicano con Φ^2 , ed indicano le costanti cinetiche in $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$.

- Battersby et al. (2006), in un articolo sulle reazioni catalizzate in membrane porose, sono tra i pochi a presentare un’analisi dimensionale corretta. Definiscono infatti:

$$Da = \frac{k_s PV}{F}$$

con P pressione all’interno della membrana (in Pascal), V volume della membrana, k_s in $\text{mol}/\text{m}^3/\text{Pa}/\text{s}$ e F **flusso di reagente** in mol/s : si tratta proprio del termine convettivo dell’equazione del trasporto.

MacQuarrie e Mayer (2005) asseriscono che la determinazione del corretto valore di Da è difficile e di fatto affidabile solo in condizioni di flusso imposto a concentrazione nota.

La k_s data in input a HYTEC ha altre dimensioni rispetto agli articoli appena citati. L’equazione generale della cinetica di dissoluzione nella forma utilizzata in HYTEC e CHESS è:

$$I = \frac{dS}{dt} = -A_s k'_h W (1 - \Omega^a)^b$$

con A_s superficie specifica, k'_h costante cinetica HYTEC ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$). Gli altri termini, Ω e W sono adimensionali e comunque non ci interessano molto qui. Inoltre, in realtà si definisce $k_h = k'_h \cdot A_s$, per essere indipendenti dalla superficie specifica, che è un parametro sempre difficile da stimare e da aggiornare nell’avanzamento delle reazioni. In definitiva, negli script HYTEC k_h

viene espressa in molal/s, il che è coerente dal punto di vista dell'analisi dimensionale con la forma della legge cinetica.

Per un k_h così espresso, la formulazione “classica” resterebbe non adimensionale:

$$Da = \frac{k_h \cdot L}{u}$$

dove il problema “dimensionale” è che al numeratore è presente una concentrazione. Una soluzione potrebbe allora essere di aggiungere una concentrazione al denominatore, col vantaggio di ritrovare esplicitato al denominatore il termine convettivo dell'equazione del trasporto:

$$Da = \frac{k_h \cdot L}{u \cdot C} \quad (5.16)$$

La concentrazione C è quella da cui dipende la reazione controllata cineticamente. Anche per il numero di Damköhler così definito vale quanto osservato per Pe : la scelta della grandezza caratteristica posiziona numericamente i valori di soglia tra i differenti regimi in maniera quasi arbitraria.

5.5.3 Interesse della combinazione di Pe e Da

L'utilizzo più interessante dei gruppi adimensionali si ha combinandoli, il che permette di identificare il comportamento del sistema accoppiato chimica/trasporto (tabella 5.1).

$$Pe \cdot Da = \frac{k_s \cdot L^2}{(d_0 + \alpha \cdot u) \cdot C} \quad (5.17)$$

In maniera del tutto intuitiva, si può pensare che $PeDa$ indichi la competizione tra il consumo di reagenti ad opera della reazione ed il loro spostamento dovuto alla componente dispersiva del trasporto. La figura 5.3 presenta in maniera sintetica i differenti tipi di dissoluzione che [Golfier et al. \(2007\)](#) hanno individuato al variare di Pe e $PeDa$ (in realtà gli autori chiamano Da lo stesso gruppo adimensionale ora definito come $PeDa$). Per $PeDa$ piccoli il sistema è dominato dal trasporto e la cinetica è *limitante*, ovvero le reazioni sono lente rispetto all'apporto di materiale, il che dà luogo ad un sistema stabile e ad evoluzione omogenea; si parla al contrario di *trasporto limitante* quando le sostanze trasportate non raggiungono uniformemente il mezzo poroso ma vengono 'intercettate' prima dalle reazioni. In questo caso il prodotto $Pe \cdot Da$ è grande, e, a seconda del regime convettivo o dispersivo del trasporto si possono avere differenti *patterns* evolutivi per le reazioni, che diventano da tendenzialmente canalizzate (dunque facile formazione di *wormholes*) a ramificate quando si passa da regime essenzialmente convettivo (Pe grande) a regime essenzialmente dispersivo (Pe piccolo). La tabella (5.1) schematizza tale concetto.

	Pe grande	Pe piccolo
$Pe \cdot Da$ grande (limitato dal trasporto)	reazione lungo il cammino preferenziale, parallelo al flusso	reazione intorno alle cavità centrali, poi lungo i cammini preferenziali
$Pe \cdot Da$ piccolo (limitato dalla reazione)	la soluzione è omogenea, reazione uniforme su tutta la superficie del solido, indipendente dalla porosità iniziale	

Tabella 5.1: Regimi (cinetica limitante o trasporto limitante) in funzione dei numeri di Peclet e Damköhler

Queste differenze di comportamento possono essere introdotte nelle equazioni macroscopiche attraverso leggi porosità/permeabilità differenti a seconda del dominio $Pe/Pe \cdot Da$; tuttavia tale possibilità non è stata implementata in questa tesi.

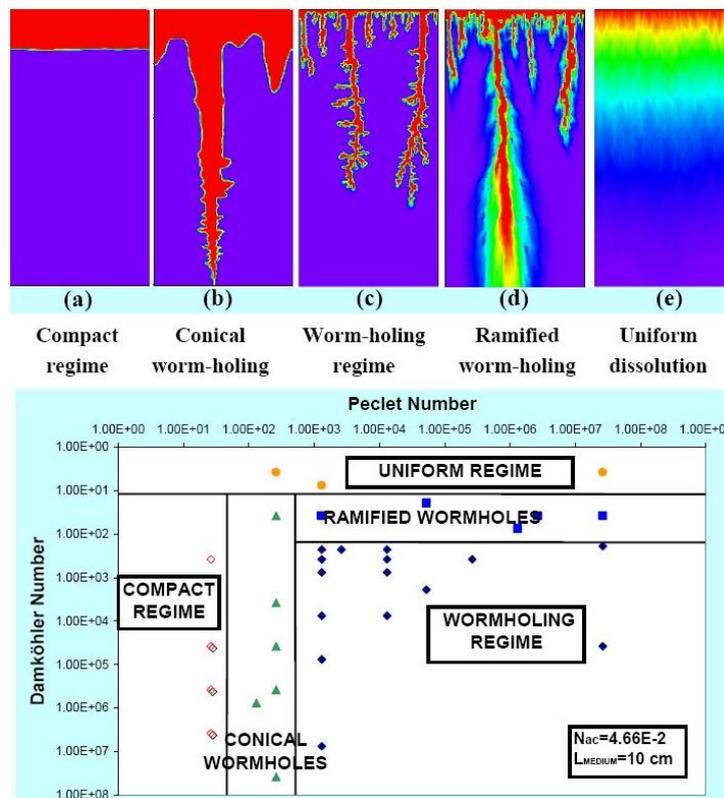


Figura 5.3: Analisi dei tipi di wormholing. Le geometrie sviluppate (immagine in alto) corrispondono a domini distinti nel diagramma $Pe-PeDa$ (da [Golfier et al. \(2007\)](#))

Capitolo 6

Un esempio di reazione: dissoluzione della calcite

Una soluzione circolante in un mezzo poroso naturale interagisce chimicamente con i minerali in esso presenti e ne può determinare la dissoluzione od, al contrario, la deposizione. In questo capitolo viene analizzata una reazione di tipo dissolutivo, introducendo la serie di strumenti necessari a comprendere la chimica alla base della reazione e gli effetti che essa produce dapprima in un caso monodimensionale, o colonna, ed in seguito nel caso bidimensionale. Viene poi descritto il sistema utilizzato per simulare i mezzi porosi eterogenei. Una riflessione è infine dedicata alle osservabili che consentiranno, nei capitoli successivi, di comparare i risultati delle differenti simulazioni e quantificare l'effetto proprio della variabilità spaziale.

6.1 Presentazione della reazione

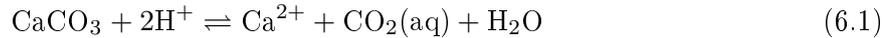
Dal punto di vista dell'accoppiamento chimica-trasporto, la dissoluzione del mezzo poroso produce un aumento di porosità e, conseguentemente, di permeabilità (si tornerà su questo punto tra poco). Le zone che vengono attaccate in maniera più decisa dall'erosione, o semplicemente per prime, tendono allora ad aumentare la propria permeabilità in misura maggiore rispetto al resto del mezzo poroso, con l'effetto di richiamare il flusso per l'aumentato contrasto di permeabilità, e con esso l'apporto di reagenti: il processo di dissoluzione accelera nelle zone già attaccate e viene rallentato nel resto del mezzo poroso. Tale *retroazione positiva* della chimica sul trasporto rende la dissoluzione un fenomeno instabile, potenzialmente *esplosivo* (Sallès et al., 1993; Bekri et al., 1995; Adler e Thovert, 1998).

È evidente allora che la variabilità spaziale, l'eterogeneità iniziale del mezzo poroso abbiano o possano avere una notevole importanza per reazioni di questo genere, in quanto tendenti proprio a generare le condizioni di disomogeneità e dunque di instabilità.

Questa tesi è focalizzata sull'effetto della retroazione della chimica sul trasporto in presenza di variabilità spaziale; non ha la pretesa di studiare fenomeni geochimici complessi. Al contrario, le esperienze numeriche che si presenteranno nel seguito sono state concepite con lo scopo quasi esclusivo di semplificare non solo i calcoli, ma anche la comprensione degli effetti complessivi, esulando da considerazioni geochimiche troppo dettagliate.

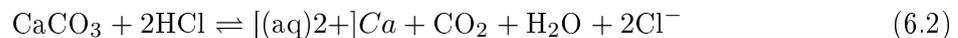
Una reazione di dissoluzione classica, in quanto estremamente comune ed al contempo di grande importanza pratica, è l'attacco ai minerali carbonatici da parte di una soluzione acida. Per semplicità, si è scelto di considerare in questo studio un solo minerale carbonatico, il più importante, ovvero la calcite (di formula bruta CaCO_3).

Essa viene dissolta, in un ambiente acido, in reazioni del tipo:



In natura sono numerosissime le reazioni di questo genere. Le cavità carsiche ne sono forse l'esempio più eclatante: esse sono dovute alle acque meteoriche che, dilavando litologie solubili quali calcari o dolomie, creano particolari forme di erosione dando luogo a morfologie sotterranee spesso spettacolari. Esiste d'altronde tutta una serie di processi di enorme importanza industriale od ambientale che dipendono dalla resistenza dei minerali carbonatici all'attacco di una soluzione acida: si pensi al confinamento di rifiuti radioattivi per mezzo di barriere di cemento, o la tenuta di una roccia di copertura nel caso di sequestrazione geologica di CO_2 . In altri casi, al contrario, la dissoluzione è proprio l'obiettivo che si vuole raggiungere, come nel caso della stimolazione dei pozzi, pratica corrente soprattutto nella produzione petrolifera o in geotermia (Kalia e Balakotaiah, 2007; Portier et al., 2006). La zona cilindrica attorno al foro del pozzo tende generalmente a colmarsi, nel tempo, per effetto dell'accumulazione di microdetriti trasportati dal moto dei fluidi o dalla deposizione di minerali, presentando allora una perdita netta in permeabilità che si traduce in una maggiore difficoltà nel recupero dei fluidi di strato. L'iniezione in pozzo di un acido molto forte (tipicamente soluzioni di HCl) ha come obiettivo quello di attaccare e dissolvere i minerali carbonatici nella zona colmatata per aumentarne la permeabilità, idealmente aprendo microfessure e *wormholes* nella zona danneggiata, e ripristinare così la comunicazione del pozzo con la zona non perturbata del giacimento.

La scelta della soluzione acida da considerare nelle simulazioni HYTEC è stata compiuta con l'obiettivo principale di essere efficiente in termini di tempo di calcolo. Tra le varie ipotesi prese in considerazione (acido solforico, acido cloridrico, CO_2 supercritica ...), la più adatta si è rivelata essere una soluzione fortemente concentrata di HCl. Una rappresentazione in formula di tale reazione potrebbe essere:



La calcite ha un volume molare di di 36.93 ml/mol; per ogni mole di calcite dissolta, allora, si avrà un corrispondente aumento di vuoti.

6.1.1 Un po' di chimica: calcite e HCl

La reazione è certamente semplice, coinvolgendo due sole specie: un minerale, la calcite, ed una soluzione di acido cloridrico. Tuttavia, per comprendere quello che succede nel mezzo poroso ed allo stesso tempo come il modello geochimico viene costruito, è utile studiare la speciazione di un sistema simile con l'aiuto di CHES, il "motore" geochimico su cui si basa HYTEC.

Si consideri un sistema chiuso, ovvero separato dall'atmosfera (particolare importante per quanto riguarda l'equilibrio del sistema carbonatico rispetto alla CO_2 atmosferica). La soluzione iniziale introdotta in CHES è costituita da 1 litro di acqua a 100 °C contenente calcite (CaCO_3) in concentrazione 0.1 molal (che corrisponde a moli per kg di acqua nei pori). Nel modello è stata impedita la formazione di gas. Una tale soluzione ha all'equilibrio un pH pari a 8.4.

La **titolazione** della soluzione consiste nell'aggiungere una quantità nota di reagenti (in questo caso HCl) lasciando che la soluzione ritorni all'equilibrio e analizzandone la composizione; non si considera qui la cinetica, dunque si fa l'ipotesi che tutte le reazioni si equilibrino istantaneamente. Il passaggio da 0 a 0.3 molal di HCl viene diviso in 100 steps, per ciascuno dei quali si calcolano le concentrazioni per il nuovo equilibrio, in modo da osservare il comportamento del sistema man mano che venga aggiunto il reagente. I valori di 0.3 molal per l'HCl e 0.1 molal

per la concentrazione iniziale di calcite sono a dire il vero arbitrari e scelti in questo frangente solo per spiegare quello che succede in un sistema geochimico simile.

In tabella 6.1 sono riportati i valori delle costanti di equilibrio utilizzate da CHES per le reazioni a 100 °C, espresse in funzione della base scelta dal programma.

Da notare che CHES considera una sola tra le specie chimiche $\text{CO}_2(\text{aq})$ e H_2CO_3 (acido carbonico). Esse sono di fatto indistinguibili in una soluzione, in quanto non è possibile separare l'anidride carbonica disciolta dalla sua sfera di idratazione.

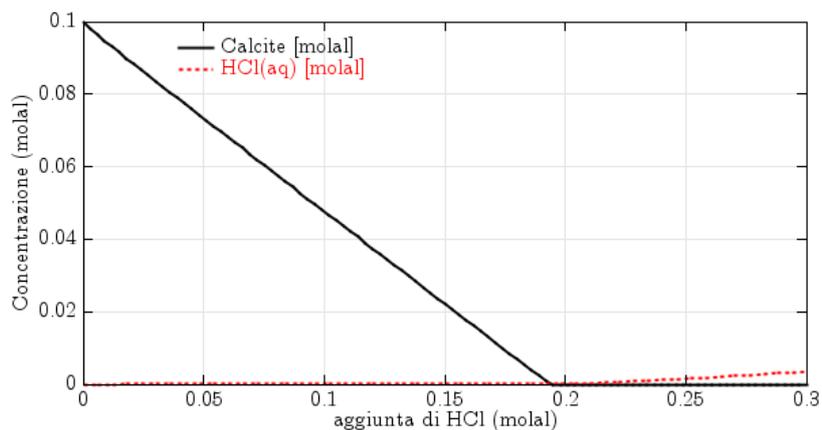
prodotto ←	base					log K
	H_2O	H^+	HCO_3^-	Ca^{2+}	Cl^-	
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-1	+1	+1			6.3882
CO_3^{2-}		-1	+1			-10.0836
$\text{CaCO}_3(\text{aq})$		-1	+1	+1		-5.9746
$\text{CaCl}_2(\text{aq})$				+1	+2	-0.4
CaCl^+				+1	+1	0.2152
CaHCO_3^+			+1	+1		1.4134
CaOH^+	+1	-1		+1		-10.1423
$\text{HCl}(\text{aq})$		+1			+1	-0.7478
OH^-	+1	-1				-12.2551
Calcite		-1	+1	+1		-0.7743

Tabella 6.1: Reazioni chimiche nel caso di dissoluzione della Calcite per iniezione di acido cloridrico espresse in funzione della base scelta da CHES. Il log K di formazione si riferisce alla temperatura di 100 °C.

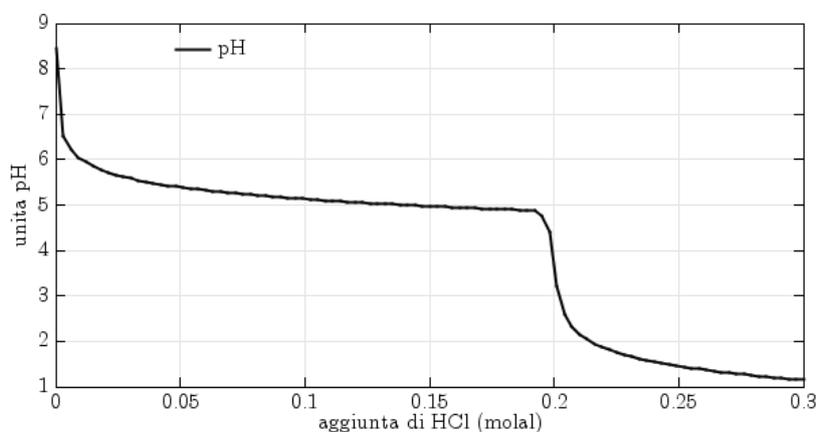
Si osservino ora le figure 6.1 che illustrano nel complesso l'evoluzione del sistema. L'HCl, essendo un acido forte, si dissocia istantaneamente nell'acqua, liberando dei protoni e degli ioni Cl^- , dunque acidificando la soluzione. Attaccata dalla soluzione acida, la calcite si consuma dissociandosi in Ca^{2+} e HCO_3^- , dando origine a diversi prodotti in soluzione. Se si guarda alla figura di insieme si osserva come all'aggiunta di HCl, una quantità proporzionale di calcite si dissolve, mentre in soluzione non resti che una minima concentrazione di $\text{HCl}(\text{aq})$, che si è quasi completamente dissociata. Da notare inoltre l'effetto **tampone**¹ dei carbonati sul pH: nonostante l'aggiunta di acido nella soluzione, il pH non diminuisce fintanto che esista della calcite che liberi dei carbonati, assestandosi così attorno ad un valore di 5.5 (nel quale tra l'altro è massima l'efficienza del tampone). Solo quando la calcite è completamente consumata il pH è libero di diminuire, ed a quel punto lo fa repentinamente; a partire da questo momento l'HCl aggiunto non si dissocia più completamente (in quanto l' H^+ non viene più consumato dal tampone carbonatico e si oppone così a tale dissociazione), determinando l'innalzamento della concentrazione della specie acquosa $\text{HCl}(\text{aq})$.

Il calcio entra in soluzione essenzialmente sotto forma di ione Ca^{2+} , analogamente al cloro Cl^- (figura 6.2). Esistono altri sali, quali il cloruro di calcio $\text{CaCl}_2(\text{aq})$, ma in concentrazione nettamente meno importante.

¹Un processo tampone è una reazione o un insieme di reazioni che si oppongono ad una perturbazione chimica. Un processo tampone regola e mantiene più o meno costante la chimica di una soluzione quando vengono introdotti nel sistema dei nuovi componenti. I processi tampone sono di primaria importanza nella chimica delle acque sotterranee, e possono essere originati dall'interazione di due fluidi, come di un fluido e l'atmosfera (pressione di CO_2) o fluido più minerale. Tipico è l'effetto dei minerali carbonatici sul pH della soluzione



(a) I due componenti principali del sistema: calcite e acido cloridrico



(b) Effetto tampone del sistema carbonatico sul pH della soluzione

Figura 6.1: Titolazione di una soluzione 0.1 molal di calcite con aggiunta di 0.3 molal di HCl: fintanto che della calcite è presente nel sistema, il pH della soluzione è tamponato e l'HCl è completamente dissociato

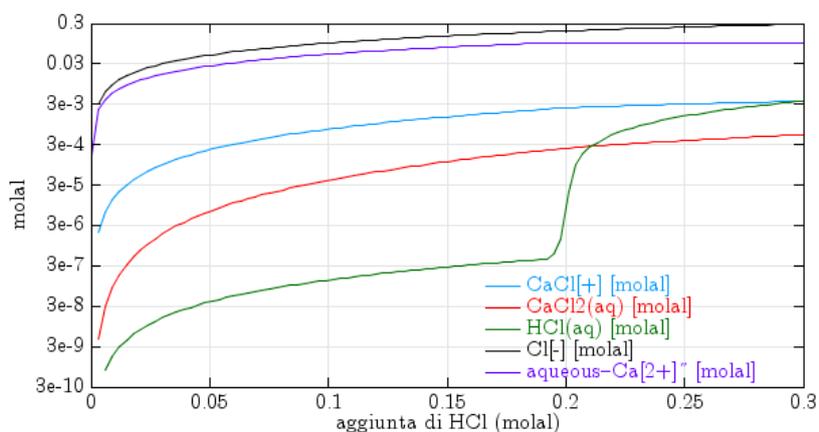


Figura 6.2: Speciazione e concentrazioni del calcio e del cloro nel corso della titolazione mediante HCl

Più complesso è il comportamento dei carbonati rilasciati dalla dissoluzione della calcite, che entrano direttamente nella serie di reazioni acido-base all'origine del potere tampone della soluzione; le reazioni più importanti coinvolte nel sistema carbonatico sono:

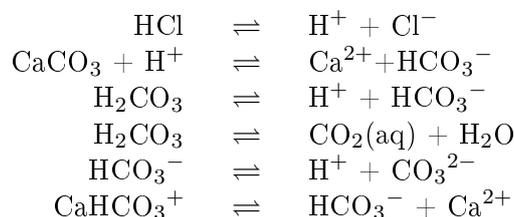


Tabella 6.2: Reazioni chimiche coinvolgenti i carbonati nel sistema considerato

mentre in figura 6.3 vengono rappresentate le concentrazioni delle specie più importanti. L'HCl è un acido forte che ha un'elevata costante di dissociazione. L'aumento in H^+ che da esso deriva fa retrocedere la reazione di dissociazione dell'acido carbonico H_2CO_3 (ovvero, dell' $\text{CO}_2(\text{aq})$ idratata), la quale consuma allora il bicarbonato prodotto dalla dissoluzione della calcite ed una parte dell' H^+ togliendoli dalla circolazione; il che riduce la diminuzione del pH della soluzione. Il bicarbonato HCO_3^- prodotto dalla dissoluzione della calcite viene in piccola parte consumato anche nella reazione che produce lo ione CaHCO_3^+ . Una volta raggiunta la completa dissoluzione della calcite, la mancanza di nuovi HCO_3^- blocca la formazione dell' $\text{CO}_2(\text{aq})$, che rimane costante nel sistema, e con essa l'effetto tampone sul pH, che discende allora rapidamente. Per lo stesso motivo, la reazione di dissociazione dell'HCl viene arrestata, e tale acido appare in forma acquosa nella soluzione.

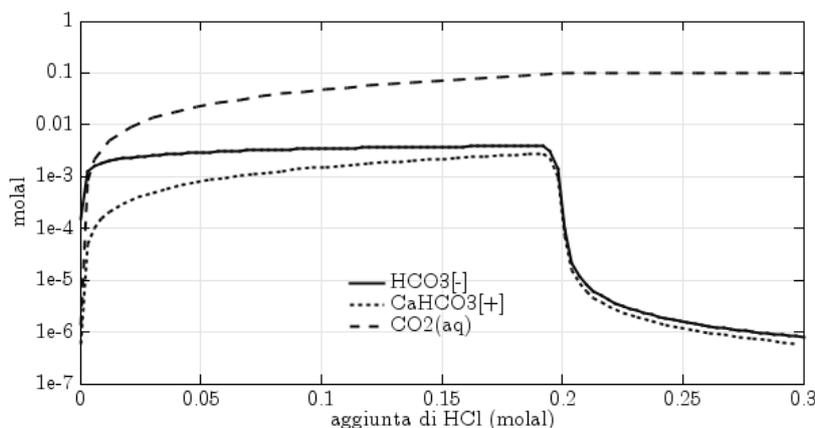


Figura 6.3: Speciazione dei composti carbonatici durante la titolazione con HCl

Il punto importante di questo studio, ai fini della comprensione del seguito del lavoro, è il fatto che - considerando la chimica istantaneamente all'equilibrio - la quantità di calcite dissolta sia proporzionale alla quantità di HCl iniettata, mentre il pH della soluzione, e con esso l'HCl(aq) "libero" di attaccare della nuova calcite in un altro luogo restino bloccati fino alla completa dissoluzione del minerale. Nella prossima sezione si vedrà come questo fatto determini il comportamento di un mezzo poroso su una colonna unidimensionale, sulla quale si introdurrà anche l'effetto della cinetica chimica.

6.2 Studio su una colonna (1D)

6.2.1 Scelte per la simulazione

La configurazione di esperienze HYTEC su una colonna permette di osservare e comprendere l'effetto della chimica e della cinetica su un mezzo poroso sottoposto a dissoluzione, nonché di introdurre con semplicità alcune nozioni utili anche nel caso di bidimensionale.

La colonna (figura 6.4) è una semplice successione di 32 maglie rettangolari, per una complessiva lunghezza di 100 m. L'iniezione di acido cloridrico viene fatta dall'estremità sinistra. I bordi "orizzontali" della colonna sono impermeabili, mentre al bordo di uscita della colonna viene imposto un carico idraulico nullo. Analogamente a quanto mostrato nel capitolo 4, e per le medesime ragioni, la soluzione attaccante verrà iniettata a flusso costante.

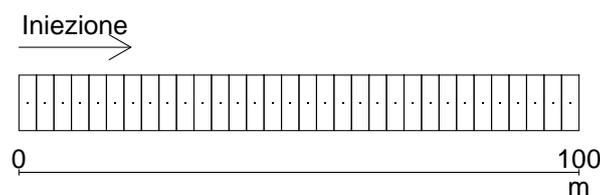


Figura 6.4: Schema della colonna utilizzata per le prime simulazioni HYTEC

Il mezzo poroso, inizialmente omogeneo, è costituito da un minerale inerte, calcite e spazio poroso. Il valore di porosità è fissato a 0.3, mentre la calcite occupa il 30% del volume totale della roccia, egualmente distribuita in ogni maglia della discretizzazione. Dato un volume molare di 36.93 ml/mol, e con porosità al 30%, il valore di concentrazione per la calcite da inserire negli script HYTEC è di 27.701 molal o 27.078 mol/l (le due unità di misura si riferiscono rispettivamente alla **massa del solvente** e al **volume della soluzione**, differendo dunque per la densità dell'acqua, che è pari a 0.97752 kg/l, molto prossimo a 1). Tale concentrazione, espressa nella notazione intuitiva di moli per litro di roccia, vale allora 8.1234 (si moltiplica per la porosità il valore della concentrazione in mol/l). Infine il valore di permeabilità iniziale (intra-blocco, ma è indifferente trattandosi di mezzo omogeneo) per la colonna è fissato a 0.001 m/s.

Una piccola apologia

La concentrazione di HCl della soluzione iniettata è stata scelta, dopo ripetute prove, molto alta: 1 molal! Questo valore è effettivamente aberrante (si pensi che il pH di una tale soluzione, all'equilibrio, è di 0.3) e molti dubbi possono essere espressi, e a ragione, sulla bontà delle leggi di correzione delle attività e delle costanti di equilibrio; ma tant'è, l'obiettivo qui è di indurre la dissoluzione della calcite nel mezzo poroso e osservare l'influenza, a questo proposito, della variabilità spaziale iniziale del mezzo e delle condizioni idrodinamiche e cinetiche, e di farlo nella maniera meno costosa possibile quanto a tempo di calcolo; non di riprodurre una realtà naturale. Anche l'ipotesi di considerare un mezzo poroso come costituito al 30% di calcite e per il resto da porosità o inerti è d'altronde una semplificazione molto spinta.

Ad ogni modo, utilizzare un valore "corretto" della concentrazione di HCl (per esempio 0.3 molal, che di per sé è già elevato) avrebbe avuto come effetto solo quello di rendere più lunghi i calcoli di HYTEC, riproducendo in maniera sostanziale gli effetti di dissoluzione interessanti ai fini di questa ricerca. Certamente, una tale scelta è stata ponderata attentamente e confortata da simulazioni, le quali mostrano effettivamente che, a parte alcune differenze nella speciazione del sistema, di secondaria importanza, dal punto di vista della dissoluzione della calcite e della sua cinetica e della retroazione della chimica sul trasporto, non vengono introdotte discrepanze

tali da giustificare l'aumento del tempo di calcolo. Per dare un'idea del guadagno in termini di tempo: quello necessario per una concentrazione molto elevata è mediamente inferiore di un fattore due rispetto al caso di concentrazioni "normali". Si discuterà l'aspetto tempo di calcolo nel paragrafo conclusivo del prossimo capitolo, il 7.8.1.

6.2.2 Chimica all'equilibrio

Significato concreto dell'ipotesi di equilibrio

Considerare la chimica all'equilibrio istantaneo significa imporre che i soluti che arrivano in una maglia della colonna tra un tempo t e il tempo $t + \Delta t$ (con Δt passo di discretizzazione temporale del trasporto, cfr. 2.3.3) reagiscono istantaneamente con i soluti ed i minerali presenti nella maglia. Si è visto presentando la reazione che la dissoluzione della calcite avviene in maniera direttamente proporzionale alla quantità totale di HCl aggiunta alla soluzione. Ciò significa molto semplicemente che finché esiste della calcite nella prima maglia della colonna, tutto il "potere acido" della soluzione iniettata viene "consumato" in essa e non si propaga ulteriormente all'interno della colonna. Una volta consumata tutta la calcite, la maglia in esame diventa inerte e la soluzione iniettata, arrivando praticamente inalterata alla seconda, ricomincia l'attacco; e così via, fino alla dissoluzione completa di tutta la calcite presente nella colonna. Se si guarda allora al profilo della concentrazione di calcite lungo la colonna ad un istante fissato (figura 6.5), si conferma il fatto che per ogni istante di tempo una sola maglia alla volta è interessata dalla reazione di dissoluzione; prima di lei, non esiste più calcite, e dopo di lei, la calcite è intatta.

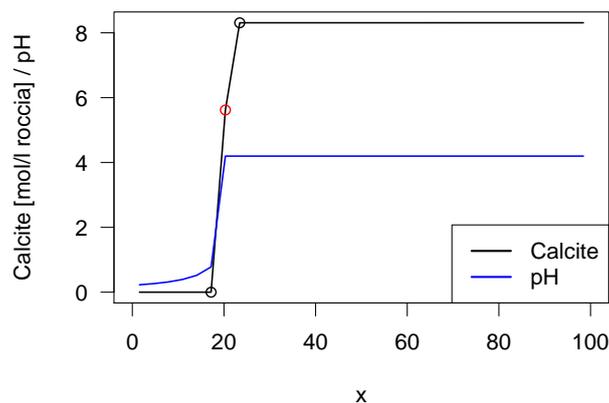


Figura 6.5: Profilo lungo la colonna di pH e concentrazione in calcite ad un istante fissato: una sola maglia (circoletto rosso) è interessata dalla reazione, che non passerà oltre finché la calcite in essa non sia completamente consumata. Il pH della colonna mostra un andamento simile: dopo l'abbassamento su tutta la colonna (da 8.4 a 4.2) conseguente all'inizio dell'iniezione, esso resta bloccato fino all'arrivo del fronte di reazione.

In realtà, l'effetto dell'iniezione acida si ripercuote anche nel resto della colonna, in quanto essa arriva comunque ad abbassarne il pH (a circa 4.2, da 8.4 iniziale); ma non in maniera apprezzabile. Tale alterazione riesce infatti a disciogliere in media solo lo 0.001% di calcite prima dell'arrivo del fronte di reazione, ovvero della soluzione fortemente acida, una quantità perfettamente trascurabile.

Ecco introdotto un concetto che rivestirà un'importanza notevole nel seguito di questa memoria: il *fronte di reazione*. Esso è il confine tra le zone del dominio alterate dalla reazione e quelle che ancora non lo sono. Nel caso di chimica all'equilibrio, la distinzione è dunque molto netta: il fronte è costituito, in ogni istante di tempo, da una sola maglia del dominio HYTEC, la

quale separa la zona completamente consumata dalla reazione e quella vergine; come vedremo, questa proprietà si manterrà anche nel caso bidimensionale.

Evoluzione del sistema

Si può finalmente considerare con ottima approssimazione che la quantità di calcite dissolta *nell'intera colonna* ad un dato istante dipenda solo dalla quantità di acido cloridrico iniettata, avendo escluso che si inneschino reazioni secondarie aventi come effetto la dissoluzione del minerale. Questa considerazione è estremamente importante: permette di istituire una *relazione lineare* tra la quantità di calcite disciolta e la quantità di acido iniettato. E poiché le simulazioni sono condotte a flusso imposto e costante nel tempo, ciò comporta la proporzionalità rispetto al tempo.

In figura 6.6 è raffigurato il grafico relativo alla quantità totale di calcite dissolta nella colonna (in percentuale rispetto all'iniziale) e le moli di HCl introdotte. Questo tipo di curve è un buon indicatore del comportamento complessivo del sistema e dell'efficienza dell'iniezione: esso individua tra l'altro il *tempo di arrivo* del fronte, inteso come il momento in cui la calcite dell'ultima maglia della colonna si è completamente consumata).

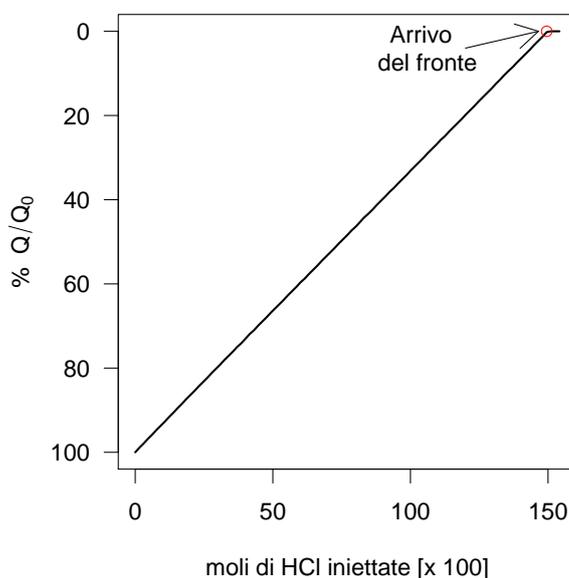


Figura 6.6: Quantità totale di calcite dissolta (percentuale rispetto alla quantità iniziale Q_0) in funzione della quantità di acido iniettato, che per le condizioni di flusso imposto è equivalente al tempo: per una colonna omogenea all'equilibrio, è una retta.

Data la linearità dell'evoluzione del sistema, la *posizione* del fronte di reazione è un'altra maniera di rappresentare la stessa informazione. In effetti il fronte si muove lungo la colonna con velocità costante; ma a causa della discretizzazione spaziale grossolana, il suo avanzamento è visibile solo in forma discreta, a gradini. Certamente, si può facilmente interpolare la sua posizione; ma questa operazione sarebbe un bel po' più complicata nel caso bidimensionale eterogeneo, e soprattutto perde molta della sua informatività allorchè il fronte stesso diventa difficile da definire, come nel caso di cinetiche lente (trattato nella sezione seguente). L'utilizzo della grandezza di figura 6.6, la quantità di minerale disciolta o - simmetricamente - ancora in posto, è calcolata direttamente da HYTEC e non ha bisogno di interpolazioni, se non nella determinazione esatta del momento in cui tutta la calcite viene dissolta. I risultati del calcolo sono infatti salvati con cadenza costante (o comunque arbitrariamente definita dall'utente) lungo

tutto il corso della simulazione; in generale, il momento esatto di arrivo del fronte si trova tra due *samples*² disponibili. Tuttavia, dato che la frequenza di salvataggi intermedi non interferisce con il tempo di calcolo, al contrario della discretizzazione spaziale, ma solo con la mole di dati da pre-trattare in fase di estrazione dei risultati, si usa normalmente una densità di samples tale da ridurre o eliminare qualsiasi problema di interpolazione.

Uso deterministico della relazione porosità/permeabilità

Nella colonna è presente un 30% in volume di calcite che verrà dissolta dall'iniezione di HCl. La porosità totale del mezzo - supposta sempre porosità efficace - passerà allora da 0.3 a 0.6. Come introdotto nel paragrafo 5.4.4, una relazione porosità/permeabilità³ viene utilizzata in maniera *deterministica* da HYTEC per far corrispondere ad una variazione di porosità una variazione di permeabilità.

Questa maniera di procedere sottintende una semplificazione che merita di essere approfondita. La variazione di porosità *non* è di per sé sufficiente a predire una variazione di permeabilità! Lo schizzo in figura 6.7 illustra intuitivamente come la dissoluzione (un discorso analogo si può fare per la precipitazione) possa avvenire in punti diversi dello spazio poroso, e generare o meno un cambiamento della permeabilità a seconda se intervengano in corrispondenza delle strozzature dello spazio poroso oppure delle camere più larghe.

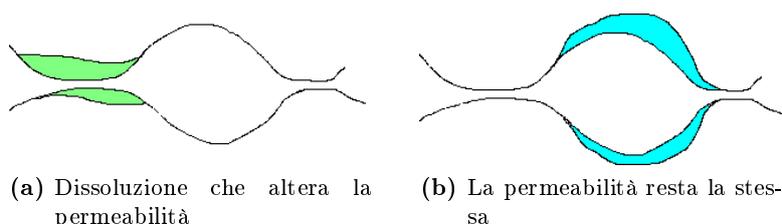


Figura 6.7: *Differenti effetti della dissoluzione sulla permeabilità*

Una tale conoscenza della struttura microscopica del mezzo poroso e della tendenza di dissoluzione/precipitazione ad avvenire nei punti “strategici” non è allo stato attuale disponibile. Certamente, un’informazione più precisa può essere ricavata da prove su campioni (con tutte le difficoltà che ne conseguono, soprattutto relativamente alla manipolazione dei campioni estratti); in questa direzione si muovono alcuni studi volti a determinare sperimentalmente tale relazione per un determinato tipo di roccia sottoposta a dissoluzione (Noiriel, 2005), facendo eventualmente uso anche di immagini NMR della struttura microscopica del mezzo prima e dopo l’attacco chimico.

Tuttavia, in assenza di dati sperimentali, si è costretti a riassumere l’informazione relativa alla variazione di permeabilità, necessaria al modello idrodinamico, in una relazione porosità/permeabilità che *si suppone valida alla scala del VER*, e che si suppone dunque rimanere valida anche dopo la dissoluzione dei minerali.

Essendo consci della semplificazione sottesa ad una tale operazione, si può introdurre la legge che viene utilizzata nelle esperienze numeriche con HYTEC. Si tratta, come accennato nella

²termine con cui si intende la *fotografia* delle grandezze calcolate da HYTEC ad un istante preciso, che costituiscono i risultati del calcolo

³A dire il vero, la relazione porosità/permeabilità non è che una tra le tante relazioni “macroscopiche” che si dovrebbero prendere in conto quando si cerchi di quantificare alla scala del VER (ovvero per il modello idrodinamico) la variazione della struttura microscopica del mezzo poroso. Bisognerebbe considerare anche la dispersività, la superficie specifica ...

sezione 5.4.4, della legge di Bretjinski, che la propose per le sabbie. Nella formulazione riportata da Marsily (1986), essa si esprime:

$$\omega = 0.117(K)^{\frac{1}{7}}$$

con la permeabilità espressa in metri/giorno. Volendo esprimere la K in m/s, la relazione diventa facilmente:

$$\omega = 0.593(K)^{\frac{1}{7}} \quad (6.3)$$

Se è lecito invertire questa regressione, si può scrivere:

$$K = 38.78 \omega^7 \quad (6.4)$$

La funzione introdotta in HYTEC per aggiornare in maniera deterministica la permeabilità ha allora la forma seguente:

$$\frac{K(x, t)}{K_0(x)} = \left(\frac{\omega(x, t)}{\omega_0(x)} \right)^7$$

dove il pedice 0 indica il valore iniziale e t il tempo. Quando la calcite viene completamente dissolta, la porosità passa dal 30 al 60 % mentre la permeabilità cresce di circa 2 ordini di grandezza (precisamente, di un fattore 2^7): passa da 0.001 a 0.128 m/s. Questo contrasto di permeabilità è tale da provocare dei marcati cammini preferenziali, ed è alla base della scelta dei valori iniziali di concentrazione di calcite e di porosità.

La scelta della legge di Bretjinsky rispetto alle alternative (la più utilizzata delle quali rimane la relazione di Kozeny-Carman) è arbitraria e giustificata dalla possibile applicazione dei metodi sviluppati nel corso della tesi ad un caso di studio nel quale l'acquifero era composto di sabbia. Non da ultimo, la semplice forma esponenziale della legge rende più agevole il suo utilizzo nelle simulazioni dei campi correlati àedi porosità e permeabilità, come mostrato nel paragrafo 6.4.2.

Carico idraulico e variazione di permeabilità

L'ultimo argomento "preliminare" da affrontare è relativo al carico idraulico. Con condizioni al contorno di tipo flusso imposto all'entrata della colonna e carico imposto (nullo) all'uscita, il carico all'ingresso evolverà nel tempo, diminuendo di un fattore pari all'aumento della permeabilità equivalente della colonna (figura 6.8).

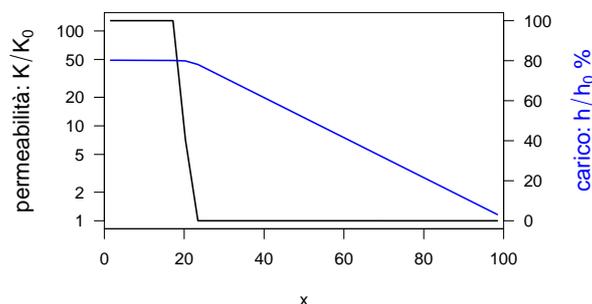


Figura 6.8: Profilo del carico nella colonna ad un istante fissato, in blu, rapportato al carico h_0 all'ingresso nell'istante iniziale. In rosso il carico iniziale, in grigio nel corso della simulazione.

In condizioni di flusso imposto, infatti, moltiplicare la trasmissività del permeametro per un fattore produce soltanto una riduzione del carico idraulico, o meglio del suo gradiente, mentre

velocità di Darcy e flussi totali di acqua (e dunque trasporto dei soluti) restano costanti, come è evidente dalla legge di Darcy:

$$\vec{U} = -K \mathbf{grad} h$$

dove il termine \vec{U} , che rappresenta la velocità di Darcy, è appunto quello imposto all'ingresso del permeametro, e, per un ovvio bilancio di massa, resta costante in ogni maglia della colonna; invece, la velocità dell'acqua nei pori diminuirà in ragione dell'aumento di porosità.

6.2.3 Chimica con cinetica di reazione

Profili della colonna al rallentare della cinetica

L'introduzione della dipendenza dal tempo della dissoluzione provoca nella colonna uno scostamento dal comportamento "lineare".

Si è già ampiamente discusso nel capitolo precedente di come HYTEC tratti la cinetica, di come essa debba essere considerata relativamente alla velocità del fluido e dei numeri adimensionali Pe e Da che permettono di parametrizzare questo rapporto. Quello che manca è di visualizzare il procedimento pratico per determinare quando si possa parlare di cinetica rapida o lenta, e di come questo influenzi l'evoluzione della colonna.

L'opzione cinetica viene introdotta in HYTEC con un comando del tipo:

```
kinetics {
  rate = -1e-10 molal/s
  y-term, species = Calcite
}
```

nel quale si definisce la costante cinetica k_h (pag. 73, che assume valori negativi in quanto riferita alla *dissoluzione* della calcite. Agendo sul valore del *rate*, nella fattispecie incrementandone il modulo (resta pur sempre una grandezza negativa) si rallenta la velocità di reazione.

Il numero di Damköhler sarà utilizzato da ora in poi per descrivere la velocità di reazione. Il numero di Péclet associato alla simulazione all'equilibrio sulla colonna omogenea era (e resta) 0.31; sono state testate diverse costanti cinetiche in modo da ottenere che Da variasse tra circa 200 (le cinetiche più rapide) e circa 0.2 (le più lente). In figura 6.9 sono riportati i profili della calcite lungo la colonna che si ottengono, ad un istante fissato, per alcuni di questi valori di Da , e dunque di cinetica.

Questa figura è molto istruttiva. In essa si distingue chiaramente il profilo all'equilibrio, in nero; per cinetiche molto rapide, le linee di colore verde corrispondenti a valori di Da di 187 e 93, i profili approssimano piuttosto bene quello "discontinuo" dell'equilibrio, cominciando tuttavia a staccarsene, soprattutto per il fatto che non è più solamente una la maglia della colonna nella quale sta avvenendo la dissoluzione, ma via via di più. In ogni caso, il passaggio tra la zona in cui la calcite è completamente dissolta e la zona intatta avviene nel giro di poche maglie. Per Da di circa 50, invece, il profilo sembra addirittura orizzontale - ma non nullo ! - per un buon tratto iniziale, formando uno "scalino". Questa struttura caratteristica è in realtà il risultato di una dinamica piuttosto complessa derivante dalla variazione, nella colonna, della velocità di dissoluzione della calcite (che, si ricordi, è determinata da un lato dalla costante cinetica, e dall'altra dallo scarto della soluzione rispetto all'equilibrio, ovvero dalle concentrazioni dei soluti in ogni istante di tempo). In poche parole, per costanti cinetiche sufficientemente lente, la colonna comincia a dissolvere calcite in maniera quasi uniforme; il profilo assomiglia molto ad una retta poco inclinata rispetto all'orizzontale, che si abbassa a velocità costante. Dopo un certo tempo però il termine scarto dall'equilibrio diventa più importante, determinando un'accelerazione delle reazioni che consumano la soluzione iniettata (e la calcite). Essa viene allora consumata

più rapidamente, a partire dalle maglie iniziali della colonna, provocando in esse un'accelerazione della dissoluzione, e arrestandola o comunque rallentandola nel resto della colonna. Il sistema si divide di nuovo più nettamente in due parti: nella prima continuano ad avvenire le reazioni, e lo "scalino" si abbassa in maniera quasi omogenea, mentre nella seconda non succede praticamente più nulla, almeno fino a quando la calcite nello "scalino" non viene consumata completamente. A partire da questo momento, allora, la soluzione d'attacco ricomincia ad arrivare inalterata nella parte di colonna che contiene ancora della calcite, e le reazioni in essa riprendono seguendo la medesima falsariga, ed un nuovo "scalino" si formerà più avanti nella colonna. Ipotizzando di vedere il filmato della dissoluzione della calcite, allora, si vedrebbe la reazione avanzare in maniera discontinua, ad ondate successive.

Al diminuire ulteriore di Da , infine, la lunghezza dello "scalino" aumenta, fino a diventare lungo quanto la colonna stessa. In questo caso, allora, la dissoluzione è completamente limitata dalla cinetica, in quanto la soluzione non ha il tempo di variare la propria composizione lungo la colonna; il cui profilo diventa a questo punto una retta praticamente orizzontale, e rimane tale per tutta la durata dell'esperienza.

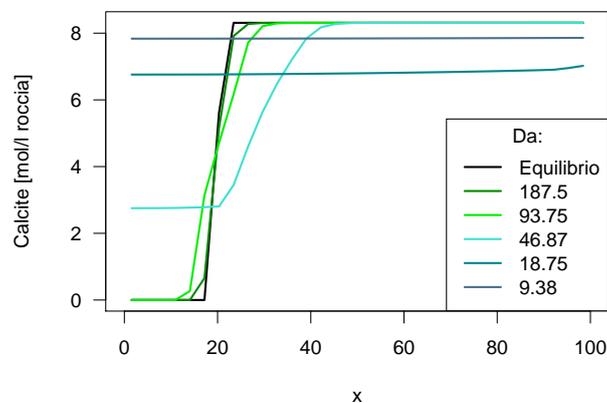


Figura 6.9: Profili di dissoluzione al variare della cinetica, dall'equilibrio (in nero) alle cinetiche più lente (blu scuro). Per grandi Da la reazione approssima il comportamento all'equilibrio istantaneo; al diminuire della velocità di reazione, la composizione della soluzione varia sempre meno tra ingresso ed uscita della colonna, fino ad arrivare ad una condizione in cui la dissoluzione avviene omogeneamente su tutto il profilo (retta orizzontale)

Le curve di figura 6.9 permettono di identificare i range di valori di Da , e per conseguenza di $Pe \cdot Da$, che discriminano il comportamento del sistema. Da notare che è sufficiente uno scarto di un ordine di grandezza sulla costante cinetica per cambiare completamente tale comportamento: di qui la necessità di valutare attentamente, nel caso di applicazione ad un sistema reale, la cinetica delle reazioni. Nondimeno, appaiono i valori soglia di $Da < 20$ per la dissoluzione omogenea su tutto il dominio e $Da > 80$ per il comportamento che approssima l'equilibrio (che resta, naturalmente, la "cinetica" più rapida possibile).

Effetto pratico della cinetica: perdita di linearità tra iniezione e dissoluzione

In condizioni di cinetica lenta perdono di importanza i concetti di fronte di reazione ed il relativo tempo di arrivo, mentre si assiste ad un fatto nuovo che è importante quantificare: una parte dell'acido iniettato nella colonna la oltrepassa senza avere il tempo di reagire. Ciò può avvenire fin dall'inizio della simulazione, per le cinetiche più lente, oppure solo avvicinandosene alla fine, per le cinetiche un po' più rapide, quando lo pseudo-fronte è arrivato in prossimità dell'estremità della colonna. Ad ogni modo, in maniera generale, si può affermare che la cinetica produce un

distacco dal comportamento “lineare” mostrato dalla colonna all’equilibrio. La maniera migliore di evidenziarlo è di sovrapporre i grafici della quantità totale di calcite restante in funzione dell’iniezione di acido.

In effetti, per una colonna, lo scostamento dal caso all’equilibrio è appena visibile per le cinetiche più rapide; diventa netto solo per le cinetiche lente e molto lente. In figura 6.10 sono perciò comparati i grafici della quantità totale di calcite restante con chimica all’equilibrio e con le cinetiche caratterizzate da Da di 18.8 e 9.4.

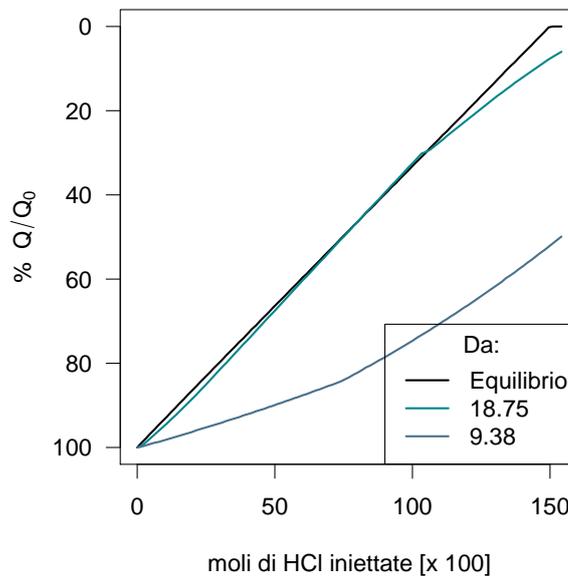


Figura 6.10: Quantità totale di calcite restante nel caso di equilibrio e cinetica molto lenta (Da piccoli). Perdita della proporzionalità tra acido iniettato e calcite dissolta.

Ricapitolando

È stata introdotta e discussa la reazione di dissoluzione. Uno studio preliminare su colonna omogenea ha permesso di comprendere il comportamento di un sistema inizialmente omogeneo in caso di chimica all’equilibrio e poi con cinetica, nonché di familiarizzare con alcuni grafici che ricorreranno nel seguito.

Possiamo a questo punto passare al dominio bidimensionale, presentando dapprima il caso omogeneo, per poi introdurre la variabilità spaziale.

6.3 Passaggio a 2D

6.3.1 Grid, condizioni al contorno e altre scelte

La discretizzazione spaziale scelta per le esperienze su dominio bidimensionale è simile a quella della famiglia *regolare* già vista nella prima parte di questa tesi (capitolo 4). Le condizioni al contorno sono le stesse (flusso imposto dal limite inferiore, flusso nullo sulle pareti laterali); l'unica differenza è la semplificazione delle zone aggiunte per controllare le condizioni al contorno, che vedono ora una sola fila di maglie al di fuori del quadrato che costituisce il dominio vero e proprio, in quanto non si ha bisogno, in questo frangente, di confrontare diverse densità di discretizzazione. Tale densità è così fissata a 32×32 (figura 6.11).

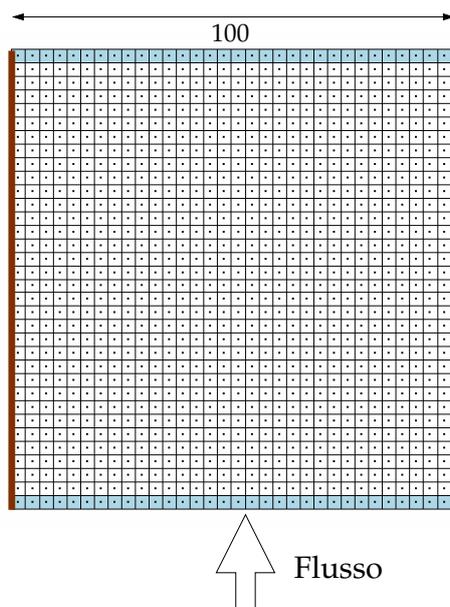


Figura 6.11: Griglia 32×32 utilizzata in HYTEC per le simulazioni a due dimensioni; la configurazione è quella delle prove di trasporto non reattivo: flusso imposto dal limite inferiore, flusso nullo sulle pareti “verticali”. Le zone alle estremità per controllare le condizioni al contorno non sono più necessarie.

Una discretizzazione spaziale di questo tipo è sufficientemente fine per rendere trascurabili gli effetti del cambiamento di scala della trasmittività, soprattutto dal momento che essa sarà, nel seguito, sempre e solo l'**inter-blocco**. Purtroppo, un dominio più esteso o una discretizzazione più fine avrebbero reso troppo lunghi i tempi di calcolo; questa dimensione è sembrata un buon compromesso, visto il numero non piccolo di simulazioni previste.

6.3.2 Il caso omogeneo

Il primo esempio di simulazione a due dimensioni che si mostra è quello relativo al mezzo inizialmente omogeneo, con chimica all'equilibrio (figura 6.12), e poi con cinetica.

Un tale mezzo non si discosta di molto da una colonna: anzi, si comporta proprio alla stessa maniera. Con chimica all'equilibrio, il fronte avanza a velocità costante, con perfetta proporzionalità tra la quantità di HCl iniettata (e dunque il tempo) e la quantità di calcite dissolta. Una sola “fila” di maglie partecipa alla reazione: il permeametro è in tutto e per tutto equivalente ad una colonna.

Il comportamento con cinetica mostra le stesse analogie; quello che era valido sulla colonna, lo resta sulla sezione del permeametro (figura 6.13). Al rallentare della velocità di reazione, il fronte

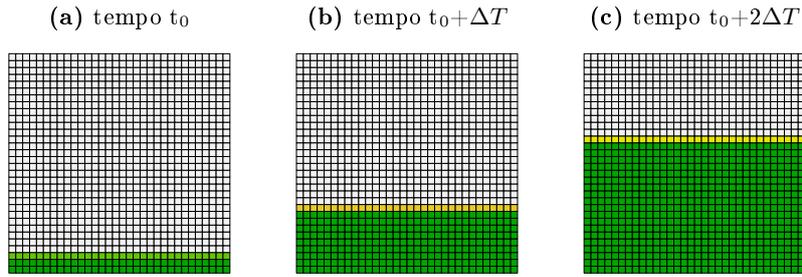


Figura 6.12: Evoluzione della concentrazione in calcite lungo l'avanzamento della simulazione, per mezzi inizialmente omogenei. Con chimica all'equilibrio, il dominio bidimensionale si comporta esattamente come una colonna.

di dissoluzione dapprima si “allunga”, nel senso dell’iniezione, sempre separando nettamente la parte completamente consumata da quella intatta; in seguito appare una struttura a “scalino”, con profilo disomogeneo lungo il permeametro; infine, per lenta cinetica, la dissoluzione resta omogenea in tutto il dominio.

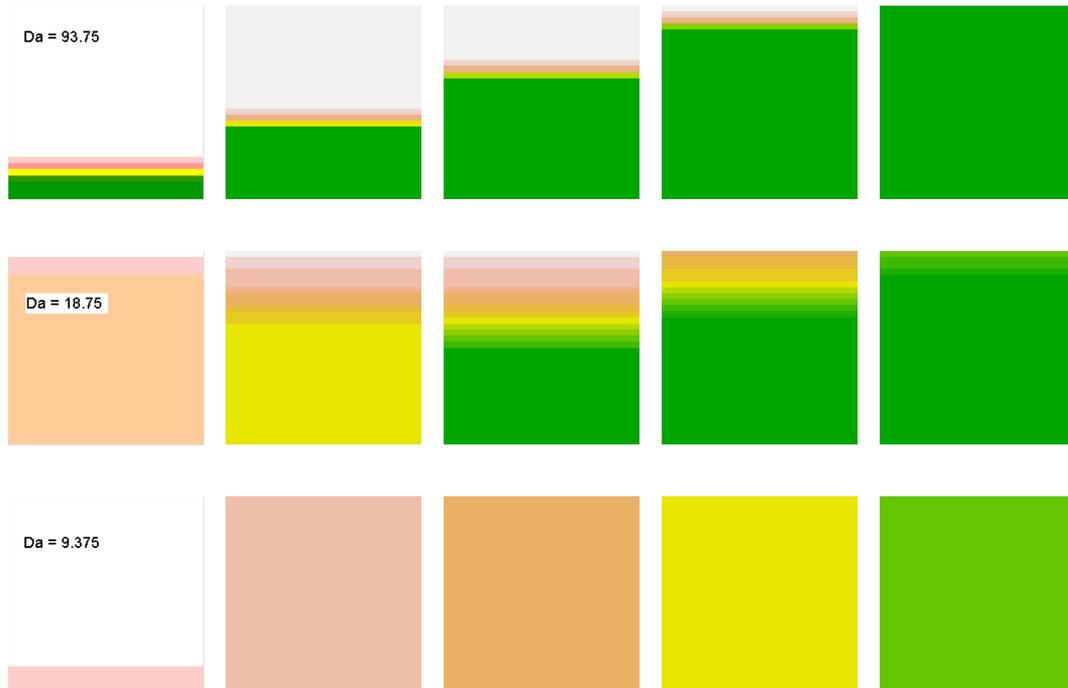


Figura 6.13: Mezzo omogeneo, influenza della cinetica sui cammini di dissoluzione. Prima riga: $Da = 93$, fronte su diverse zone; seconda riga: $Da = 18$, evoluzione a scalini; terza riga: $Da = 9$, dissoluzione omogenea su tutto il permeametro

Per brevità non si riportano le curve relative alla quantità di calcite in posto in funzione dell’acido iniettato; esse non aggiungono nulla rispetto alle medesime curve per la colonna: sono praticamente sovrapponibili con quelle di figura 6.10.

Nel paragrafo seguente viene introdotto il modello scelto per simulare porosità, permeabilità e concentrazioni variabili spazialmente.

6.4 Descrizione della variabilità spaziale e simulazione

6.4.1 Il modello di correionalizzazione intrinseca

Nel capitolo 4 è stata già presentata e discussa la metodologia per simulare la permeabilità, che si riassume in una simulazione gaussiana a piccola scala, su una griglia fine e regolare, seguita da una trasformazione lognormale e infine dal cambiamento di scala. Il medesimo procedimento si applica quando si vogliono simulare più variabili contemporaneamente: a partire da simulazioni indipendenti si ottengono delle gaussiane correlate che possono poi essere trasformate mediante una semplice anamorfose per ottenere le distribuzioni cercate delle variabili. Il cambiamento di scala della permeabilità può essere condotto con una tecnica rapida senza incorrere in errori apprezzabili; per quanto riguarda le altre grandezze da simulare, ovvero porosità e concentrazioni minerali, esse sono additive: il cambiamento di scala consiste nella semplice media aritmetica.

Per illustrare con semplicità la metodologia, si prenderanno in esame, in un primo momento, solamente porosità e permeabilità. Si consideri una relazione tra variabili aleatorie gaussiane ridotte della forma seguente:

$$Y_k = \rho Y_\omega + \sqrt{1 - \rho^2} \cdot R \quad (6.5)$$

dove $\rho = \frac{\text{cov}(Y_k, Y_\omega)}{\sigma_k \cdot \sigma_\omega}$ è il coefficiente di correlazione tra Y_k e Y_ω ; come anticipato dalla notazione stessa, Y_k e Y_ω sono le gaussiane corrispondenti appunto alla permeabilità e porosità, mentre R è un'altra variabile aleatoria 'ausiliaria', indipendente dalla Y_ω .

Scegliendo per R lo stesso variogramma $\gamma_\omega(h)$ di Y_ω si ottiene facilmente, per il variogramma diretto:

$$\gamma_k(h) = \gamma_\omega(h)$$

e, per il variogramma incrociato:

$$\begin{aligned} \gamma_{K\omega}(h) &= \frac{1}{2} \text{E} [(Y_k(x+h) - Y_k(x)) (Y_\omega(x+h) - Y_\omega(x))] \\ &= \rho \cdot \gamma_\omega(h) \end{aligned}$$

Un tale modello di correionalizzazione prende il nome di *intrinseco*: tutte le strutture di correlazione spaziale, dirette ed incrociate, sono multipli di un unico modello di base. Fissato il modello di variogramma, gli unici gradi di libertà di un tale modello di correionalizzazione sono la portata ed il coefficiente di correlazione.

6.4.2 Uso stocastico della relazione porosità/permeabilità

A partire dalle realizzazioni di Funzioni Aleatorie gaussiane, esse si trasformano in lognormali mediante una generica trasformazione lognormale \mathcal{T} . La stessa trasformazione sarà applicata alla Y_ω ed alla Y_k per ottenere la coppia di variabili lognormali correlate:

$$Z_k = \mathcal{T}(Y_k) \quad \text{e} \quad Z_\omega = \mathcal{T}(Y_\omega)$$

Come ultimo passaggio, a queste trasformate lognormali viene applicata la legge empirica di correlazione tra K e ω . Definita \mathcal{F} relazione tra ω e K tale che:

$$K = \mathcal{F}(\omega)$$

la variabile lognormale Z_k verrà trasformata in permeabilità K mediante \mathcal{F} . Riassumendo:

$$\begin{array}{lclclcl} Y_\omega = \mathcal{N}(0, 1, \gamma); & \longrightarrow & Z_\omega = \mathcal{T}(Y_\omega); & \longrightarrow & \omega = Z_\omega \\ X = \mathcal{N}(0, 1, \gamma); & Y_k = \rho Y_\omega + \sqrt{1 - \rho^2} X; & Z_k = \mathcal{T}(Y_k); & \longrightarrow & K = \mathcal{F}(Z_k) \end{array}$$

Si è già avuto modo di discutere della relazione empirica di Bretjinski (6.2.2); si sa oramai che essa è supposta valida ad ogni istante della simulazione, tanto che viene utilizzata in maniera deterministica per aggiornare la permeabilità in funzione delle variazioni di porosità. In questa sezione si vedrà come sia possibile utilizzarla anche per simulare campi di porosità e permeabilità spazialmente variabili e correlati.

In figura 6.14 è riportato il grafico della legge. L'idea è di utilizzare la legge dopo la trasformazione lognormale, ovvero applicarla alla Z_k per ottenere un valore di trasmissività in correlazione con quello della ω . In pratica però, è essa stessa una trasformazione lognormale, il che si rivela molto utile, rendendo possibile integrarla direttamente nel procedimento.

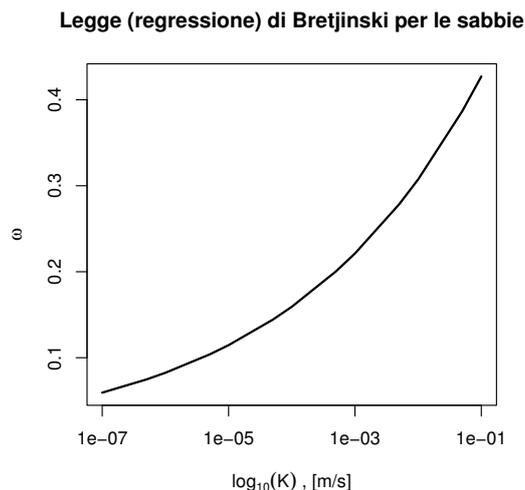


Figura 6.14: Grafico della legge di Bretjinski: regressione tra permeabilità K e porosità ω

Infatti, definite le gaussiane Y_ω e $Y_k = \rho Y_\omega + \sqrt{1 - \rho^2} R$ con $Y_\omega, X = N(0, 1)$, e scelta una trasformazione lognormale a media geometrica costante $(m_\omega, \sigma_\omega)$, si avrà:

$$Z_\omega = e^{m_\omega + \sigma_\omega Y_\omega} \quad \Rightarrow \quad \omega = Z_\omega$$

da una parte e:

$$\begin{aligned} Z_k = e^{m_\omega + \sigma_\omega Y_k} \quad \Rightarrow \quad K &= \mathcal{F}(Z_k) \\ &= 38.78 (\exp(m_\omega + \sigma_\omega Y_k))^7 \\ &= 38.78 \exp(7m_\omega + 7\sigma_\omega Y_k) \\ &= 38.78 \exp(m_k + \sigma_k Y_k) \end{aligned}$$

dall'altra. Questo significa in pratica che la correlazione di Bretjinski può essere presa in conto direttamente nella trasformazione lognormale, semplicemente definendo i parametri m_k e σ_k della trasformazione per K , più un coefficiente moltiplicativo. Inoltre questo fatto dà modo di calcolare facilmente i valori teorici di varianza e covarianza di ω e K .

In generale infatti se (cfr. (6.5)):

$$K = A \cdot e^{m_k + \sigma_k (\rho Y + \sqrt{1 - \rho^2} X)}$$

la varianza $\sigma_K^2 = E[K^2] - (E[K])^2$ sarà:

$$\sigma_k^2 = A^2 \cdot e^{2m_k + \sigma_k^2} \left(e^{\sigma_k^2} - 1 \right) \quad (6.6)$$

che non dipende dal ρ scelto per la Y_k ; mentre la covarianza $\sigma_{k\omega} = E[K\omega] - E[K] \cdot E[\omega]$ avrà la forma:

$$\sigma_{k\omega} = Ae^{m_k+m_\omega+\frac{1}{2}(\sigma_\omega^2+\sigma_k^2)}(e^{\rho\sigma_\omega\sigma_k} - 1) \quad (6.7)$$

che invece dipende da ρ .

Data la simmetria delle relazioni (6.6) e (6.7), si sarebbe potuto definire la (6.5) nel senso opposto:

$$Y_\omega = \rho Y_k + \sqrt{1 - \rho^2} R \quad (6.8)$$

Questa formulazione permette di conservare il senso originale della legge di Bretjinski, il che ha il vantaggio di essere più corretto dal punto di vista teorico, poiché non si inverte una regressione; al contrario, nel calcolo HYTEC a porosità variabile la legge viene sempre interpretata nel senso indicato dalla (6.5), poiché è il $\Delta\omega$ a generare la variazione di K .

Ad ogni modo, se si sceglie una rappresentazione del tipo (6.8), tutte le formule sopra esposte restano valide. In questo caso, si fissa un modello di variogramma comune alle due variabili, si fissa una trasformazione lognormale per la K e se ne ricava la trasformazione per la ω , avendo opportunamente agito sul coefficiente A .

6.4.3 *Fitting* della legge di Bretjinski

La permeabilità in HYTEC viene aggiornata⁴ utilizzando la legge:

$$K(t) = K_0 \left(\frac{\omega(t)}{\omega_0} \right)^7$$

dove non compare il coefficiente A della correlazione tra K e ω ; questo fatto è utile per creare dei campi di trasmissività e di porosità correlati, ma con media negli intorni voluti.

I valori di riferimento per le medie, che sono sempre stati utilizzati nel seguito, sono infatti a sinistra nella tabella seguente, mentre a destra sono riportati i rispettivi valori calcolati applicando la legge di Bretjinski o la sua inversa:

$\bar{\omega}$:	0.30	$\xleftrightarrow{\text{Bretjinski}}$	K_B :	0.00848 m/s
\bar{K} :	0.001 m/s		ω_B :	0.22122

Dunque la legge di Bretjinski nella sua formulazione originale esclude di poter avere due distribuzioni con le medie desiderate. D'altronde è possibile agire sul coefficiente moltiplicativo A per le trasformazioni (6.5) oppure (6.8) in modo da ottenere distribuzioni con le medie volute.

Più in dettaglio, si supponga di imporre la distribuzione di K (m_k, σ_k) tali che $\mu_g(K) = 0.001$ oppure, il che è *quasi* equivalente, $\bar{K} = 0.001$. Si deve determinare il coefficiente A tale che:

$$\bar{\omega} = A e^{m_\omega + \frac{\sigma_\omega^2}{2}} = 0.3$$

da cui segue piuttosto semplicemente:

$$A = \bar{\omega} e^{-m_\omega - \frac{\sigma_\omega^2}{2}}$$

⁴si ricorda che, per le proprietà dei poligoni di Voronoï, è possibile calcolare la porosità interblocco direttamente come media aritmetica delle porosità delle maglie adiacenti; è a tale valore inter-blocco di porosità che viene aggiornata la permeabilità

6.5 Modelli per le concentrazioni minerali

6.5.1 Simbologia

Per prima cosa un chiarimento: in questa sezione si parlerà **solo** di concentrazioni minerali espresse in frazione di volume dell'*unità di roccia* per uniformare l'unità di volume a quella della porosità, e non ad una delle espressioni normali della concentrazione.

Si supponga che una unità di volume roccia sia composta dalla somma delle frazioni volumiche di inerte, calcite e porosità (schema di figura 6.15):

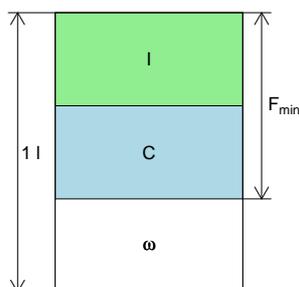


Figura 6.15: Simulazioni a concentrazione di calcite variabile: spiegazione dei simboli.

Evidentemente si ha: $C + I + \omega = 1$.

Per *volume minerale*, indicato con F_{min} in quanto *frazione* riferita all'unità di volume, si intenderà la somma delle frazioni volumiche di inerte e di calcite: $F_{min} = C + I = 1 - \omega$.

Se si intende ora R come la *frazione minerale* di Calcite, ovvero la frazione di volume di calcite rispetto al volume di solido, si può scrivere:

$$R = \frac{C}{C + I} \Rightarrow \begin{aligned} C &= R \cdot F_{min} \\ &= R \cdot (1 - \omega) \end{aligned}$$

R sarà dunque espresso in *litri di calcite/litri di solido*. La composizione della roccia può allora essere scritta in questa forma:

$$\omega + \underbrace{R(1 - \omega)}_C + \underbrace{(1 - R)(1 - \omega)}_I = 1 \quad (6.9)$$

6.5.2 Concentrazioni minerali costanti

Per poter confrontare l'effetto della variabilità spaziale dei mezzi porosi è necessario che la somma totale delle moli di calcite presenti all'interno del mezzo poroso (indicate con n_c) sia costante in tutte le simulazioni. Dunque simulare delle concentrazioni minerali spazialmente variabili significa in pratica *distribuire* le stesse moli n_c di calcite all'interno del mezzo poroso, in una maniera il più possibile consistente *fisicamente*.

Lo schemino di figura 6.16a aiuta a visualizzare il significato dell'ipotesi di concentrazione (*per litro di roccia*) costante. Dalla (6.9) si vede bene che, a concentrazione C costante, è il volume di inerte a *dover* variare a causa della porosità variabile; R è variabile, ma calcolato in maniera deterministica proprio affinché C risulti costante. Di fatto R non compare mai nei calcoli delle concentrazioni.

Esistono a questo punto diverse diverse possibilità per generare delle concentrazioni spazialmente variabili:

- imporre una chiusura della forma: $C + \omega = \text{costante}$ (figura 6.16b);

In questo caso la frazione di inerte I sarebbe costante nel mezzo poroso, e la concentrazione di calcite sarebbe perfettamente anticorrelata alla porosità (relazione deterministica: $\rho = -1$). Fisicamente potrebbe corrispondere ad un mezzo poroso inizialmente quasi-omogeneo sul quale è intervenuto un processo parziale di deposizione di cemento, ovvero della calcite.

- imporre il rapporto R costante (figura 6.16c). Questa è la maniera più semplice di introdurre una variabilità spaziale: mantenendo ω variabile, si ottiene che tutte e tre le frazioni volumiche I , C e ω siano variabili; poiché però il rapporto tra I e C resta costante, il sistema è ad *un grado di libertà* (determinato dalla sola variabilità spaziale della porosità).

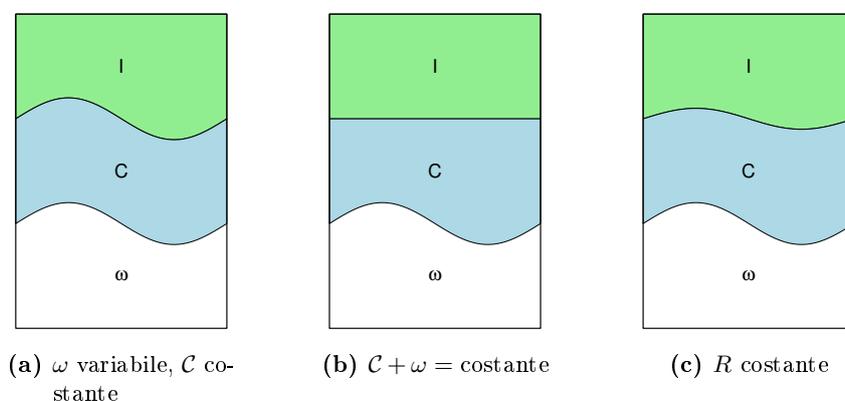


Figura 6.16: Rappresentazione di concentrazione minerale omogenea e due possibili esempi di simulazione di C spazialmente variabile

La via scelta è una terza: quella di simulare direttamente C variabile spazialmente, e correlata alla porosità.

Per analogia con la simulazione di ω e K , si è scelto di simulare le concentrazioni di minerale a partire da una funzione gaussiana Y_ω : $\omega = \phi(Y_\omega)$, e ϕ è una trasformazione lognormale dove m, σ ed un coefficiente moltiplicativo sono calcolati servendosi della legge di Bretjinsky a partire da media e varianza lognormali della permeabilità che si vuole ottenere. La concentrazione C è esprimibile in funzione della porosità:

$$\begin{aligned} C &= R \cdot (1 - \omega) \\ &= \psi(Y_C) \end{aligned}$$

dove $\psi(X)$ indica una funzione di passaggio da una Variabile Aleatoria gaussiana Y_C a C .

Proprio come per la simulazione permeabilità/porosità, si può usare un *modello di correzione intrinseca*:

$$X = \rho Y_\omega + \sqrt{1 - \rho^2} T$$

dove Y e T sono variabili normali indipendenti che ammettono lo stesso variogramma $\gamma(h)$. Così costruito, il modello bivariato è interamente determinato da $\gamma(h)$ e da ρ .

Si chiami \mathbb{I} l'immagine della funzione di passaggio ψ :

$$\psi : \mathbb{R} \times \mathbb{R} \mapsto \mathbb{I}$$

le condizioni da rispettare sono allora:

$$\begin{cases} \mathcal{C} + \omega \leq 1 \\ \mathbb{I} \subset [0, 1] \\ \sum_{i \in \Omega} \mathcal{C}_i = n_c * v_{mol} \end{cases}$$

dove n_C indica il numero totali di moli di calcite contenute nel dominio. Benché nulla, a priori, obblighi a considerare \mathcal{C} come lognormale, si è preferito mantenere una certa omogeneità con la procedura adottata per ω e trasmissività, e dunque nei test la ψ sarà una trasformazione lognormale. Tale trasformazione andrà dunque scelta opportunamente in modo da rispettare la seconda condizione, eventualmente calibrando numericamente a posteriori la R , ovvero *traslando* \mathbb{I} . La maniera più semplice consiste nel definire una trasformazione lognormale *a media costante* M_C scegliendo una σ_C un po' più piccola della σ_ω :

$$\begin{aligned} \psi &= \mathcal{T}^a(Y) \\ &= M_C e^{\sigma_C \cdot X - \frac{\sigma_C^2}{2}} \quad \text{con } \sigma_C = A\sigma_\omega, \quad 0 < A < 1 \end{aligned} \quad (6.10)$$

Porosità primaria e permeabilità sono direttamente legate alla dimensione media dei grani [rif.bibHartkamp, Bakker et al (1994)], in uno studio concernente un giacimento di petrolio di origine fluviale) e inversamente proporzionali alla presenza di matrice rocciosa e cemento. È possibile allora ipotizzare che una sabbia si sia depositata con un'eterogeneità longitudinale dovuta essenzialmente alla granulometria eterogenea. Successivamente, il compattamento della sabbia e la formazione (anch'essa spazialmente eterogenea) di cemento, hanno causato una colmatazione degli spazi porosi e dunque una perdita di permeabilità, che risulta così inversamente proporzionale alla quantità stessa di cemento. Da queste considerazioni emerge il fatto che sia fisicamente significativo considerare una correlazione negativa tra \mathcal{C} e ω . In figura 6.5.2 si possono comunque visualizzare diverse ipotesi sulla correlazione.

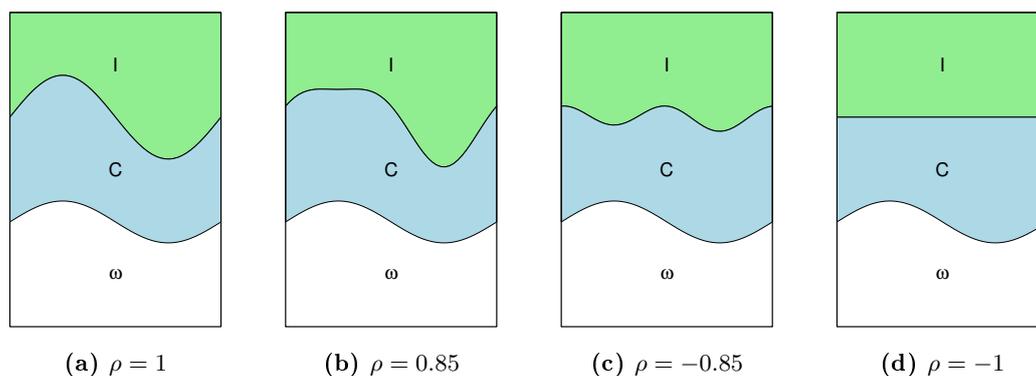


Figura 6.17: \mathcal{C} variabile con correlazione ρ tra la gaussiana di \mathcal{C} e di ω

Questo metodo di simulazione è condotto sulle gaussiane a griglia fine: sarà dunque necessario per \mathcal{C} un passaggio di scala analogo a quello per la porosità, ovvero con la semplice media aritmetica.

Ricapitolazione

Guardando al complesso del modello (K, ω, C) , esso sarà allora determinato da:

1. un modello di variogramma $\gamma(h)$;
2. due coefficienti di correlazione, $\rho_{K\omega}$ e $\rho_{C\omega}$;
3. le medie di ω , K e la quantità totale di moli di calcite n_C , che per una tessellazione regolare è equivalente a fissare la media aritmetica M_C della C ;
4. la varianza $\sigma_{\log K}$, che determina tramite la legge di Bretjinski la varianza $\sigma_{\log \omega}$; e il coefficiente di proporzionalità A tra σ_ω e σ_C .

6.6 Le osservabili

6.6.1 I problemi di rappresentazione delle simulazioni HYTEC

Si hanno a questo punto in mano tutti gli strumenti per introdurre porosità e permeabilità spazialmente variabili in HYTEC; la parte conclusiva di questo capitolo si propone allora di ragionare sulla scelta delle grandezze che permettano di confrontare i risultati di diverse simulazioni. Indicheremo queste grandezze, mutuando un termine dalla fisica, con il nome di *osservabili*.

Una tale scelta non è banale. Essa dipende innanzitutto dal particolare problema “ingegneristico” che il modello si propone di risolvere: ad esempio l’efficienza dell’iniezione, intesa come la quantità di acido che bisogna immettere nel permeametro per dissolverne la calcite, sarà influenzata dalla formazione di canali o cammini preferenziali; tali cammini possono allora lasciare intatte alcune zone del mezzo, oppure arrivare presto all’estremità del permeametro e lasciar così passare una determinata quantità di soluzione acida senza che essa abbia reagito con il mezzo.

Un esempio di simulazione a permeabilità variabile

La maniera più semplice per affrontare il problema è quella di mostrare la differenza tra una simulazione di trasporto reattivo con mezzo inizialmente omogeneo e con mezzo inizialmente variabile (figura 6.18). In condizioni di chimica all’equilibrio e concentrazione di calcite costante, anche in un mezzo a permeabilità e porosità inizialmente variabili la quantità totale di calcite dissolta dipende linearmente dalla quantità di acido iniettata. Il fronte di reazione è sempre molto netto, ed una maglia della discretizzazione nella quale sia cominciata la dissoluzione cattura l’acido fino al momento in cui tutta la calcite non sia completamente dissolta (a meno, in effetti, di differenze trascurabili). Quello che cambia rispetto al caso omogeneo è la *forma* del fronte di reazione, che nel caso variabile sarà una curva che si propaga in maniera disomogenea nel permeametro secondo le linee di corrente determinate essenzialmente dalla permeabilità variabile.

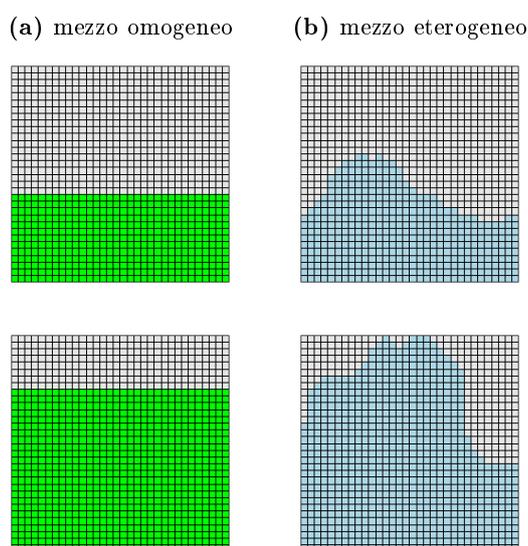


Figura 6.18: Evoluzione differenziale della dissoluzione della calcite in un mezzo omogeneo ed in uno inizialmente variabile. La quantità di calcite dissolta resta la stessa (in pratica, l’area colorata) almeno fino all’arrivo del fronte all’estremità del permeametro.

Il fatto che il fronte si propaghi in maniera più o meno digitata, formando canali più o meno accentuati, è funzione diretta della variabilità spaziale del mezzo, ovvero della portata e della varianza delle simulazioni, e delle condizioni idrodinamiche. Così, il momento in cui il fronte arriverà all'estremità del permeametro (il *tempo di arrivo del fronte*) dipende strettamente dalla forma delle digitazioni: lingue lunghe e strette "arrivano" prima di un fronte ad ampio raggio di curvatura.

In effetti, il tempo di arrivo del fronte è una grandezza determinante, in quanto è proprio in quel momento che si crea un cammino preferenziale -dovuto al forte aumento di permeabilità generato dalla dissoluzione- che tende a richiamare e ad incanalare il flusso verso l'uscita (figura 6.19), e con esso l'acido iniettato, con evidente perdita di efficienza dell'iniezione. Questo fatto ha una duplice valenza: da una parte la forma digitata del fronte ad un istante arbitrario può dare un'indicazione visuale circa l'evoluzione del sistema, dall'altra è necessario un criterio un po' più *ingegneristico* che traduca in termini pratici l'evoluzione differenziale dei sistemi. Per il primo punto si è allora elaborata una semplice tecnica, fondata su operatori presi in prestito dalla morfologia matematica, per definire la tendenza del fronte ad assumere la forma digitata, distinguendo cammini stretti ed allungati da lingue più larghe ed arrotondate; per quanto riguarda il secondo, invece, si mostrerà che il grafico della quantità di calcite restante in posto in funzione del tempo o della quantità di acido iniettata è sufficiente; esso sarà comunque approfondito nel paragrafo seguente.

Certamente, le cose si complicano quando non sia più definito il fronte di reazione, ovvero in condizioni di cinetica lenta. In questo caso, solo il criterio "complessivo" fornito dalla quantità di minerale ancora in posto è rappresentativo, come si vedrà nel paragrafo 7.4.

Un'ultima nota. Il problema della definizione "geometrica" dell'evoluzione del mezzo poroso sottoposto a dissoluzione dipende in maniera diretta dalla discretizzazione spaziale scelta. I metodi presentati in questo lavoro sono sembrati i più adatti nel caso specifico della discretizzazione spaziale 32×32 studiata: altri metodi -soprattutto la definizione di dimensioni frattali, o della *rugosità* del fronte- sono disponibili nel caso di discretizzazioni più fini.

I variogrammi sperimentali non sono lo strumento adatto a misurare la forma del fronte, ed in generale quello che accade in sistemi semplificati come quelli considerati in questo frangente. In effetti, per come si è posto il problema, vige una relazione deterministica tra porosità e permeabilità prima e dopo la reazione, che è interamente determinata dal volume di minerale che si discioglie: i variogrammi diretti ed incrociati delle variabili evolvono di conseguenza, ed esiste un'analogia trasformazione deterministica tra i variogrammi iniziale e finale. Tutti gli stadi intermedi dipendono solo dalla posizione del fronte: anche se si considera la cinetica, con il fronte di reazione non più localizzato su una sola maglia alla volta, ma di estensione variabile (dipendente a sua volta da Da), il variogramma non riesce a sintetizzare quello che succede nel sistema.

Diverso sarebbe nel caso di reazioni chimiche complesse, con molti minerali presenti e diverse reazioni che intervengono a seconda delle loro proporzioni e della quantità di reagenti che arrivano.

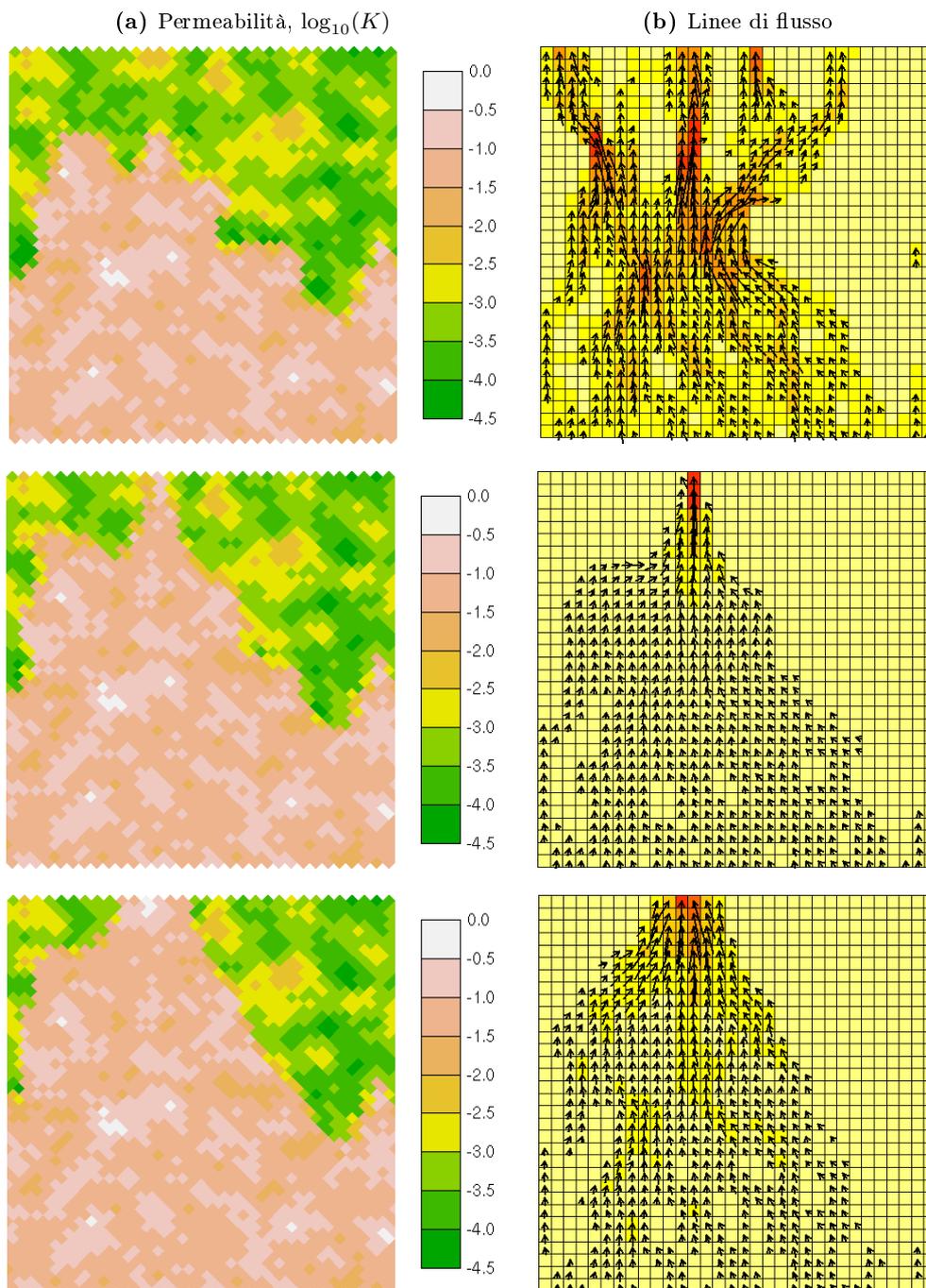


Figura 6.19: Simulazione con porosità e permeabilità variabili: evoluzione della permeabilità inter-blocco (colonna di sinistra) e corrispondente cambio nell campo di velocità (a destra). Al-l'arrivo del fronte, ovvero della zona ad alta permeabilità, si crea un "corridoio" che, captando il flusso ed incanalandolo, porta l'acido iniettato a uscire dal permeametro senza reagire con il mezzo. Nei grafici delle linee di corrente sono riportati i vettori delle sole maglie in cui il modulo della velocità supera il 50 percentile

6.6.2 La quantità di minerale restante

Questo tipo di grafico è già stato introdotto; si sa che nel caso di colonna o di mezzo bidimensionale inizialmente omogeneo, con chimica all'equilibrio, esso esprime la proporzionalità tra la quantità di acido iniettata (e dunque il tempo, nelle condizioni al contorno scelte per le esperienze numeriche) e la quantità di calcite disciolta. Nel caso di cinetica poi, il grafico mostra di quanto il sistema si discosti dal caso all'equilibrio, fornendo ancora un criterio valido per confrontare l'evoluzione differenziale dei sistemi. La figura 6.20 illustra l'effetto della variabilità spaziale su una tale curva rispetto al caso omogeneo. In effetti, anche il sistema variabile (tratto in nero nella figura) si comporta in maniera perfettamente lineare all'inizio: la dissoluzione avviene disomogeneamente nello spazio, ma la quantità totale dipende solo dalla quantità di acido introdotta nel permeametro. In seguito, quando il fronte arriva all'estremità del permeametro, una quantità di acido comincia ad attraversare il mezzo senza reagire, determinando così il distacco della curva dal riferimento del caso omogeneo, in rosso. Due sono le grandezze che si possono stimare dal comportamento della curva in corrispondenza del punto di distacco: innanzitutto *quando* tale distacco arriva, misura indiretta della tendenza a formare canali o digitazioni pronunciate (ovvero dell'*instabilità* del sistema); in secondo luogo il cambio di pendenza della curva, che misura quanto acido si perde nel cortocircuito, il che dipende sia dalla larghezza del fronte al momento dell'arrivo, sia dalla sua capacità ad incanalare effettivamente il flusso.

In seguito, se la curva non si inclina troppo verso l'orizzontale, anche il sistema variabile arriva alla completa dissoluzione della calcite. Il punto di arrivo è così un'indicazione di quanto il sistema sia in grado di continuare a disciogliere la calcite anche in presenza di cammini preferenziali: si vedranno nel seguito dei casi in cui, una volta che il fronte ha attraversato il permeametro, la dissoluzione in esso venga di fatto completamente arrestata.

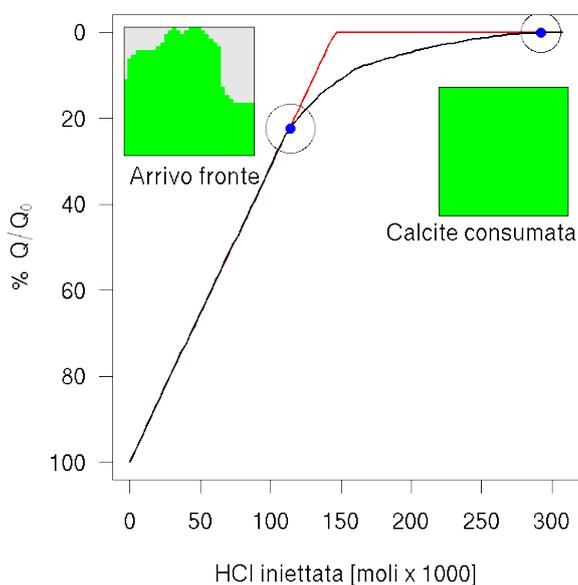


Figura 6.20: Quantità totale di calcite in posto (percentuale rispetto alla quantità iniziale) nel caso *omogeneo* e in caso di variabilità spaziale, con significato dei punti evidenziati.

Ecco spiegato in dettaglio in che senso un tale grafico descriva lo **sviluppo** del sistema. Esso riassume alcune grandezze prettamente ignegneristiche: stima (o meglio, misura) del tempo e dell'acido da iniettare per disciogliere una certa quantità di minerale, e se la reazione arriva o no a toccare ogni parte del permeametro; permette di ricostruire solo indirettamente, dunque, la formazione di canali/cammini preferenziali.

6.6.3 IL WHITE TOP HAT

C'è però l'interesse a quantificare in maniera più precisa la forma e l'evoluzione dei fronti di reazione ad un istante fissato, in modo, se possibile, di costruire un'osservabile in grado di distinguere la nascita di digitazioni.

Alcuni operatori di morfologia matematica, tra cui l'**apertura**, ben si prestano a questo scopo (ci si riferisca a [Serra e Soille \(1994\)](#) per definizioni più precise). Brevemente, gli operatori morfologici sono funzioni che si applicano ad un'immagine *discreta*, ovvero ad una matrice di pixel ad ognuno dei quali è associato un valore positivo o nullo (colore), per mezzo di un *elemento strutturante*, che è un insieme di pixels di forma fissata libero di muoversi all'interno dell'immagine originale. Una definizione intuitiva degli operatori utilizzati potrebbe essere:

- **Erosione**: operatore che restituisce in ogni pixel il **minimo** dei valori dell'intersezione tra l'immagine originale e l'elemento strutturante centrato in quel pixel.
- **Dilatazione**: "reciproco" dell'erosione, restituisce il valore **massimo** dell'intersezione tra l'immagine originale e l'elemento strutturante, in ogni punto.
- **Apertura**: successione di un'erosione ed una dilatazione, entrambe con lo stesso elemento strutturante.
- **White Top Hat**: differenza tra l'immagine originale e la sua apertura. Ha valori sempre positivi, per costruzione.

Dato che nel problema in esame si vogliono identificare le digitazioni del fronte di reazione, che sono strutture che si sviluppano in senso "verticale" (parallelo al flusso medio) nell'immagine, come elemento strutturante è utile scegliere un **segmento orizzontale** a larghezza (*dispari*) variabile: trattandosi di un grid 32×32 , la lunghezza dell'elemento strutturante può variare da 3 a 31. In maniera del tutto intuitiva si può pensare all'apertura come all'immagine costituita dall'insieme dei pixel in cui può essere incentrato l'elemento strutturante tali per cui l'elemento è completamente contenuto nell'immagine stessa (figure 6.21 e 6.22). L'apertura in pratica seleziona le strutture dell'immagine meno larghe dell'elemento strutturante: più esse saranno estese longitudinalmente, maggiore sarà la superficie della differenza tra l'immagine e l'apertura stessa. Questa differenza prende appunto il nome di White Top Hat (WTH).

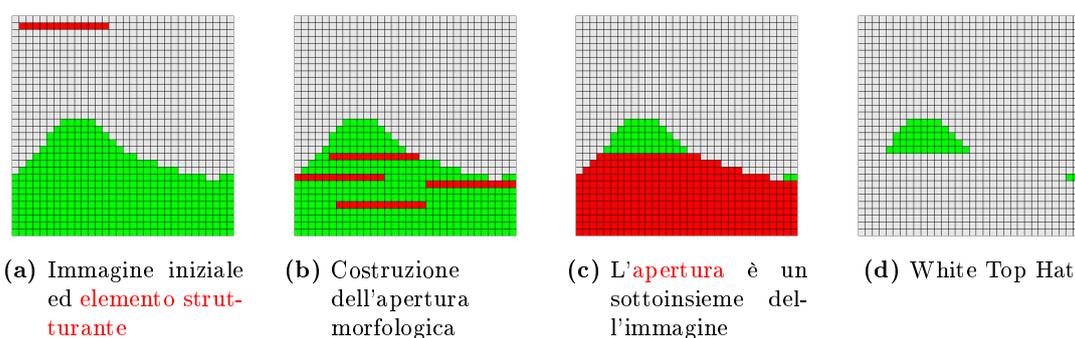


Figura 6.21: Schema del significato dell'apertura morfologica e del White Top Hat, che altro non è che la differenza tra l'immagine originale e la sua apertura: dato un elemento strutturante (in rosso) ed un'immagine iniziale, l'apertura corrisponde al luogo dei punti dell'immagine iniziale in cui è possibile incentrare l'elemento in modo che esso resti completamente dentro l'immagine

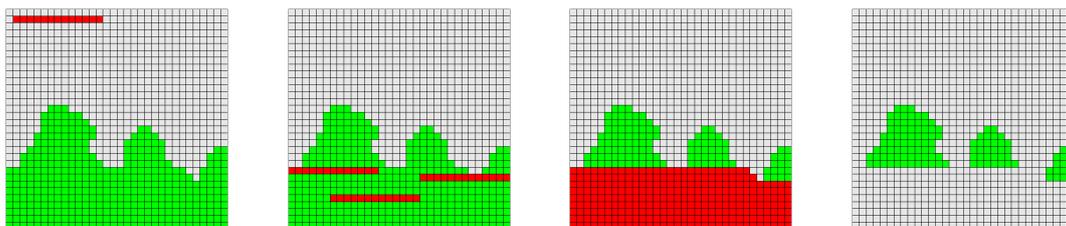


Figura 6.22: Stesso schema ma per una forma del fronte differente. La superficie del WTH è proporzionale all'estensione delle strutture di larghezza inferiore all'elemento strutturante

Il grafico della superficie del WTH in funzione della larghezza dell'elemento strutturante è una curva monotona *crescente* (dalla definizione di apertura discende immediatamente il fatto che essa sia una funzione *decescente* della larghezza dell'elemento strutturante) che corrisponde in pratica alla **granulometria** dell'immagine originale: la curva granulometrica è una curva cumulata che accentua la propria pendenza in corrispondenza della larghezza caratteristica delle strutture longitudinali dell'immagine. In figura 6.23 sono confrontate le curve WTH per due fronti dalla forma diversa. Nel caso di fronte con digitazioni strette ed estese, la curva presenta una forte pendenza già per le piccole larghezze dell'elemento strutturante; al contrario, per un fronte ad ampio raggio di curvatura, la curva è meno nettamente inclinata, mentre la massima pendenza si ha per larghezze significativamente maggiori dell'elemento strutturante.

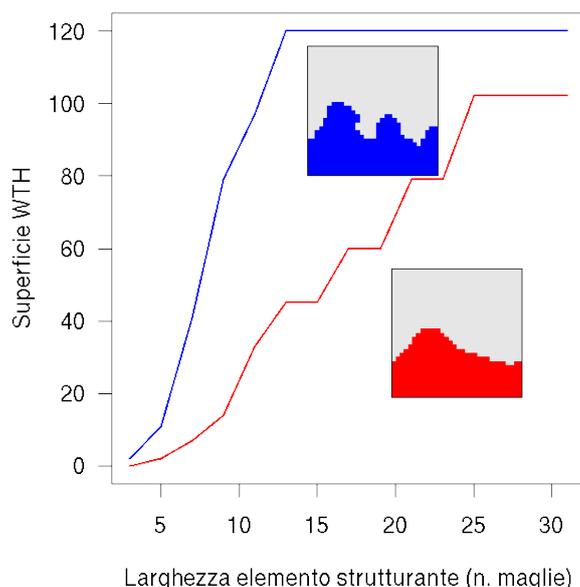


Figura 6.23: Due curve WTH in funzione della larghezza dell'elemento strutturante, per due fronti dalla forma diversa. La dimensione lineare alla quale si ha la massima pendenza della curva corrisponde alla larghezza caratteristica delle strutture longitudinali dell'immagine.

Manca da fornire un piccolo particolare, ed è quello relativo alla *costruzione* dell'immagine iniziale. Si possono in effetti scegliere tutte le variabili (porosità, permeabilità, anche se è in inter-blocco, oppure concentrazione) poiché tutte contengono l'informazione relativa al fronte di reazione; quello che interessa è il fatto se la singola cella sia stata o no raggiunta dal fronte. Si è così scelto di applicare all'immagine (in generale, la variabile usata a questo scopo è la concentrazione) una condizione -variazione rispetto al valore iniziale- per trasformarla in bina-

ria, identificando le maglie intatte da quelle dove la reazione è già avvenuta *oppure in corso*. Così il valore 1 viene assegnato alle celle dove si è avuta dissoluzione, ovvero che mostrano un cambiamento in concentrazione in rapporto al valore iniziale, mentre il valore 0 caratterizza le celle che non sono ancora state raggiunte dalla reazione.

L'algoritmo schematico della costruzione della curva del White Top Hat è allora:

1. Trasformazione binaria dell'immagine;
2. Calcolo delle aperture corrispondenti ad elementi strutturanti di larghezza crescente;
3. Calcolo della superficie del *White Top Hat* (che è a sua volta un'immagine binaria).

Capitolo 7

Influenza della variabilità spaziale nel caso di reazione di dissoluzione

Ora che sono stati definiti tutti gli strumenti per comprendere e confrontare le simulazioni, si può concentrare l'attenzione sulla parte centrale di questa tesi: l'identificazione dell'influenza che la variabilità spaziale del mezzo ha sull'evoluzione del sistema.

Questo capitolo è organizzato in maniera da presentare dapprima la serie di esperienze che si sono fatte, per poi analizzare in maniera sequenziale l'importanza di ciascun parametro: prima la variabilità spaziale del mezzo, poi la dispersività, infine la cinetica. La prima parte dei risultati si riferisce a simulazioni a concentrazione costante; le concentrazioni variabili sono introdotte in un secondo tempo, e vengono studiate con un grado minore di sistematicità. In seguito sono presentate alcune esperienze condotte su grid diversi, allo scopo da una parte di verificare la bontà delle conclusioni cui si è giunti con la discretizzazione spaziale "standard", dall'altro di introdurre condizioni diverse (soprattutto la 'doppia permeabilità', ovvero il passaggio da una zona eterogenea ad una omogenea, per osservare come la dissoluzione si propaghi in un mezzo omogeneo). Il capitolo si conclude con una sintesi dettagliata dei risultati ottenuti e dei tempi di calcolo necessari per ottenerli, di valore per il lettore che si interessi al trasporto reattivo su mezzi eterogenei.

7.1 Piano delle esperienze

Si possono dividere le esperienze numeriche condotte in 2 parti distinte. La prima è l'analisi *sistematica* dell'influenza dei diversi parametri della variabilità spaziale e delle condizioni idrodinamiche sul trasporto reattivo, dove giova ripetere che i parametri sono:

- quelli legati alla variabilità spaziale del sistema: portata, varianza e coefficiente di correlazione di porosità e permeabilità, ed in seguito delle concentrazioni minerali;
- la dispersività, che sebbene descriva in qualche misura l'eterogeneità "intrinseca" del trasporto, viene considerata omogenea su tutto il dominio;
- la cinetica di reazione.

L'intento è quello di analizzare la sensitività del sistema a ciascun parametro separatamente.

La seconda *tranche* di esperienze può essere vista piuttosto come *di controllo*, andando a studiare casi particolari e/o su diverse discretizzazioni spaziali, allo scopo di fornire allo stesso tempo una validazione dei risultati della prima serie ed un'applicazione a sistemi (e domini) più complessi.

Un punto fondamentale da mettere subito bene in evidenza è il fatto che le simulazioni utilizzate nello studio “sistematico” provengono *dalla stessa estrazione di numeri aleatori*, fissata una volta per tutte. Il modello di regionalizzazione scelto e l’algoritmo di simulazione geostatistica lo permettono, o meglio, sono stati scelti appositamente a questo proposito. D’altronde l’analisi delle fluttuazioni statistiche generate da diverse realizzazioni dello stesso modello di variabilità è imprescindibile: per questo motivo è stata condotta una serie di esperienze per investigare questo aspetto, dal carattere meno estensivo (si è naturalmente limitati dal tempo di calcolo, e dunque non si possono realizzare centinaia di simulazioni) ma che comunque consentono di quantificare tali fluttuazioni.

Per riassumere:

1. Deduzioni a partire da una sola realizzazione di K , ω e C :
 - (a) Studio sistematico dell’influenza relativa dei parametri della variabilità spaziale, della dispersività e della cinetica, per concentrazioni minerali inizialmente omogenee;
 - (b) Effetto della variabilità spaziale della concentrazione di minerale;
 - (c) Comportamento su griglie diverse;
2. Studio della variabilità statistica su differenti realizzazioni dei campi di porosità e permeabilità a partire dagli stessi parametri di variabilità spaziale.

Lo schema di figura 7.1 rende conto del numero delle esperienze.

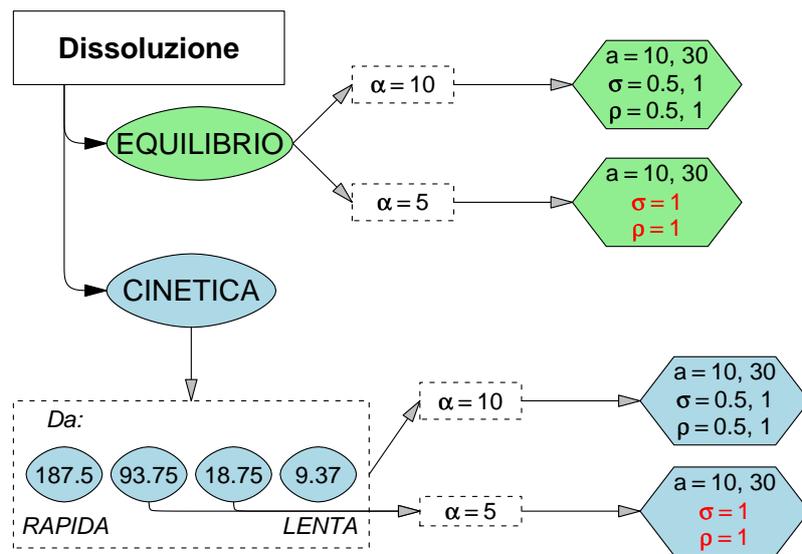


Figura 7.1: Piano schematico delle esperienze su grid 32×32

Nota Bene: i risultati esposti nelle prossime sezioni si riferiscono a simulazioni a concentrazione minerale omogenea sul dominio. All’influenza della variabilità spaziale delle concentrazioni è dedicata un paragrafo distinto (7.5), così come alla variabilità generata da diverse realizzazioni dei campi di permeabilità e porosità che rispettano i medesimi parametri (7.6).

7.2 Influenza della variabilità spaziale di porosità e permeabilità

I parametri “spaziali” ρ , σ e portata definiscono completamente la simulazione geostatistica iniziale dei campi di porosità e permeabilità.

Esiste una gerarchia piuttosto marcata tra gli effetti indotti da questi parametri. Si può tranquillamente anticipare il fatto che il coefficiente di correlazione ρ riveste un’importanza marginale, almeno per il modello di corregeionalizzazione scelto per le prove in esame, rispetto agli altri due parametri. In figura (7.2) sono riportate le curve della quantità di calcite ancora in posto per chimica all’equilibrio e dispersività pari a 10 metri. In ogni grafico sono presenti quattro curve, le possibili combinazioni di portata 10 e 30 m e ρ 0.5 e 1. Colori diversi rappresentano diversi coefficienti di correlazione, mentre il tipo di linea (a tratti o continua) indica la portata. Ebbene, se le curve a diversa portata sono tra loro ben discriminate, altrettanto non si può dire per i due diversi coefficienti di correlazione. All’aumentare della varianza delle simulazioni (la deviazione standard $\sigma_{\log k}$ vale rispettivamente 0.5 e 1 nei grafici di sinistra e di destra), aumenta sensibilmente lo scarto delle curve rispetto al comportamento all’equilibrio (linea nera a puntini) ma solo debolmente quello tra le curve con stessa portata e diverso coefficiente di correlazione, con l’eccezione del caso a forte varianza, grande portata e debole correlazione.

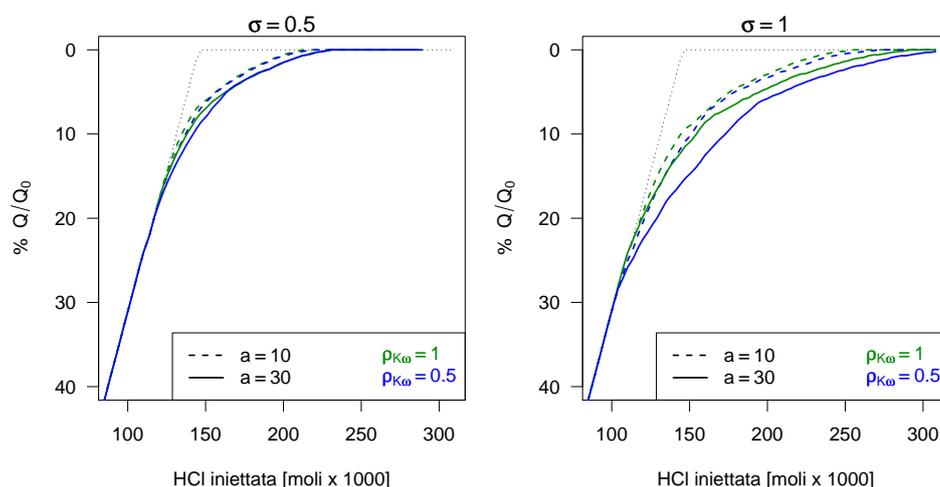


Figura 7.2: Chimica all’equilibrio: sensitività della quantità di calcite a ρ e portata del variogramma per diverse σ . Mentre le curve a portata 10 e 30 sono ben separate (linea tratteggiata e continua rispettivamente), quelle a diverso colore, ovvero coefficiente di correlazione, sono difficilmente discriminabili. Per forte varianza, nel grafico di destra, si amplifica lo scarto tra le curve a diverso coefficiente di correlazione, ma la portata rimane comunque il parametro che produce la discriminazione maggiore.

Una diversa disposizione delle curve relative alle 8 simulazioni all’equilibrio consente di valutare l’influenza della portata e della varianza delle simulazioni. La figura (7.3) divide le simulazioni secondo il coefficiente di correlazione, in maniera da visualizzare nello stesso grafico proprio le possibili combinazioni di σ e portata esplorate. Questa volta il colore (che rappresenta la varianza) discrimina nettamente le curve, con un’influenza maggiore anche rispetto alla portata; lo stesso comportamento si osserva sia per correlazione lineare tra le gaussiane di porosità e permeabilità, sia per una correlazione più debole. Quale che sia la portata delle simulazioni, è la varianza che ne determina in maniera essenziale lo scostamento rispetto al caso omogeneo.

L’influenza della portata è di rango inferiore. Le curve a portata 10 inoltre sono sistematicamente più vicine al caso omogeneo rispetto a quelle a portata 30; per quanto riguarda i punti di

distacco delle curve dal comportamento lineare omogeneo, è sorprendente il fatto che in generale ci sia poca distanza tra le due portate, ma con un leggero anticipo in favore della portata 30. Questo fatto può sembrare controintuitivo, in quanto ci si attenderebbe che piccole strutture spaziali tendano a formare digitazioni strette che si propagano più velocemente all'interno del permeametro, arrivando per prime al bordo di uscita rispetto a quelle più larghe. Tuttavia, nelle condizioni delle prove in esame, di moderata instabilità, se è vero che per la portata 10 il fronte di dissoluzione mostra in generale due o tre digitazioni piuttosto ben marcate ma che restano *in competizione* tra loro, una forma del fronte con una sola digitazione larga e molto pronunciata, come quella che in generale si viene a formare per le simulazioni a portata 30, è favorita quanto a *velocità complessiva di avanzamento*. Si vedrà nella sezione seguente che questo comportamento può cambiare considerando condizioni più instabili per le simulazioni idrodinamiche.

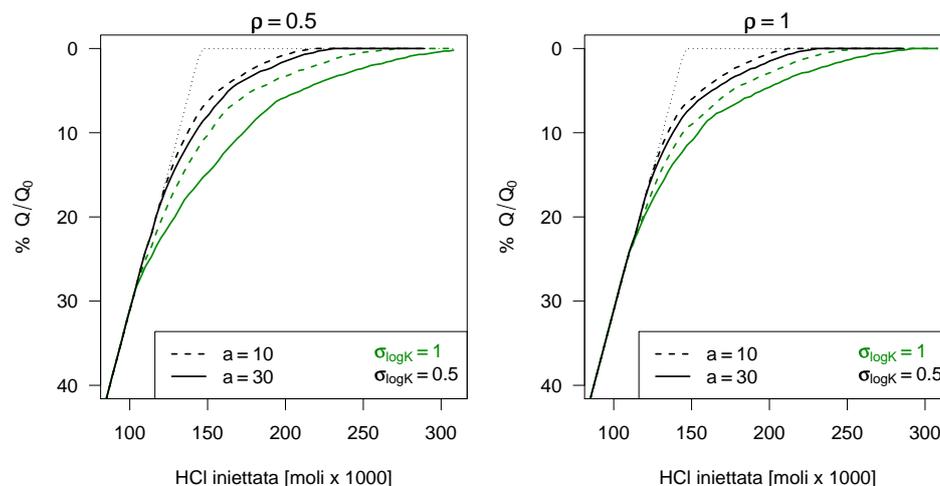


Figura 7.3: Chimica all'equilibrio: sensitività della quantità di calcite a σ e portata del variogramma per diversi ρ . La varianza discrimina le curve ancor più che la portata; le curve a forte varianza sono sistematicamente più lontane dal comportamento del mezzo omogeneo, indipendentemente dalla portata. In questo senso si può dire allora che la varianza agisce come un **amplificatore** dell'influenza della variabilità spaziale.

Un altro fatto relativo all'influenza della portata del variogramma è evidente dai grafici di figura (7.3). Una digitazione larga, una volta arrivata al limite a valle, ha la capacità di convogliare una grande quantità di fluido (e dunque di acido) direttamente al di fuori del permeametro; il *cambio di pendenza* della curva è allora più importante rispetto a quello ottenuto da una canalizzazione più stretta.

Nel complesso allora ci si spiega il perché le curve a portata 10 siano sistematicamente al di sopra (da leggersi "più vicino al comportamento omogeneo") di quelle a portata 30: i tempi di arrivo del fronte di dissoluzione sono paragonabili o a favore delle seconde, mentre la discontinuità della pendenza della curva è addirittura *nettamente* a loro favore.

Si è introdotto nel capitolo precedente uno strumento adatto a rappresentare -ed a confrontare- la forma del fronte di dissoluzione in un determinato istante: il White Top Hat. Esso permette di visualizzare l'influenza dei diversi parametri della variabilità spaziale (figura 7.4). In essa sono riportate le curve WTH corrispondenti ad un istante in cui circa il 40% di calcite è stata disciolta, ovvero con il fronte ancora piuttosto lontano dall'estremità del permeametro ma "maturo" nella sua formazione ed evoluzione; le curve sono divise per portata del variogramma, mentre il colore rappresenta la varianza lognormale della permeabilità.

Ebbene, il punto di massima pendenza (ovvero di flesso) delle curve dipende strettamente dalla distanza di correlazione (in effetti la dimensione dell'elemento strutturante che individua la larghezza caratteristica del fronte sembra corrispondere alla somma di tale distanza e di una grandezza che si può supporre dipendente dalla dispersività α ; ma si tornerà su questo punto in seguito), sebbene non vi sia una corrispondenza perfetta, mentre è netto l'effetto della varianza: all'aumento di σ le curve diventano più ripide e lo fanno in maniera più improvvisa, identificando con maggior precisione la massima pendenza; le strutture verticali del fronte diventano più estese, il che è indicato dalla maggior superficie del WTH.

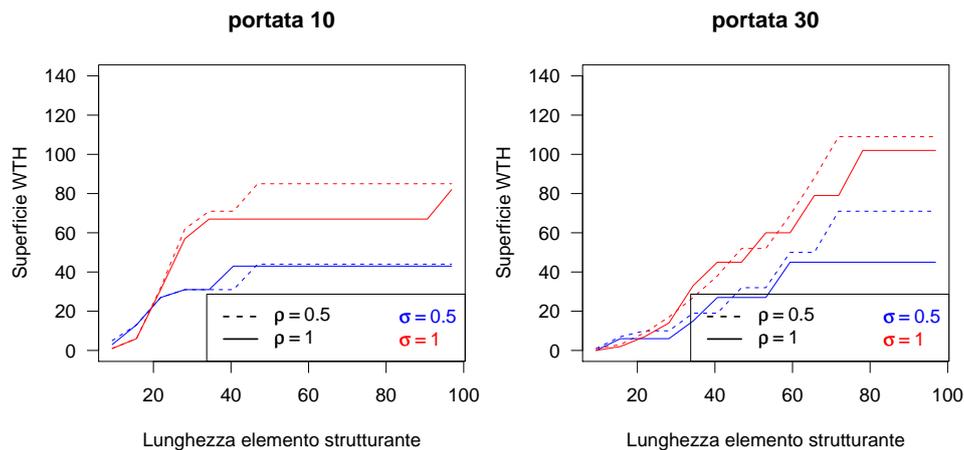


Figura 7.4: *Influenza sul White Top Hat della portata del variogramma, per coefficienti di correlazione e varianze differenti. L'effetto amplificatore della varianza è evidente*

Ancora una volta, portata e varianza sembrano riassumere la gran parte dell'informazione contenuta nelle curve di WTH, che sembrano nettamente meno sensibili al coefficiente di correlazione. Data la sua scarsa importanza, relativamente agli altri parametri, nel seguito delle esperienze si ometteranno spesso le prove con coefficienti di correlazione diversi dal riferimento pari a 1.

7.3 Influenza della dispersività

La dispersività cinematica α non figurava inizialmente nel conto dei parametri da investigare; tuttavia la sua importanza è tale da meritare una sezione a se stante in questa memoria ed una serie di esperienze dedicate. C'è da dire che in tutte le esperienze la dispersività viene definita come omogenea su tutto il mezzo poroso, ovvero senza una variabilità spaziale, e che il valore di riferimento scelto, pari al 10% della dimensione lineare del dominio, è relativamente alto.

Si può pensare alla dispersività cinematica come ad una misura dell'incertezza del trasporto causata dalle eterogenità microscopiche del mezzo poroso, ma definita alla scala del VER. Essa aggiunge una componente "aleatoria" alla distribuzione dei soluti trasportati rispetto al comportamento puramente diffusivo e convettivo. In questo senso, la dispersività è una misura *intrinseca al mezzo* dell'imprecisione con la quale si può risolvere il problema del trasporto. Essa è peraltro estremamente difficile da quantificare; dipende in maniera essenziale dalla *scala* alla quale si osserva il trasporto e, in uno schema numerico discreto, dalla dimensione delle maglie della discretizzazione spaziale.

Le simulazioni HYTEC condotte fanno apparire un termine di dispersione numerica 2.3.2; poiché essa è considerata solo nella componente longitudinale (ovvero nel senso del moto dei fluidi), il valore di α introdotto tra le proprietà del mezzo aggiunge dunque essenzialmente la componente trasversale, ovvero perpendicolare alla direzione del moto dei fluidi.

A fini pratici, un alto valore di dispersività agisce in senso inverso rispetto alla variabilità spaziale di porosità e permeabilità: se la variabilità tende a formare cammini preferenziali e digitazioni, una forte dispersività "rimiscola" le concentrazioni trasportate in maniera da **omogeneizzare** complessivamente il sistema, diminuendo la capacità delle digitazioni di concentrare ed incanalare al loro interno non solo il flusso d'acqua, ma anche il susseguente trasporto di soluti. Per bassi valori di dispersività ci si aspetta al contrario un sistema più *instabile*, più sensibile alla variabilità spaziale di permeabilità e porosità in quanto più direttamente determinato dal trasporto convettivo. Per questo motivo, ossia per *favorire* l'effetto della variabilità spaziale, si è scelto un secondo valore di dispersività più **piccolo** rispetto a quello utilizzato nelle prove precedenti, che è di 10 m. Le simulazioni aggiuntive sono state in definitiva condotte con $\alpha = 5\text{m}$; si è fissato $\rho_{K\omega} = 0.5$ per risparmiare un po' di tempo di calcolo, poiché, come osservato nella sezione precedente, si tratta di un parametro al quale l'evoluzione dei sistemi pare meno sensibile.

In figura (7.5) sono riportati i grafici relativi all'evoluzione dei sistemi per i due valori di dispersività. In effetti, le curve rosse a bassa dispersività sono nettamente più lontane dal comportamento del mezzo omogeneo: l'effetto è sensibilmente più grande di quello della portata, e viene ancora una volta amplificato dalla varianza delle simulazioni. Da notare che anche il momento in cui le curve si distaccano dal comportamento lineare è determinato in maniera sostanziale dalla dispersività: segno che le digitazioni sono effettivamente più profonde -e dunque il sistema è più *instabile*- per bassi valori di α .

Una conferma dell'influenza della dispersività si ha osservando i fronti di dissoluzione (figura 7.6). È evidente che le strutture che si ottengono per $\alpha = 5$ sono più pronunciate in senso verticale rispetto alle digitazioni per grande dispersività. Questo è vero sempre, per portata del variogramma 10 e 30 e per σ 0.5 e 1. Inoltre dalla figura appare chiaramente l'effetto della portata: due digitazioni per la portata 10, una sola lingua per la portata 30; e complessivamente è quest'ultima che raggiunge la maggiore profondità.

Volendo sintetizzare queste osservazioni con l'aiuto del WTH, la figura (7.7) riporta le curve relative ai medesimi fronti della figura (7.6). L'effetto della dispersività è molto evidente, nel senso che per α pari a 5 m le curve sono sistematicamente più ripide, con punto di flesso ben a sinistra rispetto alle curve a forte dispersività, sinonimo questo di digitazioni più strette; allo

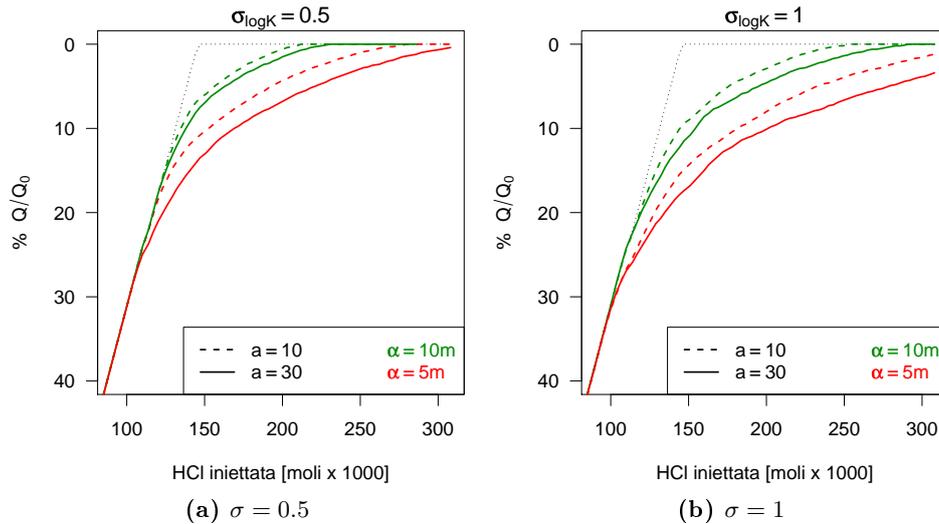


Figura 7.5: Sensitività dell'evoluzione della quantità di calcite alla dispersività α , rispetto a portata del variogramma e varianza delle simulazioni. Una forte dispersività tende ad omogeneizzare il trasporto, mentre per piccoli valori di α il sistema

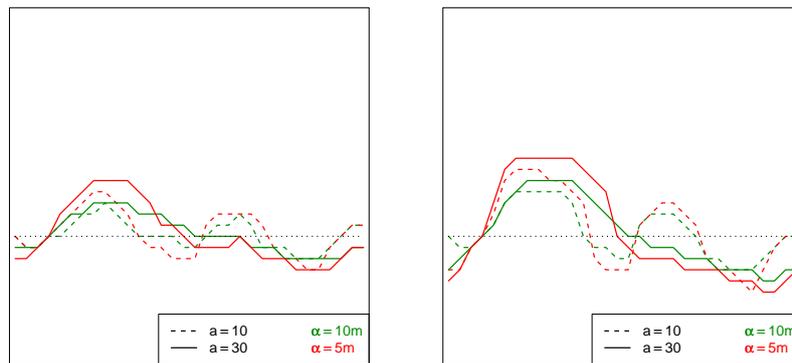


Figura 7.6: Forma dei fronti rappresentati in figura 7.5.

stesso tempo, il valore massimo della superficie del WTH è più alto, segno del fatto che le stesse digitazioni sono più allungate in senso verticale. Per forte varianza e debole dispersività le famiglie di curve individuano perfettamente la portata delle simulazioni geostatistiche: la variabilità spaziale iniziale di permeabilità e porosità induce effettivamente dei cammini di dissoluzione la cui larghezza ed estensione dipende linearmente dalla portata delle simulazioni in ingresso.

Per concludere questa sezione, è utile fissare le idee sul fatto che la dispersività cinematica si oppone all'effetto della variabilità spaziale, tendendo ad omogeneizzare il trasporto e con esso la dissoluzione del fronte, diminuendo lo scarto rispetto al caso omogeneo. Un basso valore di dispersività evidenzia l'influenza della variabilità spaziale, ed agisce ancora una volta da **amplificatore** degli effetti della variabilità spaziale. Certamente, la semplificazione del campo di dispersività omogenea è importante; nondimeno, essendo tale parametro molto difficile da stimare nelle applicazioni reali, se ne desume l'importanza capitale che essa riveste nel caso di simulazioni di mezzo poroso eterogeneo.

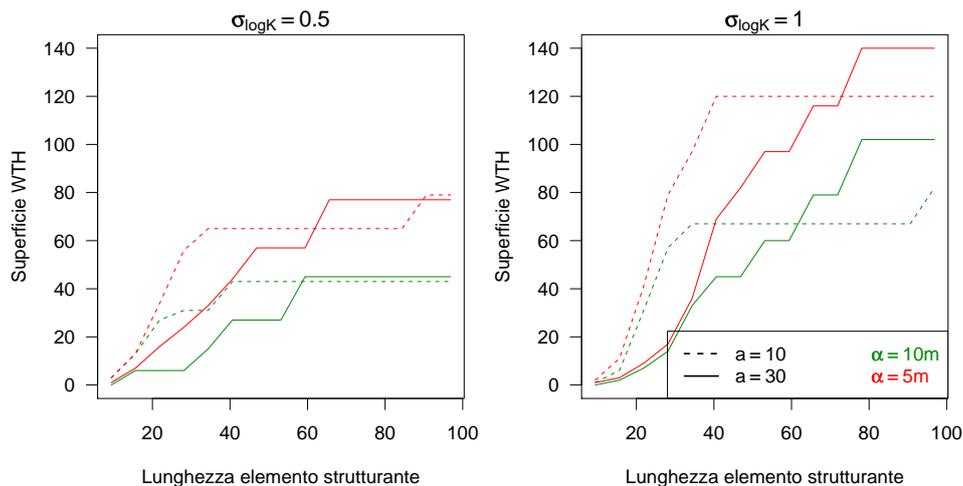


Figura 7.7: Influenza della dispersività α sul White Top Hat per portate e varianze differenti.

7.3.1 Un caso altamente instabile: $\alpha = 0$

Si sono condotte delle esperienze a $\alpha = 0$, ovvero autorizzando la sola dispersività numerica. Una tale condizione aumenta sensibilmente l'instabilità del sistema sottoposto a dissoluzione: per instabilità si intende la tendenza di una digitazione, generata dalla variabilità spaziale iniziale di porosità e permeabilità, ad attrarre il flusso di acqua e con esso la reazione, tanto da risultare favorita nella competizione con il resto del dominio; la dissoluzione verrà a concentrarsi proprio all'interno della digitazione "vincitrice", che tenderà a penetrare velocemente nel permeametro creando un vero e proprio canale o wormhole, mentre nel resto del dominio la calcite iniziale è solo marginalmente interessata dalla dissoluzione, ed eventuali altre digitazioni sono di fatto praticamente arrestate.

Ad $\alpha = 0$, cui corrisponde un numero di Peclet (paragrafo 5.5.1) di circa 5200, si è allora osservato un fatto molto interessante per il caso inizialmente completamente omogeneo con chimica all'equilibrio. Le condizioni di estrema instabilità del sistema sono tali che i soli errori di arrotondamento numerico introdotti dal codice di calcolo -o per meglio dire dalla rappresentazione binaria dei valori *floating point* in doppia precisione-, che si mantengono tipicamente intorno alla sesta cifra decimale per l'accoppiamento, ed alla ottava per la chimica e per il trasporto, sono sufficienti a creare nel sistema delle digitazioni! Ed in effetti è la prima che si struttura a vincere rapidamente la competizione con le altre ed arrivare ad attraversare interamente il permeametro.

La formazione di cammini preferenziali in un sistema inizialmente omogeneo, e nel caso di discretizzazione spaziale con soli 32×32 maglie, dà una misura dell'importanza della valutazione delle condizioni idrodinamiche e delle caratteristiche del mezzo poroso nei problemi di trasporto reattivo.

7.4 Influenza della cinetica

L'introduzione della dipendenza dal tempo delle reazioni chimiche genera un comportamento non-lineare anche nel caso omogeneo. Inoltre, in condizione di chimica non all'equilibrio perde di significato il concetto di fronte di dissoluzione: l'interfaccia tra la zona dove la dissoluzione non è ancora avvenuta e quella dove essa è già completata non è più nettamente definita, ma ha un'ampiezza variabile appunto secondo le cinetiche. Conseguenza fondamentale è che non è

più possibile confrontare la forma dei fronti; l'unico strumento utilizzabile è allora la curva della quantità di calcite dissolta in funzione del tempo.

Giova inoltre ripetere che lo studio delle condizioni cinetiche ha senso solo se le velocità di reazione sono considerate in rapporto alle condizioni idrodinamiche (in poche parole, all'apporto di reagenti, che dipende dalla velocità del flusso e dalla dispersione effettiva). Il numero di Damköhler esprime questo rapporto: alti Da significano reazione limitata dal trasporto, ovvero la reazione consuma i reagenti ad una velocità maggiore di quanto il trasporto non li renda disponibili; per bassi Da la cinetica rallenta, e la dissoluzione comincia ad essere limitata dalla velocità della reazione, la quale non consuma più tutti i reagenti trasportati. Nel caso di cinetica molto lenta i reagenti raggiungono ogni punto del permeametro prima che la dissoluzione determini l'apparire di cammini preferenziali: la reazione avviene uniformemente in tutto il dominio, rendendo di fatto ininfluenza la variabilità spaziale iniziale del mezzo poroso.

Seguendo l'identificazione dei valori critici per Da condotta nel capitolo precedente, si sono scelti quattro valori per questo parametro, da condizioni prossime all'equilibrio a condizioni di estrema lentezza della reazione, e per essi si sono condotte le prove HYTEC con le usuali simulazioni iniziali di mezzo poroso e per dispersività 10 e 5 (per queste ultime si è ancora una volta fissato ρ a 1). Un paio di esperienze si sono arrestate prima di aver dissolto tutta la calcite, per ragioni di convergenza numerica; in due casi allora si ravviseranno nei grafici seguenti delle curve interrotte o assenti.

La figura (7.8) confronta sinteticamente le quantità di calcite dissolta per le diverse condizioni cinetiche. In ogni grafico sono riportate quattro simulazioni, le combinazioni di portata 10 e 30 e σ 0.5 e 1, con dispersività pari a 5 m (per leggibilità rispetto al caso a più forte α). La prima osservazione da fare riguarda lo scarto rispetto al comportamento nel caso omogeneo: esso è notevole per $Da = 187.5$, si accentua ulteriormente per $Da = 93.75$, ed infine diminuisce rapidamente per $Da = 18.75$; nel caso di cinetica molto lenta, infine, ovvero per $Da = 9.75$, il mezzo inizialmente variabile è solo debolmente differente dal mezzo omogeneo, segno che la dissoluzione avviene in maniera uniforme in tutto il dominio indipendentemente dal campo di velocità eterogeneo.

Almeno nelle condizioni di Da intermedio la discriminazione tra le curve secondo portata e varianza è ben evidente, con effetto sempre preponderante della seconda. Da notare il cambio di pendenza piuttosto accentuato delle curve nel caso $Da = 18.75$; esso è dovuto essenzialmente al comportamento "a scalini" del fronte di dissoluzione, che tende ad avanzare ad ondate successive. Questo fenomeno, osservato nella colonna omogenea, resta evidente e con le stesse caratteristiche anche nel caso inizialmente variabile.

L'altro parametro maggiore studiato è la dispersività. Concentrando l'attenzione sulle condizioni cinetiche più interessanti ai fini dell'influenza della variabilità spaziale iniziale, ovvero ai Da intermedi di 93.75 e 18.75, si osserva il fatto che in condizioni di cinetica più lenta la dispersività perde la propria influenza a vantaggio di portata e varianza (figura 7.9).

Un'osservazione si rende a questo punto necessaria. La determinazione dei valori di Da indicato come riferimento per le condizioni cinetiche delle simulazioni considera esclusivamente il valore della velocità dell'acqua all'ingresso nel permeametro. Localmente, a causa dell'apparizione delle digitazioni, esistono però forti contrasti di velocità, ed in più essi evolvono nel tempo in maniera complessa, seguendo la propagazione dei canali e dei *wormholes*. Sarebbe allora più corretto calcolare un valore di Da spazialmente *variabile* per ogni istante di tempo. L'interesse di questa osservazione è tutto nel fatto che basta un ordine di grandezza di differenza nelle velocità di Darcy per far cambiare completamente comportamento al sistema; dunque è possibile ipotizzare che il permeametro si comporti in maniera differente nelle diverse zone. In pratica, laddove le velocità sono più lente il sistema si comporterebbe come il caso con chimica all'equilibrio, per andare verso un comportamento "intermedio" nelle zone dove la velocità di

Darcy è alta. D'altronde però la concentrazione di acido in ogni punto del permeametro dipende essenzialmente dalla componente convettiva del trasporto, il che limita l'importanza di questo fatto, contrastando l'effetto della velocità. Per semplificare, in conclusione, si è scelto di rappresentare le condizioni cinetiche tramite un solo valore di Da ; ma si ricordi che questa definizione non tiene conto della variabilità di tale parametro all'interno del dominio e nel corso della reazione.

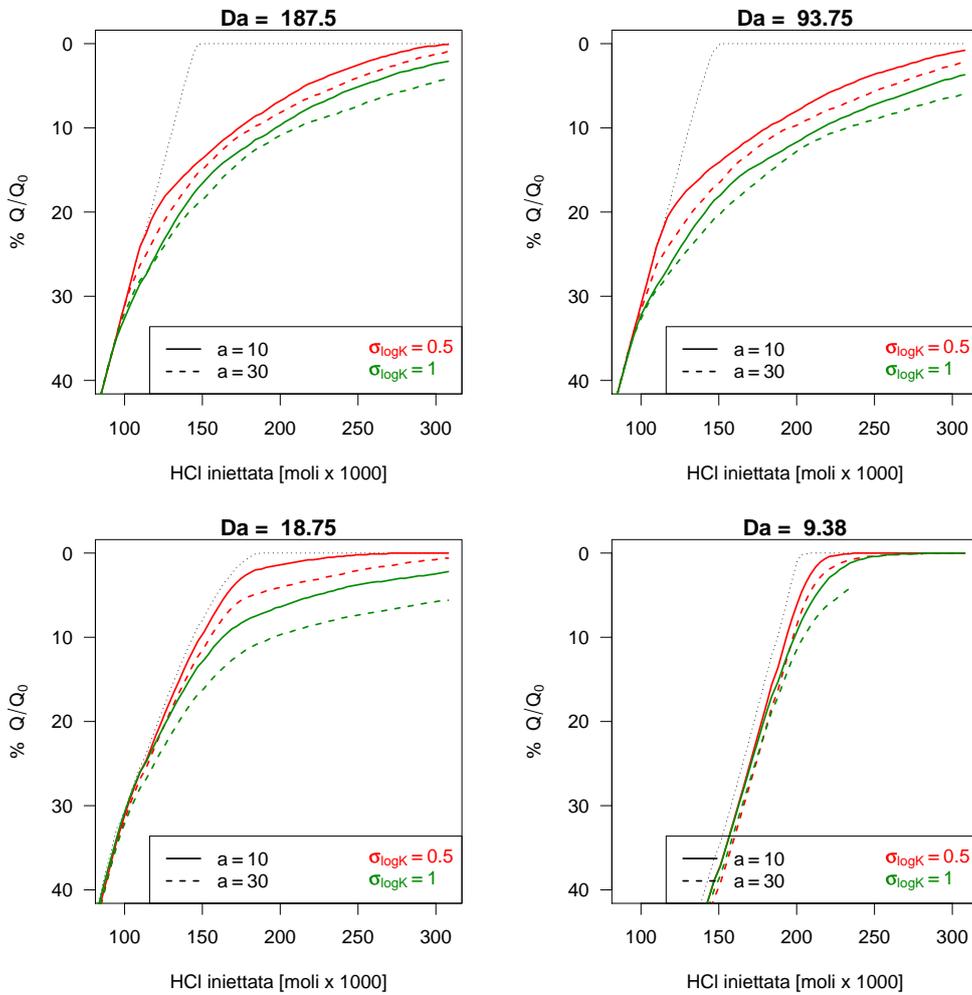


Figura 7.8: *Influenza di portata del variogramma e scarto tipo σ al variare di Da , con dispersività $\alpha = 5$. Lo scarto delle simulazioni spazialmente variabili rispetto al caso omogeneo dapprima si accresce al rallentare della cinetica, per poi diminuire rapidamente una volta oltrepassata la soglia critica di separazione tra regime di trasporto limitante e cinetica limitante; nel caso a cinetica molto lenta ($Da = 9.75$), la variabilità spaziale ha un ruolo molto piccolo, in quanto la dissoluzione avviene uniformemente su tutto il dominio indipendentemente dal trasporto.*

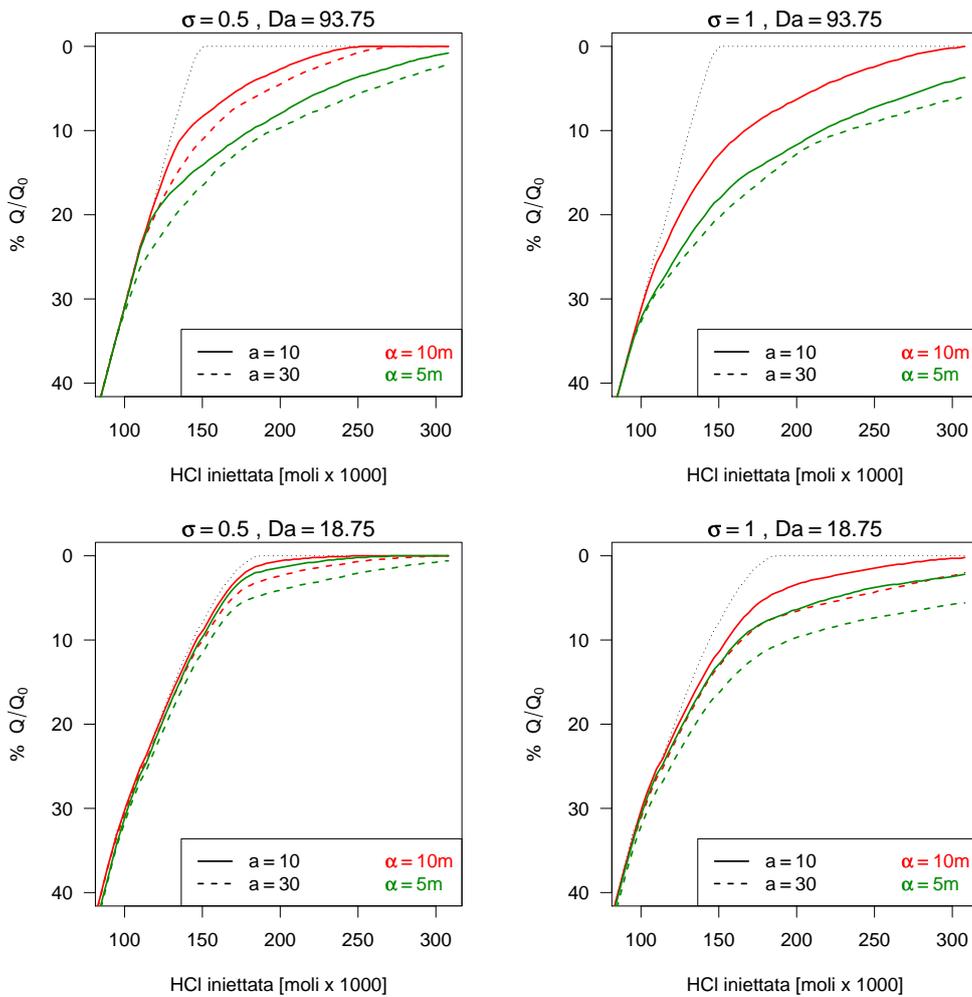


Figura 7.9: Sensitività a dispersività e velocità di reazione: dettaglio per Da 93.75 e 18.75 (rispettivamente prima e seconda riga), e scarto tipo σ 0.5 ed 1 (colonna di sinistra e di destra rispettivamente). Al rallentare della cinetica perde di importanza la dispersività, che non discrimina più interamente le curve.

7.5 Concentrazione minerale variabile

L'influenza della variabilità spaziale delle concentrazioni minerali è stata investigata ripetendo le medesime prove a porosità e permeabilità variabili - con $\rho_{k\omega}$ fissato a 1 - ma aggiungendo la simulazione geostatistica della calcite, corregionalizzata poi con differenti valori di correlazione (negativa) rispetto alla gaussiana della porosità: $\rho_{C\omega} \in \{-0.5, -0.8, -1\}$. Il coefficiente di proporzionalità tra la σ_C e la σ_ω è fissato a 0.8; il volume totale di calcite distribuito all'interno del dominio è sempre rigorosamente pari al 30% in volume del mezzo poroso, esattamente come nel caso a concentrazione iniziale omogenea.

Sorprendentemente, la variabilità spaziale della calcite non influenza in maniera determinante l'evoluzione del sistema (figura 7.10), dimostrando che questa è governata principalmente dal campo di permeabilità. In figura sono riportate le parti conclusive delle curve di calcite totale restante in posto in funzione del tempo; il colore delle linee indica i coefficienti di correlazione $\rho_{C\omega}$ di -0.5 e -1. Le curve sono, nonostante l'ingrandimento della figura maggiore rispetto a quello dei grafici analoghi mostrati in precedenza, praticamente indistinguibili; solo in condizioni di portata 30 e varianza della $\log K$ pari a 1 comincia ad osservarsi una certa separazione.

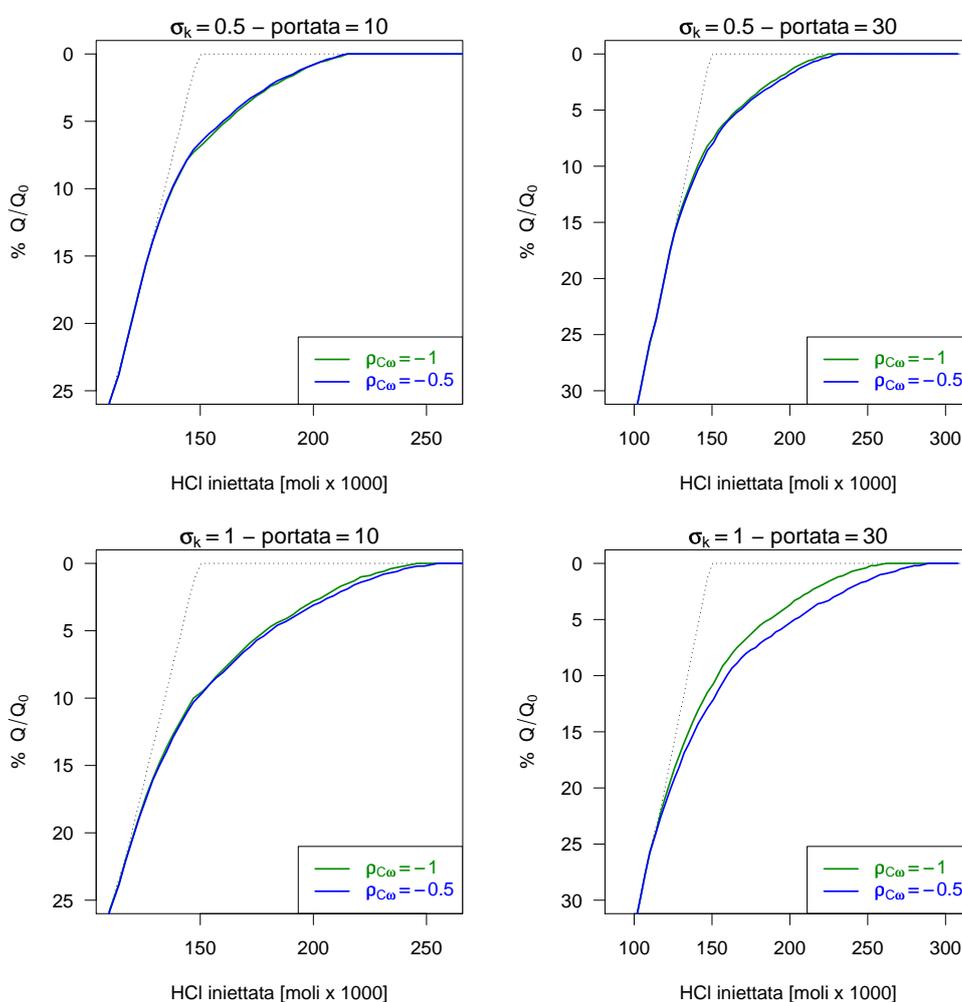


Figura 7.10: Influenza della correlazione calcite-porosità.

Anche lo scostamento delle simulazioni a calcite variabile rispetto a quelle a calcite omogenea è trascurabile; tanto che si è scelto di non appesantire i grafici con ulteriori linee. In ogni caso,

nonostante l'effetto sia talmente piccolo da non essere rappresentativo, si può affermare che l'anticorrelazione perfetta tra le gaussiane di ω e \mathcal{C} contrasta la variabilità spaziale, ovvero tende ad avvicinare il proprio comportamento a quello del mezzo completamente omogeneo, anche rispetto alle curve a calcite variabile. Al contrario, per $\rho_{\mathcal{C}\omega}$ pari a -0.5, la curva a calcite variabile è più lontana dal modello completamente omogeneo rispetto alla curva a calcite omogenea.

Questa scarsa importanza della variabilità spaziale della calcite è da ricercarsi senza dubbio nelle condizioni tutto sommato piuttosto stabili alle quali si conducono le simulazioni, nonché al modello semplificato di corregionalizzazione intrinseca scelto per le variabili. Ad ogni modo, altre prove a calcite variabile verranno condotte nel seguito, nel tentativo di validare queste deduzioni ed effettivamente controllare che il comportamento appena mostrato non sia l'effetto particolare della realizzazione scelta per le Variabili Aleatorie.

7.6 Sensitività alle fluttuazioni statistiche delle diverse realizzazioni

Finora si sono analizzati diversi parametri sulla base di simulazioni geostatistiche uniche, fissate una volta per tutte. È lecito pensare che diverse realizzazioni di Variabili Aleatorie possano fornire risultati diversi; per quantificare l'importanza della fluttuazione statistica generata da diverse realizzazioni si sono condotte alcune serie di esperienze con diverse estrazioni aleatorie per gli stessi parametri di variabilità.

I parametri fissati per le esperienze presentate nel seguito sono:

- portata 10;
- correlazione porosità-calcite -0.8;
- correlazione porosità-permeabilità 0.9;
- varianza 1.

Sono state estratte 10 realizzazioni delle gaussiane di ω , K e \mathcal{C} , costituenti il mezzo iniziale; le simulazioni HYTEC sono state condotte dapprima a dispersività 10, poi a dispersività 5. I risultati complessivi sono esposti in figura (7.11): ne risultano fluttuazioni importanti secondo la realizzazione, anche a causa del forte valore di σ impiegato nella trasformazione lognormale. Tuttavia, la dispersività discrimina molto bene le famiglie di curve, che si trovano quasi perfettamente separate dal valore di α ; il tempo di arrivo del fronte -espresso in moli di HCl iniettate, grandezza equivalente proprio al tempo- di dissoluzione esemplifica bene questo comportamento, ed è rappresentato nell'istogramma 7.11b. Sebbene 10 realizzazioni non consentano di ottenere degli istogrammi molto ben strutturati, il fatto che essi siano per la maggior parte non sovrapposti (in effetti una sola simulazione a dispersività 5 m ha un tempo di arrivo del fronte superiore al più piccolo tempo di arrivo delle simulazioni a dispersività 10) è comunque un'indicazione importante.

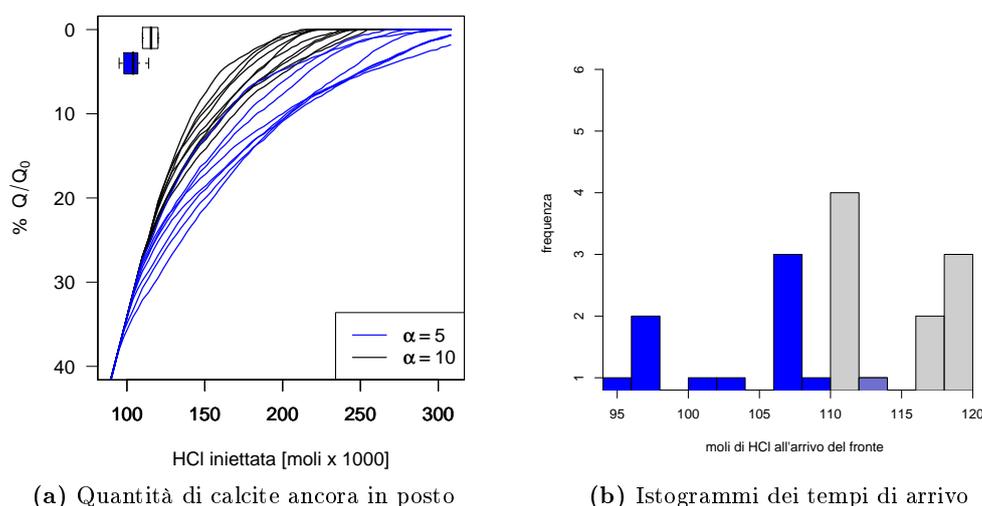


Figura 7.11: Fluttuazione nell'evoluzione dei sistemi per famiglie di 10 estrazioni diverse (σ_k 1, portata 10, $\rho_{c\omega}$ 0.8 e $\rho_{k\omega}$ 0.9) e relative esperienze a dispersività 5 (in blu) e 10 (nero).

Il tempo di arrivo (benché espresso in moli di acido iniettate) del fronte è una grandezza che ha un valore ingegneristico; di sicuro è più giustificabile e concreta rispetto alla nozione di *calcite*

completamente consumata, che pur essendo più interessante per molte applicazioni, è soggetta ad un grado molto più elevato di incertezza. In tabella (7.1) sono fissate le statistiche dei tempi di arrivo per le due famiglie di simulazioni, dove si vede che esse sono praticamente disgiunte.

	media [mol]	deviazione standard [mol]
$\alpha = 5$	114.8	4.52
$\alpha = 10$	102.5	5.32

Tabella 7.1: *Influenza della dispersività α : media e deviazione standard della quantità di acido da iniettare (equivalente al tempo nelle condizioni di calcolo considerate) affinché il fronte arrivi all'estremità del permeametro, su 10 realizzazioni del mezzo poroso iniziale.*

In generale le considerazioni riguardo l'influenza dei diversi parametri restano valide per le esperienze con diverse realizzazioni. Per brevità, e dato il carattere non sistematico di tali prove, non si includono in questa memoria alcuni risultati che tuttavia confermano la gerarchia degli effetti di dispersività, portata e varianza spiegata finora.

Con ciò si conclude l'esposizione dei risultati relativi alla dissoluzione della calcite su griglia 32×32 . Nel seguito verranno presentate le esperienze condotte su griglie differenti, che come anticipato nell'introduzione di questo capitolo, hanno come scopo quello di controllare i risultati fin qui discussi e di introdurre alcuni casi particolari che ci sono sembrati di notevole interesse.

7.7 Simulazioni su domini differenti

La prima critica che si può muovere ai risultati delle esperienze numeriche su grid 32×32 è data dalla grossolanità di una tale discretizzazione. Benché si sia mostrato che anche a questa risoluzione si arrivino ad ottenere digitazioni importanti e ad osservare l'influenza della variabilità spaziale, rimane il dubbio che un tale sistema risenta eccessivamente di effetti di bordo. Per appianare questa questione si è pensato di condurre delle esperienze su grid più **larghi**, ovvero risultanti dalla moltiplicazione per un fattore 2 o 6 del dominio quadrato nel senso perpendicolare al moto complessivo dei fluidi. Il numero di tali prove, molto più costose in termini di tempo di calcolo, è per forza di cose limitato, ciò che ne preclude ogni pretesa di sistematicità; le esperienze vanno allora considerate principalmente come validazione dei risultati ottenuti sul grid quadrato.

Si è altresì approfittato di questi grid per condurre dei test riguardanti configurazioni particolari del mezzo poroso, il più importante dei quali è la simulazione di un'interfaccia tra un mezzo poroso eterogeneo ed una *Barriera Permeabile Reattiva* (ad esempio un muro di cemento a contatto con un acquifero eterogeneo) sostanzialmente omogenea ma a forte contrasto di permeabilità rispetto al mezzo eterogeneo; questo è l'argomento della prima parte della sezione. In seguito si sfrutterà un grid ancora più largo per dimostrare chiaramente l'ininfluenza degli effetti di bordo e per confermare la consistenza delle osservazioni circa la forma del fronte.

7.7.1 Grid 64×32 , “doppia permeabilità”

Le Barriere Permeabili Reattive rivestono una notevole importanza sia nella chimica delle membrane sia nelle applicazioni idrogeologiche. L'idea alla base della serie di esperimenti è di investigare cosa succede al contatto tra un mezzo poroso spazialmente variabile ed un mezzo di fatto omogeneo, ma con caratteristiche di permeabilità differenti. In pratica, la barriera omogenea viene raggiunta in alcuni punti dalle digitazioni che si formano nella parte spazialmente variabile del dominio; l'interesse è di vedere cosa succede a questo punto nella barriera, ovvero se la digitazione si continua a propagare anche nel dominio inizialmente omogeneo o se esso rimane insensibile all'attacco localizzato.

La discretizzazione spaziale scelta per queste prove è composta da due dei grid quadrati visti in precedenza, affiancati, per un totale di 64 maglie lungo il bordo di ingresso. La simulazione geostatistica viene ottenuta con gli stessi criteri a partire da una griglia regolare 512×512 , che viene “tagliata” a metà in modo da selezionare solo la parte che ricopre il nuovo dominio HYTEC, ed in seguito si procede al cambiamento di scala di permeabilità e porosità ed alla susseguente definizione delle concentrazioni minerali (calcite omogenea, in queste prove). Si sono conservati gli stessi valori di portata: in effetti uno dei motivi che spinge a raddoppiare il grid è anche l'interesse circa l'effetto della stessa portata nei due grid.

Per simulare una barriera, circa alla metà del permeometro, le simulazioni di porosità e permeabilità vengono sostituite da valori omogenei; questo passaggio è fatto prima del cambiamento di scala per evitare problemi di continuità dovuti alla griglia “interblocco”. Il valore di permeabilità dato alla barriera è stato fatto variare tra 10^{-3} e 10^{-5} m/s, mentre la media nella parte eterogenea è sempre di 10^{-3} m/s. Per evidenziare l'effetto della variabilità spaziale, si sono condotte le simulazioni a dispersività 5m.

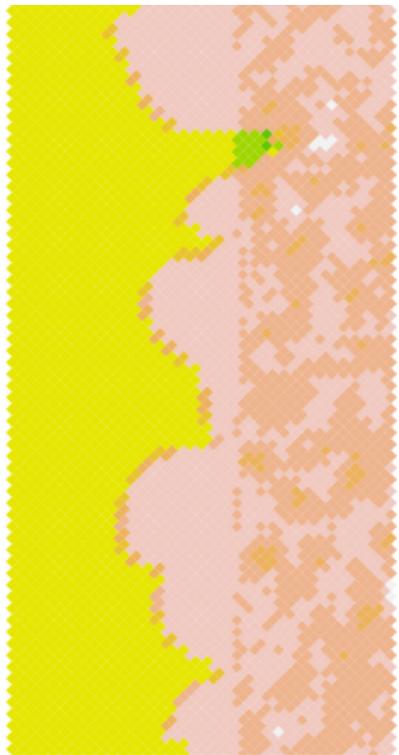
Un esempio dei risultati delle simulazioni è dato in figura (7.12). I due campi di permeabilità nella parte omogenea differiscono di due ordini di grandezza; la reazione è fotografata in un momento in cui il fronte di reazione è ben avanzato nella barriera. In effetti la barriera tende a stabilizzare l'evoluzione della forma del fronte, nel senso che anche al suo interno le strutture più profonde continuano ad avere un vantaggio nella competizione con gli altri punti del dominio. In effetti, il campo di velocità all'interno della barriera si omogeneizza molto rapidamente e,

privo di deviazioni laterali, individua le verticali sulle quali le digitazioni si propagheranno con maggior velocità; ma, poiché l'entità del contrasto di velocità è piccola, ciò non ha un impatto apprezzabile sul fronte. In pratica allora, una volta entrato nella barriera, il fronte tende ad avanzare mantenendo la propria forma.

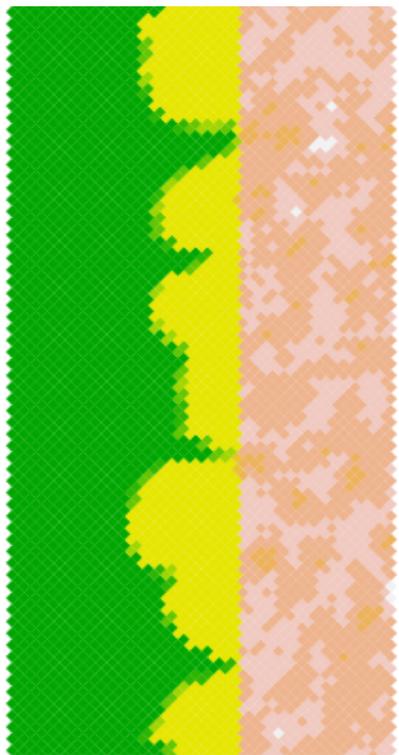
La differenza tra una barriera molto permeabile ed una poco permeabile (rispettivamente a sinistra e a destra in figura) è minima; a ciò contribuiscono le condizioni al contorno di flusso imposto, evidentemente. L'unica nota degna di rilievo è che nel caso a barriera inizialmente più permeabile gli elevati contrasti di permeabilità in prossimità dell'interfaccia favoriscono localmente l'aggiramento di "isole" di calcite non ancora dissolta nella parte variabile.

In conclusione, la barriera omogenea non interrompe completamente nè accelera in maniera sostanziale la propagazione di un fronte di reazione "eterogeneo". Più forte è il contrasto di permeabilità medio tra la barriera ed il mezzo poroso precedente, minore è la possibilità delle digitazioni di attaccare selettivamente la barriera.

Una serie di esperienze con campi variabili di porosità e permeabilità, che si omettono per brevità, ha fornito le medesime indicazioni circa l'influenza dei parametri della variabilità spaziale sull'evoluzione del sistema.



(a) Permeabilità omogenea = 10^{-3}



(b) Permeabilità omogenea = 10^{-5}

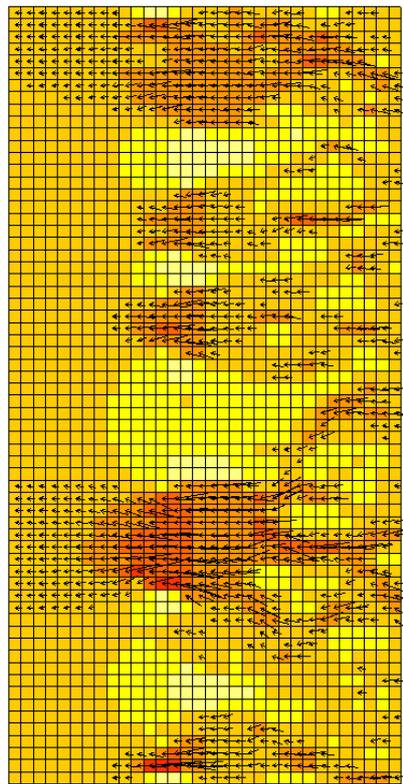
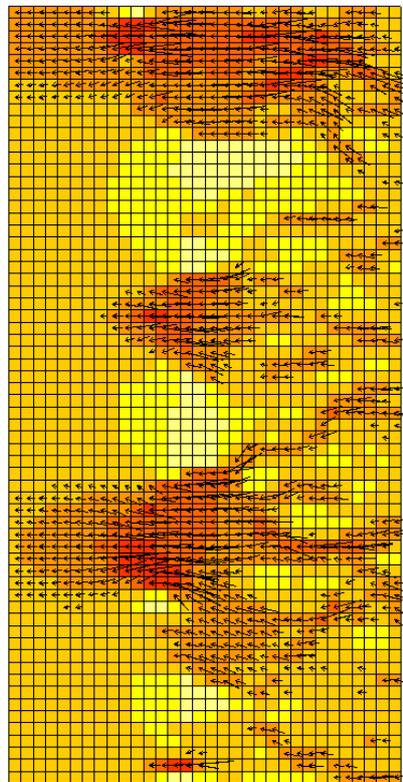


Figura 7.12: Comportamento nelle simulazioni di Barriera Permeabile su grid 64×32 , con chimica all'equilibrio, calcite inizialmente omogenea, portata 30 e dispersività 5.

7.7.2 Grid 192×32: periodicità del fronte

I risultati esposti in questa sezione riguardano un grid HYTEC composto da 192×32 maglie nella parte variabile, ovvero 6 permeametri 32×32 allineati in parallelo. Il dominio HYTEC vale allora 600×100 m.

L'interesse maggiore di questi calcoli è la ricerca di un'indicazione definitiva circa la dipendenza diretta della forma del fronte dalla portata delle simulazioni geostatistiche, ovvero il controllo degli effetti di bordo che una discretizzazione spaziale complessivamente piuttosto piccola rispetto alla portata può generare. La relativa pesantezza dei calcoli, provocata dal numero non indifferente di maglie (6144), ha limitato la possibilità di effettuare un grande numero di prove.

I parametri utilizzati per le simulazioni dei campi iniziali di porosità, permeabilità e concentrazioni di calcite, tutte condotte in condizioni di chimica all'equilibrio, sono:

- $\sigma_{\log k} = 1$, $\rho_{C\omega} = -0.8$, $\rho_{k\omega} = 1$;
- portata 10, 30 per le simulazioni gaussiane;
- dispersività 10 m.

In particolare, per le simulazioni del mezzo poroso non si è ricorso, in questo caso, al cambiamento di scala, ma si sono simulate le gaussiane di porosità, permeabilità e concentrazioni direttamente sul grid HYTEC.

La quantità di moli di calcite ancora in posto (in percentuale sulla quantità iniziale) in funzione delle moli di HCl iniettate (figura 7.13) mostra una piccola influenza dei parametri della variabilità spaziale, fatta eccezione per il distacco più improvviso dal comportamento lineare delle simulazioni a portata 30; tuttavia, man mano che le reazioni avanzano, la differenza tra le due portate si attenua. Se ne deduce che la portata è determinante ai fini dell'evoluzione di un sistema solo quando è piuttosto grande rispetto al dominio. Per meglio dire, nelle condizioni (stabili: $Pe = 0.31$) in cui si sono condotte le esperienze numeriche, le digitazioni indotte da una portata pari rispettivamente all'1.66 e al 5% della dimensione del campo non producono evoluzioni sostanzialmente diverse. Inoltre, la differenza trascurabile tra queste curve è un'ulteriore prova del fatto che variabilità della calcite, almeno presa con coefficiente di correlazione negativo tra le gaussiane in un modello di correionalizzazione intrinseca, non influisce granché sull'evoluzione del sistema.

In figura (7.15) sono riportati due esempi di calcolo a portata 10 e 30. La variabile rappresentata è la concentrazione di calcite per litro di roccia \mathcal{C} , di cui si percepisce la variabilità spaziale nella zona non ancora raggiunta dal fronte di dissoluzione. I fronti mostrano in entrambi i casi un andamento periodico: il fronte a portata 10 appare più frastagliato, con piccole strutture che si innestano su strutture più importanti; nel caso di portata 30 invece il fronte appare continuo e con un raggio di curvatura caratteristico delle digitazioni piuttosto ampio.

Molto più interessante è a questo punto l'analisi della geometria del fronte tramite WTH. A causa della grande larghezza del dominio le curve di WTH diventano per questo grid estremamente continue e leggibili, e discriminano molto bene le differenze di piccola entità che si manifestano nei diversi fronti. È bene notare che la portata delle simulazioni corrisponde a quella delle prove su grid 32×32 ; per confrontare le curve dei due grid allora si è fissato lo stesso insieme di dimensioni dell'elemento strutturante.

Ebbene, la corrispondenza tra larghezza caratteristica delle digitazioni e portata appare chiaramente dai grafici di WTH di figura (7.16). Il punto di flesso delle curve a portata 10 si trova in generale nettamente più a sinistra che per la portata 30, mentre l'altezza raggiunta dalle curve

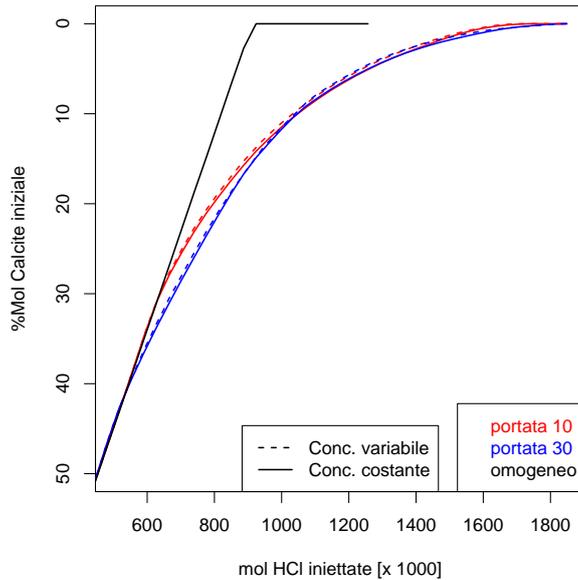


Figura 7.13: Grid 192×32 : percentuale di calcite in posto in funzione dell'iniezione di HCl. Confronto tra calcolo omogeneo, concentrazioni costanti e concentrazioni variabili

dimostra che la profondità complessiva raggiunta dalle digitazioni a portata 30 è più importante di quella a portata 10, a conferma del fatto che tante strutture a piccolo raggio di curvatura non permettono ad una di prevalere sulle altre, ma hanno l'effetto di ritardarsi a vicenda formando un fronte la cui 'superficie' appare molto discontinua ma che avanza in maniera mediamente più equilibrata. Strutture a più ampio raggio di curvatura, al contrario, raggiungono velocemente uno sviluppo tale da deviare in maniera più drastica il flusso e di concentrare le reazioni al loro interno, formando effettivamente delle lingue che avanzano decisamente in profondità, lasciando accanto a sé dei vuoti importanti.

Infine, si nota che la presenza di variabilità spaziale della calcite tende ad allargare lievemente le digitazioni, agendo dunque da stabilizzatore del sistema.

7.7.3 Continuità della forma del fronte

Data la continuità e leggibilità delle curve WTH nel caso di discretizzazione spaziale importante, si può sfruttare a fondo l'informazione che esse contengono. Ad esempio diventa possibile individuare automaticamente il punto di flesso della curva tramite derivate numeriche; oppure diventa fattibile una rappresentazione dell'evoluzione del sistema mediante curve WTH su immagini prese ad istanti successivi. Un esempio della capacità informativa di quest'ultima tecnica è riportato in figura (7.14), dove sono comparate le evoluzioni di una simulazione a portata 10 ed una a portata 30 in funzione del tempo. Il WTH per la piccola portata evidenzia rapidamente una lunghezza caratteristica, segno che effettivamente le digitazioni a piccolo raggio di curvatura sono le prime a strutturarsi. Le curve seguenti accrescono ulteriormente la propria pendenza in corrispondenza delle piccole larghezze dell'elemento strutturante durante l'evoluzione del sistema; una volta raggiunto il massimo, tendono a riabbassarsi, a spostare verso destra il punto di flesso (digitazioni che si allargano) e a diventare più rettilinee, segno che nella forma del fronte non è più ravvisabile una larghezza caratteristica. Per la portata 30, la larghezza caratteristica delle digitazioni ha bisogno di un po' più di tempo per evidenziarsi; una volta raggiunta la massima pendenza, esse tendono ad allargarsi in misura maggiore rispetto alla piccola portata.

Nel caso di grid 192×32 , dunque, la posizione del punto di flesso delle curve WTH corrisponde

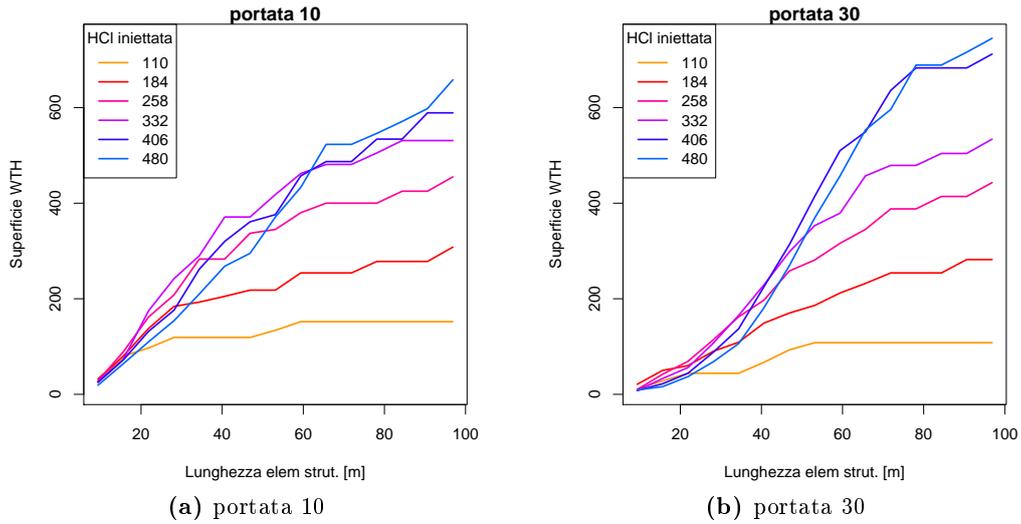
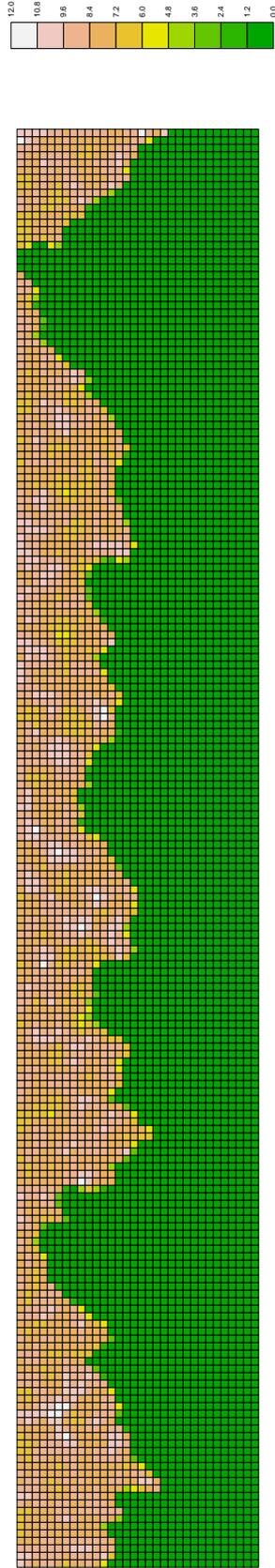
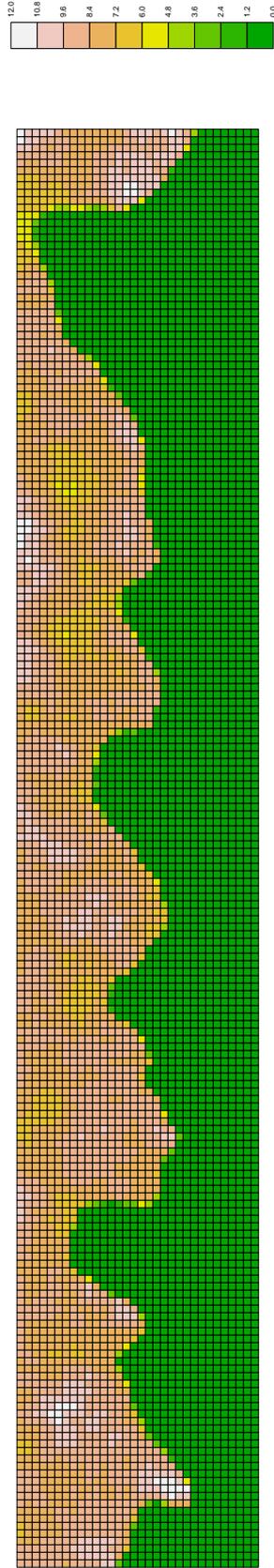


Figura 7.14: Grid 192×32 : evoluzione delle curve di White Top Hat, portate 10 e 30.

perfettamente alla portata delle simulazioni geostatistiche, a meno di un (piccolo) errore che si può immaginare proporzionale alla dispersività α delle simulazioni HYTEC, alla dimensione lineare delle maglie del dominio nonché alla portata stessa.

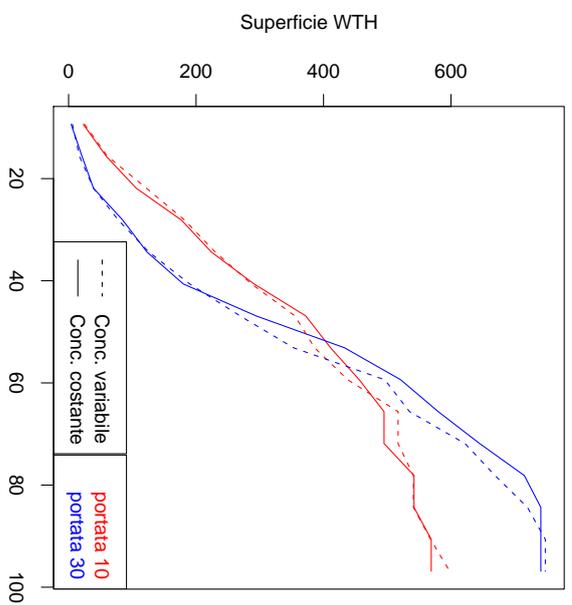


(a) Concentrazione variabile, portata **10**

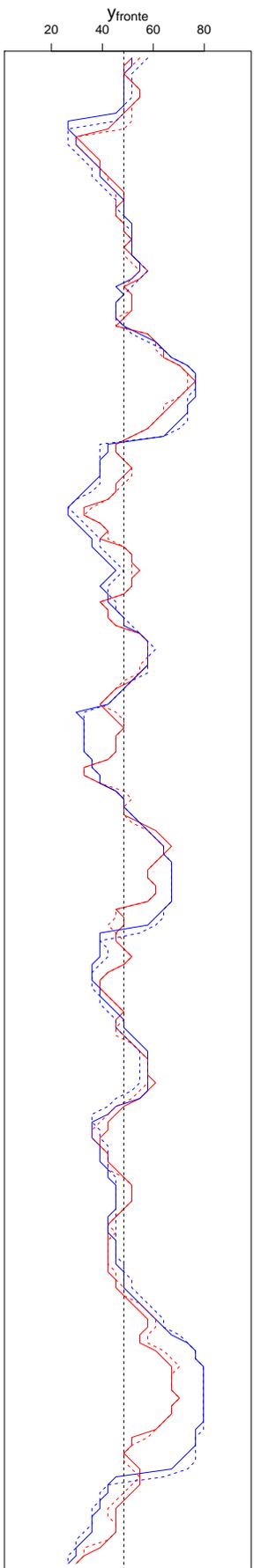


(c) Concentrazione variabile, portata **30**

Figura 7.15: Grid 192×32 : concentrazione di calcite al momento di arrivo del fronte, per portate del variogramma 10 e 30. È evidente la forma pseudo-periodica dei fronti. Le strutture che si formano sono le stesse del dominio 32×32 ; dunque dipendono solo dalle caratteristiche delle simulazioni geostatistiche e dalle condizioni idrodinamiche, non dalla discretizzazione spaziale.



(a) Geometria dei fronti (WTH)



(b) Profili dei fronti di dissoluzione

Figura 7.16: WTH e profili dei fronti per il grid 192×32 . Su una discretizzazione spaziale estesa il WTH diventa continuo, permettendo di osservare con ottima risoluzione le differenze dei fronti per diverse portate ed in presenza di variabilità spaziale della concentrazione. In particolare, l'effetto della concentrazione variabile anticorrelata alla porosità tende ad allargare lievemente le digitazioni.

7.8 Sintesi e discussione

In questo capitolo si sono esposti i risultati delle esperienze numeriche condotte per determinare l'influenza della variabilità spaziale del mezzo poroso nel caso di reazione di dissoluzione e di differenti condizioni idrodinamiche e cinetiche. La reazione di dissoluzione è *instabile* a causa della retroazione positiva della chimica sul trasporto; ciò significa che là dove la reazione è avvenuta si crea un aumento di permeabilità che tende a richiamare l'acido iniettato, con la conseguenza di accelerare la dissoluzione nella zona già attaccata e rallentarla altrove. Alla scala del dominio, ci si attendono allora digitazioni ben pronunciate o addirittura wormholes.

I parametri della variabilità spaziale presi in esame sono: la portata del variogramma delle simulazioni geostatistiche -porosità, permeabilità e concentrazioni minerali sono simulate utilizzando un modello di correionalizzazione intrinseca-, varianza lognormale della permeabilità, dalla quale si ricava grazie alla legge di Bretjinski la varianza lognormale della porosità, ed infine il coefficiente di correlazione tra le gaussiane delle variabili succitate. È stato considerato anche un altro parametro che normalmente attiene alla descrizione del mezzo poroso, quale la dispersività cinematica α . Tuttavia essa viene definita omogenea su tutto il dominio HYTEC, così che si preferisce farla rientrare nella categoria dei parametri che influenzano il regime di trasporto ("attraverso" il numero di Péclet) piuttosto che la descrizione del mezzo poroso. Infine si è considerata sia una chimica all'equilibrio locale, sia valori di velocità di reazione tali da coprire lo spettro possibile: reazione limitata dal trasporto, zona intermedia, reazione limitata dalla cinetica. Il numero adimensionale di Damköhler definisce il rapporto tra trasporto e cinetica di reazione ed individua le zone di transizione tra i regimi.

I primi risultati si basano su una serie estensiva di calcoli condotti su griglia regolare 32×32 , in configurazione permeametro, con concentrazione inizialmente omogenea di calcite. Le prove riguardano le combinazioni di valori scelti per i parametri sopraelencati, e vengono confrontati con l'aiuto di un criterio che permette di confrontare la storia evolutiva del sistema (integrale della quantità di calcite in posto in funzione della quantità di acido iniettata, equivalente al tempo) e della geometria del fronte di reazione (White Top Hat).

Un risultato importante è l'identificazione di una gerarchia tra le influenze. In primo luogo la portata del variogramma delle simulazioni geostatistiche: è il parametro che caratterizza in generale la forma del fronte di dissoluzione, ovvero la larghezza caratteristica delle digitazioni. La portata più ampia delle due considerate (10 e 30% del lato del dominio, quadrato) genera strutture più sviluppate del fronte di dissoluzione, conducendo a tempi di arrivo del fronte al bordo di uscita del permeametro mediamente inferiori. La varianza ha un effetto meno importante: il suo ruolo si limita più che altro ad amplificare l'influenza della portata, ingrandendo lo scarto rispetto al comportamento del modello inizialmente omogeneo. In termini di curve WTH, esse mostrano la larghezza caratteristica dei fronti, proporzionale alla portata, in maniera tanto più evidente quanto è forte la varianza. La correlazione tra porosità e permeabilità mostra un'influenza apprezzabile solo per le alte varianze.

La dispersività cinematica ha al contrario un effetto maggiore. Essa si oppone all'effetto della variabilità spaziale del mezzo, omogeneizzando le irregolarità locali. Le esperienze condotte con un valore di dispersività dimezzato rispetto a quello di partenza evidenziano un'estrema sensibilità dei sistemi a tale parametro, maggiore in entità (misurata come scarto rispetto al caso omogeneo) anche a quello della portata.

L'effetto della variabilità spaziale della calcite è di secondaria importanza. Il particolare modello di correlazione negativa con la porosità, scelto per le esperienze numeriche, può essere ritenuto responsabile di questo fatto.

La cinetica di reazione introduce un'ulteriore complessità al problema, modificando il comportamento lineare del mezzo omogeneo, e rendendo inutilizzabile la definizione di fronte di dis-

soluzione. Quando la velocità delle reazioni è così alta da essere prossima all'equilibrio istantaneo ($Da = 93.75$), le simulazioni spazialmente variabili si discostano nettamente dal comportamento omogeneo; man mano che la velocità di reazione rallenta però questo scarto si riduce, tanto che al raggiungimento del valore limite di cinetica molto lenta ($Da = 9.375$), la dissoluzione avviene uniformemente su tutto il dominio, indipendentemente dall'eterogeneità del campo di velocità; i modelli variabili si comportano allora in maniera molto simile al caso omogeneo.

L'entità delle fluttuazioni statistiche dovute all'estrazione aleatoria è comunque notevole: lo dimostra una serie di esperienze condotte su una famiglia di 10 simulazioni con parametri fissati di variabilità spaziale (portata 10, varianza 1, correlazione porosità/permeabilità 1) sottoposte al calcolo HYTEC una volta con dispersività 10 ed una volta 5 m. Sebbene le fluttuazioni siano importanti, la dispersività discrimina quasi perfettamente le due famiglie, la cui intersezione, in termini di curve di calcite restante in posto, è praticamente nulla.

L'ultima serie di prove presentate in questo capitolo riguarda due domini molto più larghi (2 o 6 volte) del permeametro 32×32 . Esse hanno da una parte confermato che la relazione tra larghezza delle digitazioni e portata delle simulazioni non è un effetto di bordo; dall'altra hanno mostrato che il passaggio da un mezzo poroso eterogeneo ed una barriera permeabile reattiva (omogenea) tende a stabilizzare la forma del fronte di dissoluzione nel suo "moto" verso l'estremità del permeametro.

7.8.1 Nota sul tempo di calcolo

Il tempo di calcolo delle simulazioni HYTEC è influenzato da una parte dalla discretizzazione spaziale, certamente, ma anche dalle condizioni di calcolo e dalla variabilità del mezzo poroso.

HYTEC aggiusta automaticamente il passo di discretizzazione temporale in modo da rispettare il criterio di stabilità di Courant-Friedrich-Levy (cfr. paragrafo 2.3.3). Questo criterio si può rilassare di un in maniera importante (anche di un fattore 100) a patto che la discretizzazione spaziale sia sufficientemente fine, al prezzo però di far apparire un'impresione nelle grandezze integrali quali il flusso attraverso una linea di riferimento. In generale il criterio di Courant dipende dall'eterogeneità del flusso: è infatti un criterio locale, ovvero che si applica ad ogni maglia della discretizzazione, ma che deve essere rispettato globalmente. È allora il valore massimo di velocità dell'acqua nei pori che lo determina; nel caso di trasporto reattivo con porosità che cambia nel tempo, il passo temporale ottimale allora varia nel corso della simulazione, ed in maniera non lineare e dunque non prevedibile.

Una volta stabilito il passo di discretizzazione temporale, e valutate le velocità dei flussi e le quantità di concentrazioni mobili che partecipano al trasporto, su ogni maglia della discretizzazione spaziale viene valutata la chimica, risolvendo iterativamente un sistema non lineare di equazioni, che prendono eventualmente in conto la cinetica. Maggiore il passo temporale, tanto più grande saranno le concentrazioni mobili e tanto più delicata sarà la convergenza del calcolo dell'equilibrio chimico. Si noti che anche un forte valore di dispersività cinematica ha lo stesso effetto.

In generale le iterazioni della chimica sono molto più pesanti delle iterazioni del trasporto: perciò è utile avere un passo temporale grande solo se ciò non aumenta il numero di iterazioni della chimica. Per questo motivo, in condizioni di chimica complessa, non ha molto senso agire sul criterio di Courant per avere un passo temporale ampio; più esattamente, è vantaggioso fornire al programma un valore massimo autorizzabile del passo temporale sufficientemente piccolo, in modo da cercare di limitare alla base il numero di iterazioni della chimica. Tuttavia è difficile, all'inizio di una serie di esperienze, individuare la regolazione ottimale che ottimizzi il tempo di calcolo; in particolare, i valori che forniscono i migliori risultati su un test possono non essere

validi in un altro, a causa della natura altamente non lineare delle simulazioni di trasporto reattivo. Un buon numero di prove preliminari è allora consigliabile e si dimostra vantaggioso, soprattutto se si prevede una lunga serie di esperienze.

I calcoli presentati in questa memoria sono stati condotti su un *cluster* composto da nodi bi-processore Intel Xeon a 3.40GHz ciascuno dotato di 4 GigaByte di RAM. In generale, per le simulazioni su griglia 32×32 si sono impegnati 2 nodi contemporaneamente, ovvero 4 processori; l'aumento dei processori su cui distribuire il calcolo velocizza l'esecuzione del programma ma non in maniera proporzionale; ovvero, raddoppiando il numero di processori non si raddoppia la velocità di esecuzione.

La suite *sistematica* di simulazioni HYTEC su griglia 32×32 permette di trarre delle indicazioni circa l'influenza delle condizioni di calcolo e della variabilità spaziale iniziale sulla durata delle simulazioni. Ad essa si riferisce la tabella (7.2), che riassume le statistiche aggregate per ogni parametro maggiore. La prima grande discriminante nella durata è la cinetica: aggregando tutte le simulazioni a cinetica rapida, si sfiora il raddoppio dei tempi medi rispetto al calcolo all'equilibrio; al rallentare della cinetica, poi, i tempi decrescono notevolmente. La dispersività è il secondo fattore, la cui importanza è visibile soprattutto con chimica all'equilibrio: in quel caso, le simulazioni a dispersività 5 m hanno richiesto in media il 33% di tempo in meno rispetto a quelle a dispersività 10. Una curiosità: tutte le simulazioni all'equilibrio con $\sigma_{\log k} = 0.5$ a dispersività 10 non hanno raggiunto la fine della simulazione, ma si sono arrestate dopo che tutta la calcite del permeametro era disciolta; dunque, il valore medio della durata è probabilmente sovrastimato a causa di questo fatto. Infatti la varianza lognormale delle simulazioni geostatistiche è il terzo fattore in ordine di importanza per la durata dei calcoli HYTEC: la media per le simulazioni a $\sigma = 0.5$ è di un buon 20% inferiore alla media per $\sigma = 1$ (sempre confondendo tutti gli altri parametri). Mediamente, i calcoli omogenei di riferimento si sono conclusi in 2 ore.

	Dispersività 10	Dispersività 5
equilibrio	3.9 (4/8)	2.6 (4/4)
$Da = 187.5$	5.2 (8/8)	5.3 (4/4)
$Da = 93.75$	5.9 (7/8)	4.4 (4/4)
$Da = 18.75$	3.3 (8/8)	3.4 (4/4)
$Da = 9.38$	2.5 (7/8)	2.6 (3/4)
omogeneo	$\sigma = 0.5$	$\sigma = 1$
2.0 (10/10)	3.5 (26/30)	4.6 (27/30)

Tabella 7.2: Tempi di calcolo della serie di simulazioni HYTEC “sistematiche” a porosità e permeabilità variabili su griglia 32×32 , in ore, aggregati per dispersività/condizioni cinetiche e per varianza della variabilità spaziale. Tra parentesi, il numero di simulazioni che compongono la statistica rispetto al totale delle simulazioni condotte con gli stessi parametri.

Il totale complessivo per queste simulazioni ammonta a 240h alle quali vanno sommate le 7 simulazioni di cui non si conosce il dato finale di tempo di calcolo (perché si sono -o sono state- arrestate prima), che può stimarsi intorno alle 30-35 ore. Per curiosità, si pensi al fatto che la simulazione omogenea all'equilibrio con concentrazione della soluzione iniettata pari a 0.01 molal di HCl ha impiegato 21 ore, a parità di potenza di calcolo disponibile, per dissolvere tutta la calcite del permeametro.

Le simulazioni a concentrazione di calcite variabile hanno una media di 3.2 ore, 3 per le $\sigma = 0.5$ e 3.4 per $\sigma = 1$; le 20 simulazioni, sempre a calcite variabile, riportate in figura (7.11) hanno dato una media di 3.16 ore per la dispersività 10 metri, e, sorprendentemente, 3.3 ore per la dispersività 5. Le simulazioni sul dominio 192×32 sono durate di media 1.65 *giorni*, ovvero

39.6 ore, sempre su 4 processori; per quanto riguarda il calcolo sul grid 64×32 , una media di 8 ore.

Sommando il complesso delle sole prove effettuate per la reazione di dissoluzione della calcite presentate in questo capitolo, si ottiene un tempo totale, sempre su 4 processori impegnati contemporaneamente, che si avvicina ai 35 giorni continuativi. A questo valore va aggiunto circa il 50 %, considerando tutte le prove preliminari condotte, le prove ripetute con diversi parametri temporali a causa di mancata convergenza e i test non descritti nella presente dissertazione.

Capitolo 8

Una reazione di precipitazione

Questo capitolo tratta una reazione chimica il cui effetto complessivo è opposto a quello trattato nei due precedenti capitoli: si considera la *precipitazione* di un minerale, il che comporta la perdita di porosità e dunque una diminuzione di permeabilità.

La differenza principale di un tale sistema rispetto a quello approfondito in precedenza è la retroazione **negativa** della chimica sul trasporto: nei punti del dominio in cui la reazione è più avanzata, la deposizione del nuovo minerale tende ad opporsi -a causa della perdita di permeabilità- all'arrivo di nuovo reagente, il che rallenta la reazione stessa.

In tali condizioni, che definiremmo *stabili*, l'influenza della variabilità spaziale iniziale del mezzo poroso si dimostra ridimensionata; di qui la scelta di presentare questa reazione con minor dovizia di particolari rispetto alla dissoluzione della calcite.

Ad ogni modo, le esperienze relative alla deposizione sono state condotte con gli stessi criteri di quelle viste per la dissoluzione, fornendo la base adeguata per valutare l'influenza dei parametri della variabilità spaziale sull'evoluzione del sistema.

8.1 Presentazione della reazione scelta

La reazione scelta è la deposizione di gesso che si produce a causa dell'iniezione di acido solforico in un mezzo poroso a forte componente carbonatica. Una tale reazione si può osservare in molti esempi pratici, primo tra tutti la lisciviazione *in situ* di uranio. In questo tipo di sistemi, in cui l'interesse è di recuperare gli ioni di uranio portati in soluzione da un fluido acido, la precipitazione di gesso è una reazione secondaria ed indesiderata che può abbassare l'efficienza della coltivazione del giacimento, proprio a causa della perdita di permeabilità che ne deriva.

D'altronde, proprio perché la stabilità del sistema evita il formarsi di digitazioni, si è sicuri che il fronte di reazione interessa tutto il dominio, senza lasciare zone inattaccate, aumentando la quantità di minerale recuperabile.

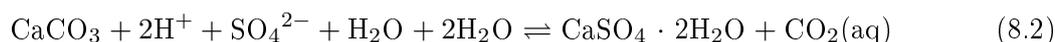
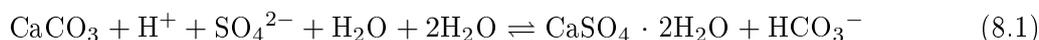
8.1.1 Formula e dettaglio della reazione

Come nel caso della dissoluzione, ci si è limitati ad un sistema estremamente semplice che è da intendersi come esemplificazione di un comportamento complessivo. Esso è costituito ancora una volta esclusivamente di inerte e di calcite, mentre la soluzione iniettata contiene acido solforico.

L'acido solforico (H_2SO_4) è un acido forte, che tende a dissociarsi completamente in acqua, abbassandone il pH. Nella reazione in esame, lo ione solfato SO_4^{2-} si lega al Ca^{2+} liberato dalla dissoluzione della calcite sottoposta ad attacco acido, per formare dell'*anidrite* (solfato di calcio anidro) o gesso a seconda delle condizioni di temperatura e di tenore in acqua.

Il gesso (solfato di calcio bi-idrato, con formula bruta $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) è un minerale molto tenero, piuttosto comune in natura, dove si può trovare sotto forma di cristalli incolori o traslucidi esteticamente apprezzabili (la *rosa del deserto* ne è forse l'esempio più noto, insieme alla varietà nobile colorata di alabastro che ricade sotto il nome di *alabastro gessoso*); più comune è tuttavia il deposito di minerale nella forma non cristallina biancastra, sovente di origine evaporitica ed in generale associata allo zolfo.

Le principali reazioni che avvengono nel sistema appena introdotto si possono scrivere nella forma:



dove ancora una volta si è preferita la notazione $\text{CO}_2(\text{aq})$ alla forma H_2CO_3 . Quello che è interessante notare è che ad una mole di calcite presente nel mezzo poroso iniziale corrisponde una mole di gesso precipitata: sapendo che il volume molare della calcite è di 36.93 ml/mol e quello del gesso 74.69 ml/mol -rapporto di 1:2, si noterà-, l'effetto complessivo della reazione è, allora, l'attesa perdita di spazio poroso.

In effetti, per le condizioni di pH considerate, la (8.2) è favorita. Le due equazioni illustrano altresì il tampone operato dai carbonati, attivo fintanto che sia presente della calcite da consumare ad opera della soluzione acida iniettata. In figura (8.1) viene raffigurato un grafico esplicativo della reazione ottenuto studiando con CHES la titolazione di una soluzione 0.1 molal di calcite mediante acido solforico. Il "ritardo" che si osserva in figura tra la dissoluzione della calcite e la precipitazione di gesso è dovuto alla forte solubilità del gesso in acqua, ed in piccola parte al comportamento *anfotero*¹ dello ione bisolfato (HSO_4^-), il quale si oppone, in sostanza, alla liberazione degli ioni SO_4^{2-} necessari alla formazione dell'anidrite, agendo in pratica da *tampone*.

Da notare anche che all'aumentare della concentrazione di H_2SO_4 , il gesso appena precipitato tende a ridissolversi; questo effetto scomparirà quasi del tutto considerando il trasporto, che sposterà le specie mobili (che restano invece in soluzione nel caso di titolazione).

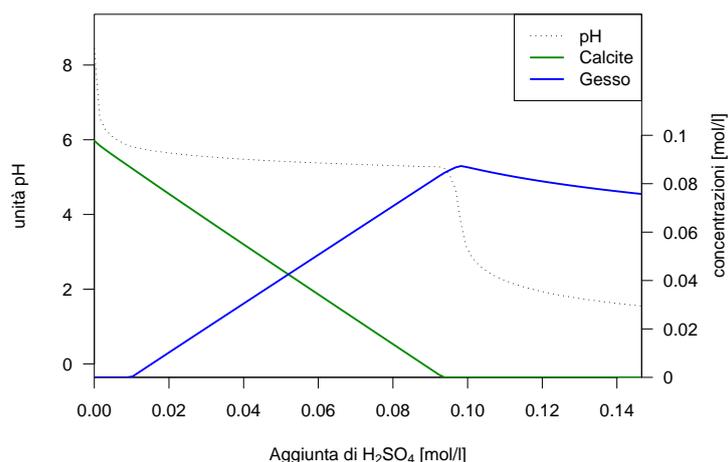


Figura 8.1: Rimpiazzo gesso/calcite ed evoluzione del pH (figura a doppia scala): titolazione di una soluzione 0.1 molal di calcite con 0.15 molal di acido solforico.

¹si definisce **anfotero** una sostanza che può mostrare sia un comportamento acido che basico.

8.1.2 Criteri di progettazione delle esperienze

Bisogna porre attenzione alla simulazione del mezzo poroso iniziale. In effetti, all'epoca delle esperienze, HYTEC non era in grado di trattare adeguatamente il caso in cui, in una maglia, lo spazio poroso fosse completamente occupato dal gesso precipitato *prima* che la calcite iniziale fosse completamente consumata. Una tale eventualità si presenterebbe piuttosto spesso se il volume iniziale di calcite fosse sufficientemente grande rispetto alla porosità, soprattutto se se ne considera la variabilità spaziale. In un sistema reale, evidentemente, la reazione si arresterebbe in quanto, a porosità molto piccola o nulla, non ci sarebbe più apporto di reagenti; oltre al fatto che non ci sarebbe spazio per la precipitazione di nuovo minerale. HYTEC invece continuerebbe a dissolvere la calcite, senza poter ulteriormente ridurre la porosità, conducendo ad un'inconsistenza dei calcoli. Per ovviare a questo problema, indipendentemente dalla risoluzione del *bug* del codice di calcolo, si è preferito allora progettare il mezzo poroso sul quale condurre le esperienze numeriche in maniera da avere *sempre*, ovvero per ogni maglia della discretizzazione spaziale, un volume iniziale di calcite inferiore alla metà del più piccolo valore di porosità.

Un grafico aiuta a comprendere visualmente il problema e la soluzione adottata (figura 8.2). Esso rappresenta il dominio dei valori possibili di ω e \mathcal{C} in una simulazione a porosità spazialmente variabile: i valori iniziali di porosità sono indicati dal segmento verticale rosso, centrato nel valore medio di 0.3 (per analogia rispetto alle simulazioni del caso di reazione di dissoluzione). Al procedere della reazione, man mano che il gesso sostituisce la calcite, la porosità diminuisce di un volume pari alla differenza dei volumi molari di calcite e gesso, moltiplicata per il numero di moli di calcite dissolta. Nel grafico, ciò equivale a tracciare due rette (la cui pendenza corrisponde al rapporto tra i volumi) che incontrano l'asse delle ordinate nel momento in cui la calcite è completamente dissolta. Ebbene, il volume iniziale di calcite autorizzabile è tale per cui l'intersezione della retta inferiore con l'asse verticale è maggiore di 0 (nelle simulazioni condotte, si è imposto $\omega_{min}=0.05$). Per $E[\omega] = 0.3$ e $\sigma_\omega = 1$, un volume iniziale di calcite pari al 15% del volume di roccia (in termini di concentrazione: 4.062 mol/l) mette allora al riparo da ogni problema. Proprio questi sono i valori utilizzati nelle esperienze mostrate nel seguito.

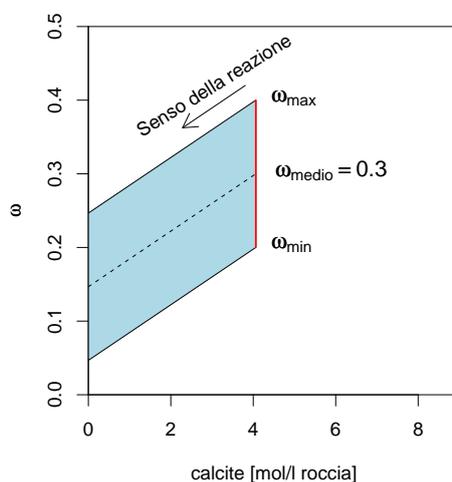


Figura 8.2: Criterio di progettazione delle esperienze. Per valori di porosità media al 30% e concentrazione di calcite pari al 15% di volume di roccia, il volume di gesso che può precipitare in ciascuna maglia del dominio lascerà sempre una porosità residua.

Data la medesima relazione deterministica derivata dalla legge di Bretjinski per il calcolo della variazione di permeabilità in seguito alla variazione di porosità, e scegliendo per la permeabilità iniziale una media di 10^{-3} m/s, la variazione indotta sulla K dalla precipitazione completa del

gesso varia in funzione del valore iniziale di porosità, ed il rapporto tra permeabilità iniziale e finale è compreso tra circa 25 e circa 8000.

8.1.3 Studio preliminare su mezzo omogeneo

Seguendo rapidamente lo stesso criterio di presentazione adottato per la reazione di dissoluzione dei capitoli precedenti, lo studio su una colonna omogenea -o, in maniera del tutto equivalente, sul dominio bidimensionale omogeneo- è utile per evidenziare il comportamento del nuovo sistema. Anche in questo caso, per guadagnare in tempo di calcolo, la soluzione iniettata ha una concentrazione di acido solforico molto elevata (1 molal), per cui la correzione delle attività ha un ruolo importante nel calcolo dell'equilibrio; ciò che non altera, in ogni caso, il senso complessivo delle simulazioni. Inoltre la soluzione iniettata è all'equilibrio con il gesso, proprio per evitare i problemi di ridissoluzione dovuti alla sua forte solubilità.

Esplicativi sono i profili di calcite, gesso e porosità in un momento della simulazione su colonna, con chimica all'equilibrio, quando il fronte di reazione ha raggiunto all'incirca la metà della colonna (figura 8.3). Ogni mole di calcite viene rimpiazzata da una uguale quantità di gesso, con perdita di porosità dovuta alla differenza dei volumi molari. Vale il solito concetto: con chimica all'equilibrio locale, una sola maglia alla volta è interessata dalla reazione; prima di essa, la calcite è completamente “trasformata” in gesso, e dopo di essa la calcite è ancora intatta.

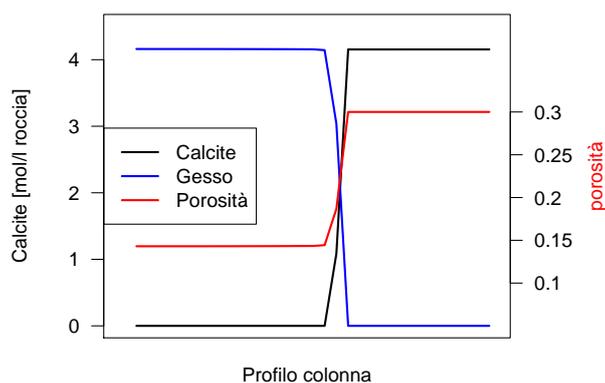


Figura 8.3: Comportamento complessivo della reazione, profilo di una colonna: per ogni mole di calcite rimpiazzata da una mole di gesso (in rapporto 1:1) si ha una perdita di porosità di 37.76 ml

Il comportamento del sistema considerando la cinetica di reazione è del tutto simile. C'è da dire che il controllo cinetico viene imposto solo alla dissoluzione della calcite, mentre la reazione di formazione e precipitazione del gesso viene considerata istantanea (ovvero, nelle simulazioni HYTEC, l'indice di saturazione del gesso vale sempre 0 laddove esista già del gesso).

La cinetica produce sul profilo della calcite lo stesso effetto che si è imparato a conoscere nei capitoli precedenti. Dapprima il profilo approssima il comportamento all'equilibrio, poi, man mano che la cinetica rallenta, il fronte di dissoluzione si allarga fino a comprendere più maglie, perdendo di fatto la propria utilità; infine, attraversata la soglia critica di reazione controllata dal trasporto o controllata dalla cinetica, il profilo diviene omogeneo (figura 8.4).

I valori di soglia del numero di Damköhler per questa reazione sono più ravvicinati rispetto a quelli osservati nell'iniezione di acido cloridrico: la transizione dal regime a controllo del trasporto a regime controllato dalla cinetica è più repentina, tanto che per $Da = 18.75$ si osserva già una dissoluzione uniforme (controllo della cinetica). Una serie di prove ha fissato intorno a 40 il valore di Da limite tra i due regimi.

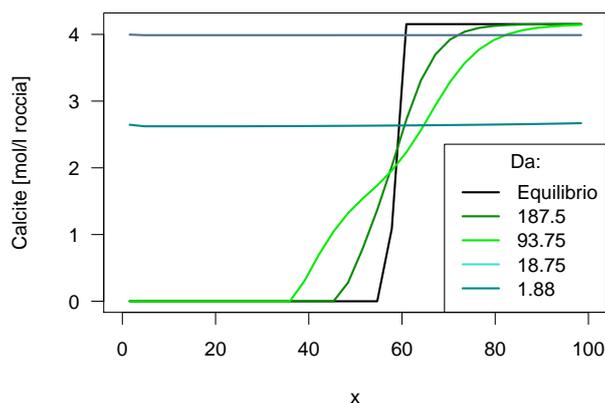


Figura 8.4: Profili di calcite in una colonna: dall'equilibrio (nero) a cinetiche di reazione via via più lente (*Da* piccoli).

L'ultima nota riguarda le condizioni al contorno di flusso imposto. Questa volta la diminuzione di permeabilità provocata dalla precipitazione di gesso induce un aumento del carico idraulico da applicare all'ingresso del permeametro per mantenere costante la portata idraulica del permeametro. Tale aumento varia linearmente, nel tempo, con l'avanzamento del fronte di reazione.

8.2 Studio di sensitività ai parametri

L'influenza dei parametri della variabilità spaziale è stata studiata con l'aiuto di una serie di esperienze su mezzi porosi simulati a partire da combinazioni dei valori di riferimento per i parametri, in maniera del tutto analoga a quanto fatto nel capitolo precedente. In questo caso è stato utilizzato il solo grid 32×32 , con gli stessi valori di $\sigma_{\log K}$, pari a 0.5 ed 1, così come di $\rho_{K\omega}$, di portata (10 e 30 m) e di dispersività (0, 5 e 10 m), sia con chimica all'equilibrio, sia con cinetica. Le prove sono limitate al caso di concentrazione di calcite omogenea.

8.2.1 Particolarità e scelta osservabili

Nonostante nello studio su CHES sia ravvisabile un piccolo *ritardo* tra la dissoluzione della calcite e la precipitazione del gesso, alla scala temporale del trasporto, per la quale i dati a disposizione sono "fotografie" ad intervalli di tempo regolare delle concentrazioni, la calcite ed il gesso si possono considerare osservabili perfettamente equivalenti ai fini dei grafici dell'integrale del minerale in posto. Infatti si ha che moli di calcite + moli di gesso = costante in ogni punto del dominio e ad ogni istante di tempo, a meno di differenze alla terza o quarta cifra decimale. Per omogeneità con il resto del documento si continuerà comunque a far riferimento alla calcite.

Si è già posto l'accento sul fatto che la reazione di deposizione tende a *riequilibrare* il sistema, con effetto opposto a quello indotto dalla variabilità spaziale iniziale. Un esempio di questo comportamento viene rappresentato in figura (8.5). Il riequilibrarsi del fronte è leggibile soprattutto nella simulazione a piccola portata, a sinistra nella figura. Essa mostra un tentativo iniziale di digitazione sulla destra, che viene però rapidamente superato da una struttura che si sviluppa più a sinistra; ma neanche questa arriverà a distaccarsi, e il fronte, riequilibrandosi una seconda volta, arriva al bordo del permeametro in maniera quasi uniforme. Per la portata 30 un tale comportamento è meno evidente, in quanto la digitazione ben sviluppata che si viene a formare ha bisogno di più *tempo* (e *spazio*) per essere riassorbita dal resto del fronte. In questo

caso si può ipotizzare un effetto di bordo dovuto alla piccola dimensione del dominio rispetto alla portata della simulazione.

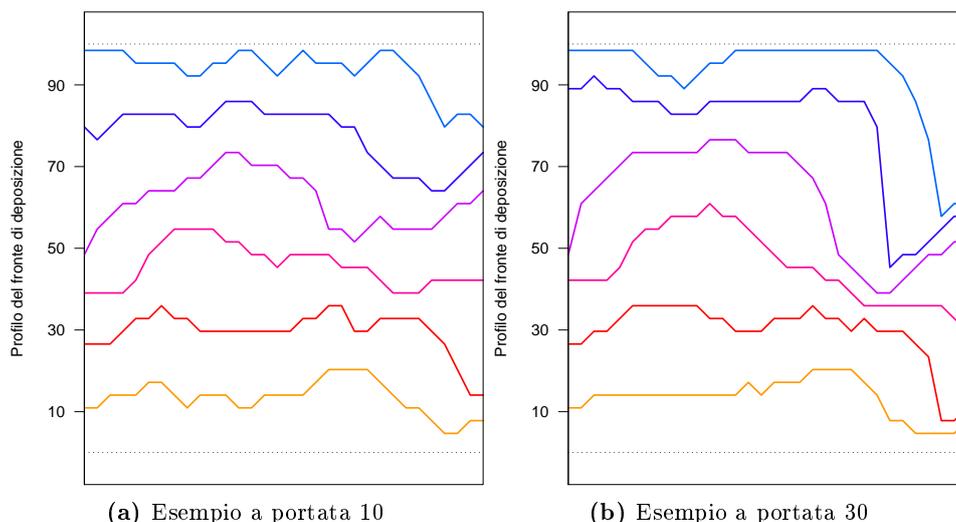


Figura 8.5: Precipitazione del gesso: evoluzione del fronte. Esso tende a riequilibrarsi durante l'avanzamento della reazione, in maniera più evidente per le piccole portate.

Il fatto che il fronte tenda a riequilibrarsi è già di per sé un'informazione importante. Il problema è che la curva del WTH diventa di fatto inservibile, in quanto la forma del fronte non è più una caratteristica *costitutiva* del sistema, ma varia essa stessa in maniera importante secondo l'avanzamento della reazione. Ciò lascia poche alternative: l'unico criterio valido per confrontare simulazioni differenti è l'integrale della quantità di minerale in posto.

Una particolarità relativa alla reazione di precipitazione è l'eventualità che essa lasci, durante l'avanzamento del fronte, zone del mezzo poroso dove la reazione non è completa, questa volta indipendentemente dal fatto che il fronte abbia raggiunto o meno il bordo esterno del permeametro. Ciò è dovuto alla possibile configurazione geometrica della permeabilità, che prevede, soprattutto a causa delle simulazioni lognormali ed isotrope utilizzate nel modello di regionalizzazione, poche zone ad alta permeabilità immerse in un mezzo a permeabilità media molto più bassa, che si prestano ad essere "cortocircuitate" soprattutto quando sono localizzate in prossimità dei bordi laterali del permeametro.

La presenza delle "isole" non attaccate costituisce una seconda possibile causa di distacco della curva della quantità totale di minerale in posto dal comportamento lineare del caso omogeneo.

8.2.2 Simulazioni all'equilibrio chimico

Le esperienze condotte mostrano che l'influenza della variabilità spaziale è piuttosto piccola. Ciò si traduce in curve integrali di minerale in posto che si discostano dal caso omogeneo solo per un breve tratto, il che è evidenziato nelle figure seguenti dalla scala utilizzata per l'asse delle ordinate, che è la metà di quella della dissoluzione.

Ad ogni modo, una prima considerazione riguarda la gerarchia dei parametri: la portata è questa volta predominante rispetto all'*amplificazione* degli scarti dal caso omogeneo prodotta dalla varianza, mentre il coefficiente di correlazione porosità-permeabilità è inversamente proporzionale alla capacità del sistema di riequilibrarsi (figura 8.6). Quest'ultimo fatto è interessante e merita una spiegazione.

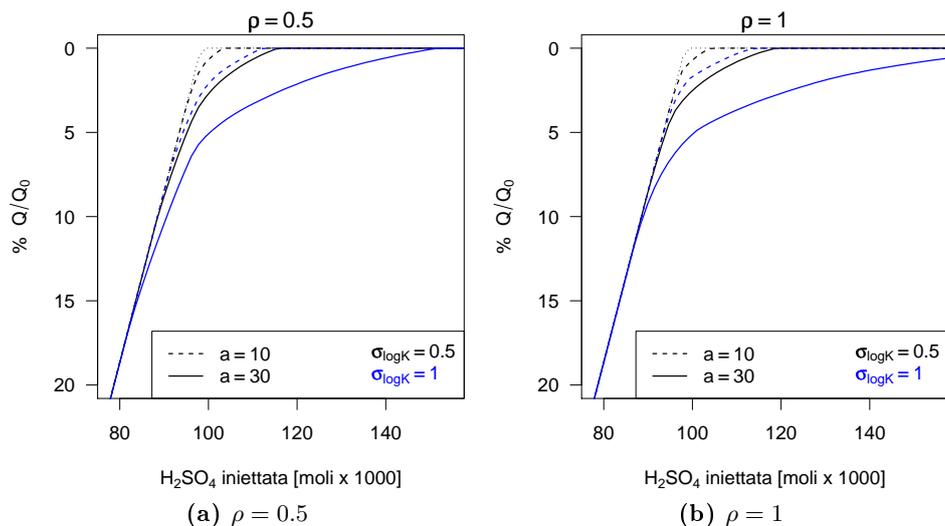


Figura 8.6: Chimica all'equilibrio: sensitività della quantità di calcite in posto ai parametri della variabilità spaziale, separando le curve per il coefficiente di correlazione. Si noti la scala della figura: le differenze rispetto al comportamento omogeneo intervengono molto tardi nelle simulazioni, e l'ampiezza dello scarto è nettamente inferiore a quanto si produceva nel caso di reazione di dissoluzione.

Il *contrasto di permeabilità* iniziale/finale dipende solo dal valore iniziale di porosità, ed è tanto più grande quanto più piccola la porosità iniziale. È la distribuzione spaziale della porosità allora a controllare in maniera importante l'*evoluzione* della permeabilità.

La correlazione tra porosità e permeabilità acquista comunque importanza soprattutto per forti portate del variogramma e forti varianze. In particolare, tanto più piccolo sarà ρ , tanto più drastica sarà la deviazione del flusso generata dalla precipitazione, in quanto le maggiori perdite di permeabilità si avranno in punti che all'inizio non erano caratterizzati da bassa permeabilità. Il fatto controintuitivo è che deviazioni drastiche del flusso tendono a *diminuire* lo scarto rispetto al caso omogeneo, favorendo il riequilibrarsi del fronte di reazione. Al contrario, per $\rho = 1$, la porosità ha un effetto meno determinante, in quanto le maggiori perdite di permeabilità si localizzano laddove essa era già minima. Il sistema perde allora in capacità di riequilibrio, allontanandosi dal comportamento omogeneo.

Tra l'altro, in queste condizioni è evidentemente massimo l'impatto delle particolari estrazioni aleatorie utilizzate per la porosità e la permeabilità.

La dispersività gioca un ruolo marginale rispetto a portata e varianza lognormale (figura 8.7). Si è incluso nei grafici il valore di $\alpha = 0$, ovvero con la sola dispersività numerica autorizzata, che tuttavia non si allontana apprezzabilmente dalle curve a dispersività cinematica 5 o 10 m; vale comunque la regola che a minor dispersività cinematica corrisponde il comportamento più lontano dall'omogeneo.

Per brevità non sono riportate le curve relative alle esperienze con cinetica. Esse in effetti non aggiungono molto ai risultati appena mostrati. Rimane il fatto che per alti valori di Da le simulazioni assomigliano al comportamento all'equilibrio, mentre al decrescere della velocità di reazione l'effetto della variabilità spaziale perde ulteriormente di importanza.

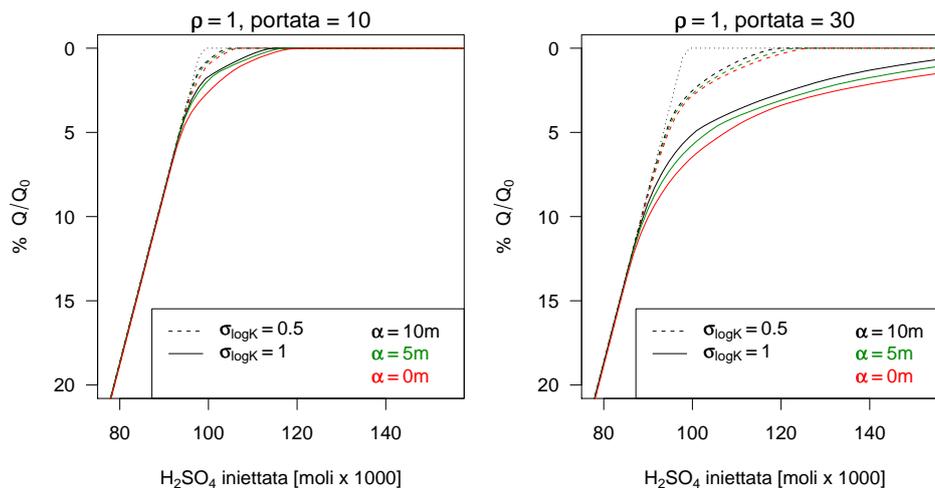


Figura 8.7: Precipitazione del gesso, chimica all'equilibrio: sensitività alla dispersività, alla varianza ed alla portata del variogramma.

Ricapitolando

In questo capitolo si è presentata una reazione che ha l'effetto globale di precipitare un minerale con perdita di porosità e dunque di permeabilità. Un tale sistema ha un comportamento complessivo opposto rispetto alla reazione di dissoluzione: la retroazione negativa della chimica sul trasporto tende a riequilibrare l'avanzamento disomogeneo della reazione indotto dalla variabilità spaziale di porosità e permeabilità.

Per questo motivo si perde la capacità di descrivere i sistemi tramite la forma del fronte di reazione, che non è più una caratteristica "intrinseca" (seppur soggetta ad evoluzione) del sistema ma una grandezza inaffidabile legata al particolare momento in cui si "fotografa" il fronte stesso. L'unica osservabile a disposizione, la quantità di minerale in posto in funzione della quantità di acido iniettato, mostra comunque inequivocabilmente che la variabilità spaziale di porosità e permeabilità ha un effetto limitato sull'evoluzione dei sistemi se li si compara al mezzo omogeneo.

Una gerarchia tra i parametri della variabilità spaziale rimane tuttavia possibile. La portata ha in questo caso il ruolo nettamente più importante, e contrasta la capacità di riequilibrarsi del sistema. La varianza lognormale amplifica gli scarti dovuti alle strutture spaziali, così come la correlazione porosità/permeabilità, seppure questa sia ancora una volta di rango inferiore. La dispersività cinematica, infine, ha un effetto minimo.

La cinetica di reazione non introduce differenze apprezzabili nelle simulazioni. I valori limite del numero di Damköhler sono tuttavia più ravvicinati, ed il passaggio da regime controllato dal trasporto a controllato dalla cinetica è più improvviso, il che rende importante la stima corretta dei coefficienti di reazione.

Capitolo 9

Conclusione

Ha dunque senso considerare la variabilità spaziale nei modelli idrogeochimici? Di quale ampiezza può essere il suo effetto? È possibile valutarla?

Queste sono le domande principali che motivano la tesi. Una risposta conclusiva non può in alcun caso prescindere dal problema specifico in esame; il complesso dei lavori svolti permette tuttavia di individuare alcuni criteri e soluzioni ed a mettere in evidenza alcuni problemi in cui si può incorrere cercando di introdurre la variabilità spaziale nei modelli accoppiati trasporto-geochimica. Prima di aprire alcune prospettive per futuri sviluppi, è bene ricapitolare i risultati ottenuti.

Sensibilità del trasporto a discretizzazione spaziale e tecnica di cambiamento di scala

La prima parte della memoria si occupa della sensibilità del trasporto alla discretizzazione spaziale, al metodo di cambiamento di scala ed, infine, alla variabilità spaziale della trasmissività. Date le caratteristiche del modello idrodinamico, volumi finiti (detti anche *differenze finite integrali*) su poligoni di Voronoï e trasmissività scalare, si sono selezionati, tra gli algoritmi rapidi di cambiamento di scala suggeriti dalla letteratura, quelli che si possono applicare al caso in esame. La *Rinormalizzazione Semplificata* è uno di essi; viene suggerito anche come applicare questo algoritmo al caso di maglia poligonale irregolare. Viene inoltre proposto un metodo di Rinormalizzazione che, fondandosi sulle caratteristiche dello schema numerico dei volumi finiti, permette di affrancare il calcolo di una trasmissività scalare dei blocchi dalla conoscenza locale della direzione del moto dell'acqua. Tale algoritmo consiste nel valutare la trasmissività di passaggio tra le maglie della discretizzazione spaziale considerando la sola componente del flusso diretta come la normale all'interfaccia tra le maglie stesse in maniera del tutto analoga a ciò che fa il modello idrodinamico.

Sebbene se ne possa dare una versione per la trasmissività equivalente delle maglie, o *intra-maglia*, la *Rinormalizzazione della Componente Normale* è per sua natura *inter-maglia*. Se ne è allora approfittato per esplorare con maggior dettaglio la possibilità di fornire al modello di calcolo idrodinamico direttamente le permeabilità inter-maglia. Nelle esperienze numeriche approntate si sono considerati tre metodi di cambiamento di scala, la Rinormalizzazione Semplificata, la Componente Normale e, a guisa di riferimento, la media *Matheron*.

Una serie estensiva di esperienze numeriche ha permesso di misurare l'impatto relativo della tecnica di cambiamento di scala sul trasporto. Il mezzo poroso studiato in questo frangente è un semplice quadrato in condizioni di tipo permeometro, con condizioni al contorno di tipo *flusso imposto*. L'osservabile scelta per confrontare i mezzi equivalenti è il flusso cumulativo di

tracciante perfetto attraverso una linea di riferimento, convenzionalmente posta all'uscita del permeometro. L'idea alla base delle esperienze è di generare una serie di campi di trasmissività *geostatistica*, ovvero su griglia fine e regolare, variandone la lunghezza di correlazione e la varianza, per poi calcolarne le trasmissività equivalenti per un set di domini HYTEC differenti per geometria e "densità" delle maglie, e sottoporre al programma le differenti rappresentazioni del mezzo.

Due gruppi di esperienze sono state condotte: il primo prevede un cambiamento di scala piuttosto ridotto, da un grid geostatistico 64×64 a un lattice regolare di 16×16 e 8×8 quadrati, mentre nel secondo caso si passa da un grid 500×500 ad un set di domini HYTEC diversi per forma e densità dei poligoni.

Il primo problema è stato di identificare l'influenza delle condizioni di calcolo e della discretizzazione spaziale sulla precisione ottenibile nell'osservabile flussi cumulativi. Una tale attenzione è ben riposta: esistono problemi di imprecisione di ordine numerico, legati al passo di discretizzazione temporale utilizzato nei calcoli idrodinamici, o all'imposizione delle condizioni al contorno, che devono essere valutati con cura. Più importante, l'effetto della *dispersione numerica*, autorizzata nello schema di discretizzazione ai volumi finiti adottato, non è riducibile; poiché essa dipende dalla dimensione delle maglie, confrontare domini differenti diventa complicato.

Cionondimeno, i numerosi calcoli di trasporto effettuati hanno permesso di raggiungere risultati conclusivi. Il calcolo di trasmissività inter-maglia ha il vantaggio rispetto al corrispettivo intra-maglia di fornire una rappresentazione più precisa della variabilità spaziale, sia a livello della distribuzione statistica delle trasmissività equivalenti (osservato attraverso i grafici quantile-quantile rispetto alla trasmissività geostatistica), sia a livello del calcolo idrodinamico, meno sensibile alle diverse discretizzazioni spaziali.

Si è trovato che la distanza di correlazione della simulazione e la varianza della logtrasmissività sono i parametri che maggiormente influenzano il trasporto, con un'importanza nettamente maggiore rispetto alla tecnica di cambiamento di scala. Il *rapporto* tra dimensione media delle maglie della discretizzazione e portata della simulazione geostatistica costituisce un criterio di importanza pratica notevole: se è minore di $\frac{1}{4}$, allora anche per elevati valori di varianza ($\sigma_{\log K} > 2$) la tecnica di cambiamento di scala, *qualunque essa sia*, non introduce un *errore sistematico* apprezzabile nelle simulazioni idrodinamiche. Tale limite può essere abbassato se si calcolano trasmissività inter-blocco e, naturalmente, al diminuire della varianza della logtrasmissività.

Gli altri effetti, quelli propri della tecnica di upscaling, sono di secondo ordine; nessuno dei tre metodi considerati, sia in versione inter- che in intra-maglia, ha mostrato un comportamento sistematico rispetto agli altri nei calcoli di trasporto. Di fatto, discrepanze apprezzabili tra i diversi cambiamenti di scala sono evidenziati solo in corrispondenza delle alte varianze e delle piccole portate; nei calcoli dove sia presente il riferimento, i metodi inter-maglia forniscono risultati leggermente più aderenti al riferimento, o, in mancanza di questo, meno sensibili alla forma ed alla dimensione delle maglie.

Quello che interessa ai fini del proseguimento del lavoro è allora che, almeno per gli esempi trattati e nelle condizioni considerate, se il rapporto tra la portata del variogramma e la dimensione delle maglie è sufficientemente elevato, le tre tecniche sono in sostanziale accordo. Nel seguito si è pertanto arbitrariamente scelto di usare la Rinormalizzazione della Componente Normale in versione inter-maglia. Essa è stata scelta poiché sembra la più coerente con le ipotesi alla base del problema dei grid non-strutturati, non soffrendo inoltre di limitazioni quanto alle ipotesi iniziali sulla distribuzione delle trasmissività geostatistiche (lognormalità, isotropia) e sulla conoscenza locale della velocità dell'acqua; per meglio dire, tutte queste ipotesi sono derivate proprio dalla discretizzazione spaziale scelta dal modellista.

Reazioni chimiche e variabilità spaziale

L'argomento centrale della tesi è l'effetto della variabilità spaziale iniziale del mezzo poroso nel caso di reazioni che producono dissoluzione o precipitazione di minerali, a seconda delle differenti condizioni idrodinamiche e cinetiche. Le reazioni scelte sono di segno opposto: la reazione di dissoluzione, che provoca un aumento di porosità, è *instabile* a causa della retroazione *positiva* che ciò comporta sul trasporto, il che accentua la formazione di digitazioni o addirittura *wormholes* nel fronte di reazione. Al contrario, la perdita di porosità (e dunque di permeabilità) dovuta alla precipitazione di minerali tende a riequilibrare l'avanzamento disomogeneo della reazione indotto dalla variabilità spaziale iniziale di porosità e permeabilità.

La *relazione porosità/permeabilità* riveste un'importanza basilare nei modelli studiati. Essa viene utilizzata in senso *probabilistico* per le simulazioni iniziali correlate delle proprietà del mezzo poroso, ma anche in maniera *deterministica* per aggiornare la permeabilità del mezzo quando per precipitazione o dissoluzione di minerali ci sia una variazione dello spazio poroso. Si fa dunque l'ipotesi che la correlazione iniziale sia valida anche al variare della composizione mineralogica del mezzo, il che costituisce un'assunzione piuttosto forte: i fenomeni di deposizione e dissoluzione avvengono alla scala microscopica, e sono influenzati dall'architettura originale dello spazio poroso oltre che dalle condizioni idrogeochimiche; per risolvere numericamente il problema accoppiato chimica-trasporto, lavorando ad una scala superiore a quella del *volume elementare rappresentativo*, è necessario fare alcune ipotesi sui fenomeni che intervengono alla scala microscopica. La relazione porosità/permeabilità ne è proprio un esempio; data la sua importanza pratica, essa è una scelta fondamentale nei modelli.

Tra le varie leggi empiriche proposte in letteratura, adatte a diversi tipi di roccia, si è considerata la relazione di *Bretjinski*, originariamente ricavata per le sabbie.

Quando si considerano le reazioni chimiche, è basilare prendere in conto la *competizione* tra l'apporto di reagenti dovuto al trasporto e la velocità con cui le reazioni li consumano. Il numero adimensionale di *Damköhler Da* definisce il rapporto tra trasporto e *cinetica di reazione* ed individua le zone di transizione tra i regimi in cui uno dei due fattori predomina. La formulazione del numero di Damköhler richiede nondimeno un po' di attenzione, ed è sostanzialmente arbitraria in quanto dipende a sua volta dalla formulazione della legge cinetica e dal tipo specifico di problema studiato.

In definitiva, la serie di esperienze numeriche approntate condotte su griglia regolare 32×32 , in configurazione permeametro, riguarda da una parte i parametri della variabilità spaziale del mezzo poroso, e dall'altra quelli idrodinamici e cinetici associati al problema di trasporto reattivo.

Tra i primi si contano: la portata delle simulazioni geostatistiche -porosità, permeabilità e concentrazioni minerali vengono simulate utilizzando un modello di corregeionalizzazione intrinseca-, varianza lognormale della permeabilità, che fissa tramite la legge di Bretjinski la varianza lognormale della porosità, ed infine il coefficiente di correlazione tra le gaussiane delle variabili succitate. La *dispersività cinematica* del mezzo, anche se attinente piuttosto alla descrizione del mezzo poroso, è stata sempre definita omogenea; si preferisce includerla nel novero dei parametri idrodinamici e cinetici del sistema (essa influenza il regime di trasporto attraverso il numero di *Péclet*).

Il secondo gruppo riguarda essenzialmente la velocità di reazione (espressi dal numero *Da*): l'equilibrio locale, certamente, ma anche valori tali da coprire lo spettro possibile da reazione limitata dal trasporto, zona intermedia, a reazione limitata dalla cinetica.

Le prove riguardano le combinazioni di valori scelti per tutti questi parametri. I risultati vengono confrontati con l'aiuto di due osservabili, una focalizzata sulla storia evolutiva del sistema, l'*integrale della quantità di minerale in posto in funzione del tempo o della quantità*

di acido iniettata, ed un'altra invece che caratterizza con precisione la geometria del fronte di reazione ad un istante fissato: il *White Top Hat*, una misura presa in prestito dalla morfologia matematica.

I risultati più interessanti si hanno, come anticipato, per una reazione di tipo dissolutivo. La scelta per le esperienze numeriche è ricaduta, essenzialmente per motivi di tempo di calcolo, sulla dissoluzione di un mezzo poroso contenente il 30% in volume di calcite ad opera di una soluzione fortemente concentrata di HCl.

L'identificazione di una *gerarchia* tra le influenze è il risultato maggiore. In primo luogo vi è la portata del variogramma delle simulazioni geostatistiche: esso è il parametro che caratterizza in generale la forma del fronte di dissoluzione, ovvero la larghezza caratteristica delle digitazioni. Le grandi lunghezze di correlazione favoriscono l'apparire di strutture più sviluppate del fronte di dissoluzione, il che conduce a tempi di arrivo del fronte al bordo di uscita del permeametro mediamente inferiori. La varianza ha un effetto meno importante: *amplifica* l'influenza della portata, ingrandendo lo scarto rispetto al comportamento del mezzo inizialmente omogeneo. La correlazione tra porosità e permeabilità mostra un'influenza apprezzabile solo per le alte varianze. Le curve *White Top Hat* confermano che la larghezza caratteristica dei fronti è proporzionale alla distanza di correlazione, in maniera tanto più evidente quanto più è forte la varianza.

La dispersività cinematica ha un effetto maggiore. Essa *si oppone all'effetto della variabilità spaziale* del mezzo, omogeneizzando le eterogeneità del campo di velocità. La differenza tra i calcoli con dispersività pari al 10% o al 5% del lato del permeametro è flagrante, tanto da poter affermare che la sua influenza è maggiore in entità (misurata come scarto rispetto al caso omogeneo) anche a quello della portata del variogramma. In condizioni di dispersività molto piccola i sistemi diventano altamente instabili ed i calcoli HYTEC mostrano canalizzazioni anche per mezzi inizialmente omogenei.

Una serie di prove che utilizzano un modello di correlazione negativa con la porosità hanno mostrato che l'influenza della variabilità spaziale della calcite è di secondaria importanza. Nonostante, questo risultato pare legato al particolare modello scelto per le esperienze numeriche, e si può ipotizzare che per altri modelli di corregeionalizzazione si ottengano risultati differenti.

Con la cinetica di reazione si introduce un'ulteriore complessità al problema, modificando il comportamento lineare del mezzo omogeneo, e rendendo inutile la definizione di fronte di dissoluzione. In condizioni di alta velocità di reazione, tanto da farla ritenere prossima all'equilibrio ($Da = 93.75$ nella formulazione adottata per tale grandezza), la cinetica accresce lo scarto delle simulazioni spazialmente variabili rispetto al comportamento omogeneo; al rallentare della velocità di reazione però lo scarto si riduce, tanto che in corrispondenza di un valore limite $Da = 9.375$ la dissoluzione avviene uniformemente su tutto il dominio indipendentemente dall'eterogeneità del campo di velocità. In tal caso, i modelli spazialmente variabili si comportano in maniera molto simile al caso omogeneo.

Per riassumere, le condizioni più favorevoli allo sviluppo ed all'accrescimento della variabilità spaziale sono grande portata e piccola dispersività cinematica, correlazione porosità/permeabilità vicina a 1 e condizioni prossime alla frontiera tra i regimi di controllo cinetico o idrodinamico.

Una serie non sistematica di esperienze conclude la parte relativa alla reazione di dissoluzione. Innanzitutto si è controllata l'entità delle fluttuazioni statistiche dovute all'estrazione aleatoria, che si dimostra comunque notevole. Anche in questo caso la dispersività discrimina chiaramente le famiglie di simulazioni di mezzo poroso estratte. Infine ci si è assicurati con esperienze su domini molto più larghi dell'originale 32×32 che la relazione tra larghezza delle digitazioni e portata delle simulazioni non è un effetto di bordo.

Per il sistema a retroazione negativa si è scelta la deposizione di gesso che interviene quando

un minerale carbonatico come la calcite viene attaccata da una soluzione acida di acido solforico. Il comportamento complessivo è opposto rispetto alla reazione di dissoluzione: l'avanzamento disomogeneo della reazione indotto dalla variabilità spaziale tende ad essere riequilibrato nel corso dell'evoluzione del sistema.

Una gerarchia tra i parametri della variabilità spaziale rimane tuttavia possibile. La portata del variogramma ha in questo caso il ruolo nettamente più importante, e contrasta la capacità di riequilibrarsi del sistema. La varianza lognormale amplifica gli scarti dovuti alle strutture spaziali, così come la correlazione porosità/permeabilità, seppure questa sia ancora una volta di rango inferiore. La dispersività cinematica, infine, ha un effetto minimo.

La cinetica di reazione non introduce differenze apprezzabili nelle simulazioni. I valori limite del numero di Damköhler sono tuttavia più ravvicinati, ed il passaggio da regime controllato dal trasporto a controllato dalla cinetica è più improvviso, il che rende importante la stima corretta dei coefficienti di reazione.

Prospettive

Le esperienze condotte nell'ambito di questa tesi, pur ragionevolmente numerose, sono solamente preliminari, data la grande quantità di parametri che è possibile considerare. Ciò che resta da fare supera largamente ciò che è stato fatto; e gli interrogativi da porsi sono ancora estremamente numerosi.

Innanzitutto bisogna sottolineare la relativa specificità delle condizioni di calcolo con cui si sono condotte le esperienze numeriche oggetto della tesi; altre condizioni meritano di essere oggetto di studio. Gli stessi risultati permangono anche con condizioni ai limiti differenti, ad esempio di carico imposto, o con domini di geometria completamente diversa dal semplice permeometro? Ancora, restano da esaminare altre possibili relazioni tra parametri, sia dal punto di vista della correlazione nelle distribuzioni spaziali, sia dal punto di vista delle leggi che regolano l'evoluzione stessa del mezzo poroso. Numerose sono in effetti le "zone d'ombra" del modello accoppiato, a cominciare proprio dalle relazioni utilizzate alla scala idrodinamica per sintetizzare i fenomeni che intervengono alla scala dei pori. Ciò è sì importante dal punto di vista teorico, ma ancora di più visto l'impatto che esse hanno nel caratterizzare l'evoluzione di un sistema.

Esistono molti modelli di correionalizzazione possibili; in questa tesi ci si è limitati in realtà ad uno dei più semplici, ovvero il modello intrinseco con variogramma sferico, isotropo. Andando verso l'applicazione a casi reali, sicuramente si incontreranno altre strutture spaziali (stratificazioni, inclusione di lenti, forti anisotropie nella distribuzione spaziale dei minerali, o della permeabilità . . .): si guarda con curiosità ai risultati che essi possono dare in rapporto a quelli qui ottenuti.

È poi assolutamente necessaria una valutazione più attenta di quanto non presentato in questa tesi della variabilità spaziale di Da e Pe . In un mezzo inizialmente eterogeneo, essi variano considerevolmente nel dominio, ed a maggior ragione durante l'evoluzione del sistema. Non si parla qui solo di variabili utili a *descrivere* il sistema; esse potrebbero rivelarsi utile anche alla sua *simulazione*.

Il passaggio ad un caso "fisico" di applicazione reale, in laboratorio o sul campo, costituisce probabilmente il naturale sviluppo del lavoro svolto per questa tesi. Bisogna allora pensare ad una chimica più realistica, che, sostanzialmente, significa più complessa di quella qui affrontata. Ciò si traduce quasi certamente in tempi di calcolo più impegnativi; ma il passaggio ad un caso "reale" rappresenta un compito difficile sotto aspetti ben più fondamentali. Ad esempio: si ha la possibilità di caratterizzare in maniera convincente la variabilità spaziale iniziale dei mezzi porosi reali? Fino a che punto, e con quali criteri, si possono *semplificare*, nei modelli idrogeochimici,

i sistemi reali? Come si possono calibrare i parametri e, soprattutto, le relazioni tra essi, in assenza di dati precisi?

Occorrerebbe indagare in profondità l'evoluzione e la consistenza della relazione porosità/permeabilità, e se possibile ricavarne di realistiche. Una possibilità interessante potrebbe essere fornita dalle tecniche di analisi di immagine applicate a sistemi di misura dell'architettura dello spazio poroso come la risonanza magnetica: dallo studio dell'evoluzione degli spazi porosi e del corrispettivo aumento/decremento di permeabilità in seguito alla variazione di composizione mineralogica è forse possibile ricavare relazioni calibrate su misure sperimentali allo specifico caso in esame, nel caso ideale correlate alle condizioni idrodinamiche e cinetiche in cui la reazione avviene. Si noti che, a rigore, la permeabilità potrebbe dipendere piuttosto dalla concentrazione di un determinato minerale, che a sua volta può dipendere, in un contesto chimico complesso, dalla competizione tra differenti reazioni, determinata eventualmente dalle condizioni locali di cinetica (che possono essere spazialmente variabili ...).

Ma la relazione porosità/permeabilità non è la sola ad essere utilizzata dal modello. Esistono anche: la superficie specifica, la tortuosità, la superficie reattiva dei minerali ... Tutti questi parametri sono stati considerati in forma semplificata, o addirittura implicita, nelle esperienze di questa tesi; ma anche l'effetto della loro variabilità merita di essere indagato.

Non c'è dubbio: il trasporto reattivo, in particolare considerando la variabilità spaziale, è un dominio di ricerca vasto e proficuo la cui importanza non farà che crescere negli anni a venire, in ragione dei grandi interessi economici e scientifici legati ai processi che esso permette di studiare.

Conclusion

Finalement, cela a-t-il du sens de prendre en compte la variabilité spatiale dans les modèles hydrogéochimiques ? Quelle est l'ampleur de ses effets ? Peut-on l'évaluer ? Les principaux résultats sont d'abord récapitulés, et des perspectives sont ensuite proposées.

Sensibilité du transport à la discrétisation spatiale et à la technique de changement d'échelle

La première partie du mémoire aborde la sensibilité du transport à la discrétisation spatiale, à la méthode de changement d'échelle et enfin, à la variabilité spatiale de la transmissivité. Quelques algorithmes rapides de changement d'échelle, compatibles avec les caractéristiques du code hydrodynamique utilisé (*différences finies intégrales*, maillage polygonal de Voronoï, transmissivité scalaire) ont été sélectionnés de la littérature. La *Renormalisation Simplifiée* a été étendue aux maillages irréguliers. Une autre méthode de renormalisation a été proposée, qui exploite les propriétés du schéma en volumes finis, et ne nécessite pas d'hypothèse sur la direction locale du flux. Dans le calcul de la transmissivité de passage, seule est prise en compte la direction du flux normale à la frontière entre mailles adjacentes, de façon analogue au calcul du modèle hydrodynamique. Quoiqu'il soit possible d'en déduire un calcul de la transmissivité équivalente d'une maille, cette *renormalisation de la composante normale* est en fait un calcul *inter-maille*, qui a été comparé à la version également inter-maille de deux autres méthodes de changement d'échelle : la renormalisation simplifiée et la moyenne de *Matheron*. Une série extensive d'expériences numériques a été conduite pour un milieu simplifié de type perméamètre, avec une condition de flux imposé. Le critère retenu est le flux cumulé d'un traceur parfait à travers une ligne de contrôle en sortie du perméamètre. Deux groupes d'expériences ont été effectués : le premier avec un changement d'échelle réduit, à partir d'un maillage initial 64×64 fournissant le résultat « de référence », regroupé en 16×16 et 8×8 mailles régulières ; le second, à partir d'un maillage initial 500×500 , regroupé en mailles de géométries et de dimensions variées. Dans une première étape, des calculs menés sur un milieu constant ont permis de quantifier l'influence des conditions numériques et de la discrétisation spatiale sur le critère de flux choisi : des imprécisions numériques sont apparues, liées au pas de la discrétisation temporelle pour le calcul hydrodynamique, à la façon dont la condition de flux est fixée (qui doit être définie bien soigneusement), et surtout à la dispersion numérique autorisée dans le schéma aux volumes finis. Cette dernière est inévitable, car elle dépend de la dimension du maillage, ce qui complique la comparaison entre grilles de géométries différentes. L'essentiel des comparaisons est cependant mené sur un ensemble de simulations géostatistiques sur les grilles fines initiales, pour différentes portées et différents paliers, à partir desquelles sont calculées les transmissivités équivalentes des différents maillages plus grossiers. Par rapport à la transmissivité intra-maille, la transmissivité inter-maille fournit une meilleure représentation du milieu, comme le montrent la comparaison des distributions (graphe de quantiles ou *Q-Q plot*) par rapport au maillage de référence, ou les résultats du calcul hydrodynamique, moins sensibles aux divers maillages. Il est aussi apparu que

la portée et la variance du logarithme de la transmissivité ont une influence majeure relativement à la méthode de changement d'échelle retenue. Le rapport de la dimension moyenne des mailles à la portée présente une grande importance pratique : même pour un écart-type logarithmique élevé ($\sigma_{\log K} > 2$), tant que ce rapport reste inférieur à $\frac{1}{4}$, la méthode de changement d'échelle quelle qu'elle soit n'introduit pas d'erreur systématique appréciable sur le résultat du transport. Ce rapport peut être augmenté dans le cas du calcul de la transmissivité inter-blocs et évidemment, lorsque l'écart-type du logarithme de la transmissivité décroît. Les effets de la technique de changement de support proprement dit sont du deuxième ordre, et n'apparaissent que pour des écarts-types élevés, ou lorsque la portée est petite par rapport aux dimensions des mailles grossières. Pour la série de calculs pour lesquels le résultat de référence sur le maillage initial est disponible, les calculs inter-mailles fournissent des résultats légèrement meilleurs. Ces calculs paraissent également moins sensibles à la forme et à la dimension des mailles.

À condition que les dimensions des mailles grossières restent suffisamment petites par rapport à la portée, les trois techniques de changement de support apparaissent équivalentes dans les exemples traités. Pour la suite, la version inter-maille de la renormalisation de la composante normale est retenue, car ce changement d'échelle paraît bien adapté à des mailles *destructurées*, c'est-à-dire à un maillage irrégulier, et il se calcule très simplement dans le cas des polygones de Voronoï.

Réactions chimiques et variabilité spatiale

L'étude de l'effet de la variabilité spatiale initiale du milieu poreux sur les réactions de dissolution ou de précipitation des minéraux constitue le sujet principal de la thèse. Deux réactions « opposées » ont été retenues : la dissolution de la calcite, instable, a une *rétroaction positive* sur le transport par augmentation de la porosité et par suite de la perméabilité, ce qui accentue la formation de digitations sur le front de réaction ; au contraire le dépôt de gypse tend à rééquilibrer l'avancement de la réaction, à cause de la diminution de la porosité.

La relation entre porosité et perméabilité revêt une importance majeure dans ces tests. Elle intervient dans la modélisation *probabiliste* du milieu initial, à travers la corrélation de ces deux variables, mais aussi pour la mise à jour de la perméabilité du milieu en cours de réaction, effectuée de façon *déterministe* à partir de la variation de volume des pores. On a posé une hypothèse forte, à savoir que la corrélation initiale restait encore valide après les transformations minéralogiques dans le milieu. En effet, à l'échelle microscopique, les phénomènes de dissolution ou de dépôt dépendent des conditions hydrogéochimiques, mais également de la morphologie des pores. Résoudre le problème couplé géochimie-transport à une échelle plus grossière que le *volume élémentaire représentatif* (VER) nécessite ainsi de poser des hypothèses portant sur les phénomènes qui se passent à l'échelle microscopique. La relation porosité-perméabilité est l'un des choix fondamentaux de la modélisation.

Parmi d'autres lois empiriques fournies par la littérature, adaptées à différents types de roches, la relation de Bretjinski, initialement formulée pour des sables, a été retenue.

Pour l'étude du transport réactif, il est essentiel de prendre en compte la *compétition* entre l'apport des réactifs par le transport, et la vitesse avec laquelle ils sont consommés par les réactions. Le nombre adimensionnel de *Damköhler* Da définit le rapport entre le transport et la cinétique de réaction ; ce rapport permet de détecter les zones de transition entre les régimes dans lesquels l'un de ces deux facteurs prédomine. Sa formulation demande quelques précautions, mais reste finalement arbitraire car elle dépend en fait des lois cinétiques et du type de problème étudié.

La série d'expériences numériques conduite sur une grille régulière 32×32 en configuration de type perméamètre porte d'une part sur l'influence des paramètres décrivant la variabilité spatiale : portée des simulations géostatistiques multivariées de la porosité, de la perméabilité ainsi que de la concentration minérale, effectuées en modèle de corrélation intrinsèque, variance logarithmique de la perméabilité, qui détermine celle de la porosité à travers la loi de Bretjinski, coefficient de corrélation des transformées logarithmiques de la porosité et de la perméabilité. La dispersivité cinématique du milieu a été choisie homogène.

D'autre part, différents régimes ont été examinés : chimie localement à l'équilibre, ou vitesse de réaction couvrant les trois régimes possibles (réaction limitée par le transport, situation intermédiaire, réaction limitée par la cinétique). Les essais combinent les valeurs attribuées à ces différents paramètres. Pour les comparaisons, deux observables sont retenues : l'évolution globale du système au cours du temps (ou de façon équivalente en fonction de la quantité d'acide injecté), à travers l'évolution de la quantité d'un minéral donné dans le perméamètre (par exemple, la calcite), et un critère décrivant la forme du front de réaction, le *White Top Hat*, dérivé d'une méthode de filtrage classique en morphologie mathématique.

Les résultats les plus intéressants (et les plus spectaculaires) sont observés pour la réaction de dissolution. Le milieu choisi contient 30% de calcite, dans lequel est injecté une solution de HCl fortement concentrée.

Le résultat principal est une hiérarchisation des différents effets : la portée du variogramme détermine la largeur des digitations. En particulier, une augmentation de la portée favorise la chenalisation, et diminue le temps de traversée de perméamètre par l'acide injecté (temps de percée). La variance a un effet moins marqué, elle tend à amplifier l'effet de la portée : une variance plus forte augmente la profondeur des digitations, mais n'en modifie pas sensiblement la largeur. La corrélation entre les transformées logarithmiques de la porosité et de la perméabilité n'a qu'un effet limité, surtout visible lorsque la variance est élevée. Au contraire, la dispersion cinématique a un effet important, tendant à réduire l'influence de la variabilité spatiale du milieu par l'homogénéisation des fluctuations du champ de vitesses. L'écart entre les résultats obtenus respectivement pour une dispersivité égale à 5 ou 10% du côté du perméamètre est flagrant, ce qui permet de dire que ce paramètre a une influence qui dépasserait celle de la portée (pour les cas considérés) quand les résultats sont comparés à une même référence, le milieu homogène. Pour des valeurs très faibles de la dispersivité, le système devient instable, et les résultats d'HYTEC font apparaître une chenalisation, même pour un milieu initial homogène. Des expériences menées en introduisant une corrélation spatiale négative entre la porosité et la teneur en calcite montrent une faible influence de cette dernière ; mais ces expériences doivent être poursuivies, pour confirmer ou infirmer la généralité de ces résultats sous d'autres conditions de calcul.

La cinétique de réaction introduit un autre degré de complexité ; même en milieu homogène, la notion de front de réaction est remise en cause. Quand la vitesse de réaction est élevée (ce qui correspond à une valeur élevée du paramètre Da), le système est proche de l'équilibre, mais la cinétique augmente l'écart des simulations par rapport au cas du milieu homogène. Réciproquement, quand la cinétique de réaction diminue (et donc aussi le paramètre Da) la dissolution intervient dans tout le champ, indépendamment de la vitesse du flux, et le système avec une variabilité spatiale initiale tend à se comporter comme un milieu initialement uniforme.

Les conditions les plus favorables à l'accroissement de la variabilité spatiale sont donc une grande portée à l'échelle du champ, une dispersivité cinématique basse, une corrélation fortement positive entre porosité et perméabilité, et enfin une cinétique de réaction proche de l'équilibre. Un autre ensemble d'expériences a montré l'importance des fluctuations dues aux différents tirages, ce qui a des conséquences pratiques si l'on veut évaluer l'incertitude sur un résultat prévisionnel ; ces expériences ont aussi validé l'importance du paramétrage de la dispersivité. Enfin, des calculs

sur un domaine beaucoup plus vaste ont montré que la largeur des digitations précédemment obtenues n'était pas affectée par la largeur du champ de 32×32 mailles utilisé.

Le système à rétroaction négative (dépôt de gypse par l'attaque de la calcite par de l'acide sulfurique) montre bien, en présence de variabilité spatiale dans le milieu initial, une tendance au rééquilibrage au cours de son évolution. La portée joue ici un rôle très important, une portée plus grande tendant à limiter possibilités de rééquilibrage du système. Ces effets sont amplifiés avec la variance logarithmique ou la corrélation porosité-perméabilité ; la dispersivité cinématique a un effet minime. Enfin, le passage d'un régime contrôlé par la transport à un régime contrôlé par la cinétique de réaction est peu clair, rendant en pratique nécessaire d'évaluer avec précision la paramétrage de la réaction, notamment le nombre Da .

Perspectives

Les expériences numériques menées dans ce travail ont mis en évidence la nécessité de tenir compte de la variabilité spatiale du milieu, ce qui ouvre le champ à de très nombreuses questions.

Les cas examinés sont élémentaires, et il faudrait d'abord varier les conditions de calcul, notamment les conditions aux limites et la géométrie du champ. De même, la modélisation des différentes variables a été simplifiée ; d'autres lois de probabilité ou d'autres modèles de variogrammes, simples ou croisés peuvent être testés pour décrire le milieu initial. Il reste de nombreuses « zones d'ombre », à commencer par les relations utilisées à l'échelle de la maille pour résumer les phénomènes qui se passent à l'échelle des pores. Ces questions sont importantes du point de vue théorique et du point de vue pratique, car elles ont des conséquences importantes sur l'évolution du système.

Non seulement d'autres modèles de corégionalisation sont à considérer (variogrammes anisotropes, par exemple), mais il sera surtout intéressant de comparer les résultats obtenus pour différentes classes de modèles décrivant le milieu initial : stratifications, inclusions lenticulaires par exemple.

Un point très important, non abordé ici, est la caractérisation de la variabilité spatiale des nombres Da et Pe . En présence de variabilité spatiale du milieu initial, ces paramètres également devraient varier dans le champ (en étant eux-mêmes simulés), mais aussi être modifiés au cours de l'évolution du système.

Le passage à la modélisation d'un cas « physique », d'application réel en laboratoire ou sur le champ, constitue la suite « naturelle » de ce travail, ce qui nécessite d'abord d'envisager la chimie de façon plus réaliste, c'est-à-dire plus complexe, et certainement avec des temps de calcul plus importants. Mais le passage à un cas réel pose des questions encore plus fondamentales. Par exemple : aura-t-on vraiment la possibilité de caractériser la variabilité spatiale du milieu initial de façon convaincante ? Jusqu'à quel point, et suivant quels critères, les systèmes réels peuvent-ils être simplifiés pour la modélisation hydrogéochimique ? En l'absence de données suffisantes, comment calibrer les paramètres, et surtout les relations entre ces paramètres ?

En particulier, il conviendra de revenir sur la relation porosité-perméabilité, sur sa cohérence et son évolution au cours de la transformation du système, afin de proposer une relation plus réaliste. On peut penser à l'apport des techniques d'analyse d'image appliquées à l'imagerie du milieu poreux, comme la résonance magnétique. L'évolution de l'espace poreux et de la variation de perméabilité associée, en relation avec les variations de composition minéralogique pourrait être confrontée aux relations déduites de mesures expérimentales. Dans l'idéal, il faudrait pour cela tenir compte des conditions hydrodynamiques et cinétiques. Dans certains cas, la perméabilité pourrait dépendre principalement de la concentration en un minéral donné, elle-même

résultant, dans un contexte chimique complexe, de la compétition entre plusieurs réactions, influencées éventuellement par la cinétique locale. Outre la relation porosité-perméabilité, d'autres relations utiles pour la modélisation restent à explorer : entre la surface spécifique, la tortuosité, la surface réactive des minéraux ... Tous ces paramètres ont été ici pris en compte de façon simplifiée, voire implicite. Mais l'effet de leur variabilité spatiale mérite d'être investigué.

Le transport réactif, en particulier avec la prise en compte de la variabilité spatiale, est un vaste domaine de recherches, dont l'importance ne fera que croître dans les années à venir, en raison des grands intérêts économiques et scientifiques liés aux systèmes qu'il permet d'étudier.