



MODELLAZIONE DEL COMPORTAMENTO CHEMO-MECCANICO DI ROCCE DI COPERTURA NELL'AMBITO DELLO STOCCAGGIO GEOLOGICO DI CO₂

Liliana Gramegna

Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Politecnico di Milano

liliana.gramegna@polimi.it

Giorgio Volontè

Eni SpA

giorgio.volonte@eni.com

Guido Musso

Dipartimento di Ingegneria Strutturale, Edile e Geotecnica, Politecnico di Torino

guido.musso@polito.it

Gabriele Della Vecchia

Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Politecnico di Milano

gabriele.dellavecchia@polimi.it

Sommario

Il settore energetico deve affrontare nuove sfide legate al cambiamento climatico ed alla transizione energetica. Tuttavia, è accettato che nel breve e nel medio periodo la riduzione delle emissioni nette di gas serra sarà possibile solo se il cambio del mix energetico verrà affiancato allo stoccaggio di anidride carbonica. Dal punto di vista geotecnico, lo stoccaggio geologico di anidride carbonica è caratterizzato da alcuni nuovi aspetti da considerare, che riguardano, soprattutto il ruolo giocato dalle interazioni geochimiche che possono avvenire tra il fluido interstiziale delle rocce coinvolte e la loro componente solida, con possibili effetti sul comportamento idro-meccanico di tali materiali. In questa nota si propone una strategia numerica avanzata che permette di riprodurre gli effetti geochimici indotti dalla dissoluzione di anidride carbonica nel fluido interstiziale e le conseguenti modifiche sul comportamento idro-meccanico delle rocce di copertura, aspetto fondamentale per la valutazione dell'efficacia a lungo termine delle operazioni di stoccaggio.

1. Introduzione

E' ampiamente accettato dalla comunità scientifica che la causa primaria del surriscaldamento globale sia l'incremento della concentrazione in atmosfera dei cosiddetti 'gas serra', in particolare l'anidride carbonica. Per limitare gli effetti climatici indotti dal surriscaldamento globale sono state proposte numerose strategie di decarbonizzazione: tra queste, lo stoccaggio geologico di anidride carbonica rappresenta l'opzione più realistica nel breve e nel medio periodo per ridurre sostanzialmente le emissioni nette di CO₂ in atmosfera. Per garantire uno stoccaggio sicuro di CO₂ con un orizzonte temporale di migliaia di anni è necessaria la presenza sia di un giacimento che di una roccia di copertura, caratterizzata da bassa permeabilità e che rimanga integra nel tempo. Tali caratteristiche possono essere garantite da acquiferi profondi di acqua salata (*deep saline aquifers*), giacimenti esausti di petrolio o gas e da giacimenti di carbone non estraibile (*unminable coal seams*) (Busch et al, 2010). Il fatto stesso che

esistono dei giacimenti naturali implica che alcuni litotipi abbiano delle capacità di agire come barriere rispetto alla migrazione di gas verso l'atmosfera su scale temporali geologiche (dell'ordine del milione di anni). Nell'ambito dei progetti di stoccaggio di anidride carbonica si vuole tuttavia garantire che la possibile interazione geochimica con la CO₂ non vada ad alterare le proprietà delle rocce di copertura, come argilliti ed evaporiti, che si sono naturalmente rivelate adatte allo stoccaggio.

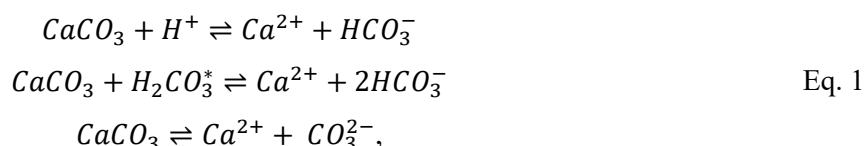
Con particolare riferimento alle argilliti (*shales* nella letteratura anglosassone), le loro proprietà meccaniche e di trasporto sono controllate essenzialmente dal comportamento dei minerali argillosi che le compongono: la capacità di agire come barriera di rocce di copertura argillose intatte è infatti legata alla presenza di argille con elevata superficie specifica, da un lato caratterizzate da un elevato valore di entrata dell'aria, dall'altra molto sensibili a interazioni di tipo elettro-chimico (Della Vecchia et al, 2019, Musso et al, 2024).

Da un punto di vista ingegneristico, le interazioni di tipo capillare ed elettro-chimico determinano le caratteristiche del comportamento idro-meccanico di questi materiali a livello di punto di volume (REV), influenzandone la porosità, la tessitura, la conducibilità idraulica, la compressibilità e la resistenza al taglio (Espinoza & Santamarina, 2012). Ad esse si possono sovrapporre interazioni di tipo geochimico legate alla dissoluzione dell'anidride carbonica nel fluido interstiziale originario: l'anidride carbonica disciolta, oltre ad essere soggetta ai classici processi di trasporto di tipo convettivo e diffusivo, causa un incremento di acidità del fluido interstiziale, con possibili reazioni chimiche e dissoluzione/precipitazione dei minerali costituenti la roccia da cui possono derivare variazioni delle proprietà idrauliche e meccaniche.

In questa nota si presenta un modello idro-chemo-meccanico di trasporto reattivo in grado di riprodurre gli effetti di un incremento di acidità indotto dalla dissoluzione di anidride carbonica nei fluidi interstiziali di materiali argillosi. Il modello consta dell'equazioni di bilancio della massa d'acqua in mezzo poroso saturo e del bilancio di massa di ciascuna specie primaria disciolta in acqua, in accordo con l'approccio presentato da Steefel & Lasaga (1994), ed è in grado di considerare sia le reazioni chimiche omogenee all'equilibrio che la dissoluzione/riprecipitazioni di componenti solide. Dal punto di vista meccanico, la variazione di massa di calcite calcolata attraverso il modello idro-geochimico è stata infine utilizzata all'interno di un modello elasto-plastico con destrutturazione meccanica e chimica, per riprodurre l'effetto sul comportamento meccanico di un' argillite cinese (Longmaxi Shale) soggetta ad una interazione forzata con anidride carbonica.

2. Il modello di trasporto reattivo per la valutazione della quantità di calcite disciolta

Il modello di trasporto sviluppato considera sia le reazioni di equilibrio (omogenee ed istantanee) dell'anidride carbonica disciolta in acqua, sia la cinetica di dissoluzione della calcite in ambiente acido (si veda Appelo & Postma, 2004, Gramegna et al, 2023). La dissoluzione della calcite è a sua volta legata alla variazione di porosità e della conducibilità idraulica della roccia di copertura, generando un accoppiamento di tipo idro-geochimico. Le condizioni iniziali di tipo chimico sono state ottenute attraverso la soluzione di un problema di speciazione chimica, risolto attraverso il software PHREEQ-C, mentre l'integrazione numerica delle equazioni differenziali a derivate parziali (bilancio della massa dell'acqua e delle specie primarie disciolte) e delle equazioni algebriche non lineari (per ottenere la concentrazione reale di tutte le specie chimiche coinvolte) è stata effettuata attraverso il codice numerico agli elementi finiti Comsol Multiphysics®, secondo l'approccio presentato da Lopez Vizcaino et al (2021). In questa nota, per motivi di spazio, ci si concentra esclusivamente sul processo di dissoluzione della calcite, tradizionalmente riprodotto attraverso le seguenti reazioni:



Il tasso di calcite disciolta si può calcolare attraverso la teoria della transizione di stato (si veda Hu et al, 2022) attraverso la relazione:

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

dove k^{acid} , $k^{neutral}$, k^{carb} [mol/(m² s)] sono i tassi di dissoluzioni specifici (determinati empiricamente), $K_{eq,calc}$ è la costante di equilibrio per la dissoluzione di calcite in acqua, e a_X è l'attività della specie chimica X, che a sua volta dipende dalla concentrazione chimica della specie stessa. La variazione nel tempo della frazione volumetrica di calcite ϕ_{CaCO_3} è quindi:

$$\frac{d\phi_{CaCO_3}}{dt} = -r_{CaCO_3} * S_{CaCO_3} * V_{m,CaCO_3} * \phi_{CaCO_3} \quad \text{Eq. 3}$$

dove S_{CaCO_3} è la superficie specifica della calcite e $V_{m,CaCO_3}$ è il volume molare della calcite. E' possibile infine valutare la variazione di porosità della roccia di copertura ϕ causata dalle reazioni chimiche di dissoluzione attraverso la relazione (ottenuta sotto l'ipotesi di assenza di deformazioni volumetriche dovute alla variazione della composizione chimica del fluido interstiziale):

$$\phi = 1 - \phi^{non-reac} - \phi^{CaCO_3} \quad \text{Eq. 4}$$

dove $\phi^{non-reac}$ è la frazione volumetrica solida non reattiva. Il modello numerico di trasporto reattivo è stato validato attraverso il benchmark numerico presentato in Hu et al (2022), sviluppato per riprodurre uno scenario geochimico nel quale la dissoluzione di calcite causa modifiche permanenti alle proprietà di trasporto del mezzo poroso. In particolare, il benchmark numerico è volto a simulare una prova dove è imposto all'interno di una colonna di sabbia (con presenza di calcite nel solo strato intermedio) un flusso di acido solforico. La dissoluzione di calcite è legata alla variazione di porosità attraverso l'Eq.4, mentre la variazione di permeabilità è legata alla variazione di porosità attraverso la relazione di Kozeny-Carman. La Fig. 1 mostra un confronto tra le previsioni del modello presentato e quello sviluppato da Hu et al (2022), in termini di variazione lungo la lunghezza della colonna di calcite disciolta, porosità e permeabilità, ad un tempo di 400 ore dall'inizio dell'iniezione di acido. L'accordo tra i due modelli è soddisfacente, e le differenze possono essere ascritte alla diversa discretizzazione spaziale e al differente schema numerico adottato.

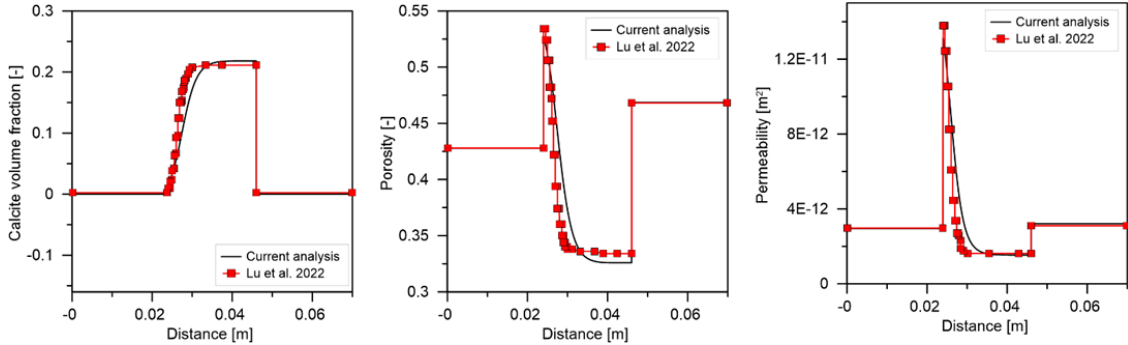


Fig 1. Confronto tra il modello proposto e il benchmark di Hu et al (2022) in termini di evoluzione spaziale della frazione volumetrica di calcite, porosità e permeabilità ad un tempo di 400 ore dall'inizio dell'iniezione acida.

3. Sul legame tra la modellazione meccanica e il modello di trasporto reattivo

3.1 Equazioni del modello

Uno dei vantaggi dei modelli elasto-plastici inelastici con destrutturazione, come introdotti da Gens & Nova (1993), è quello di poter essere facilmente estesi per riprodurre la degradazione del materiale dovuta a sollecitazioni chimiche. Questo aspetto è particolarmente rilevante nel contesto dello stoccaggio geologico di anidride carbonica, a cause della potenziale dissoluzione di calcite indotta dalla dissoluzione dell'anidride carbonica nel fluido interstiziale. Per riprodurre la degradazione chimica

indotta dall'acidificazione del fluido interstiziale nell'ipotesi che l'unico minerale interessato da dissoluzione sia la calcite, le variabili interne del modello elasto-plastico possono essere modificate introducendo esplicitamente l'effetto della destrutturazione indotta dall'interazione tra calcite, acqua ed anidride carbonica, nonché i suoi effetti in termini di resistenza e rigidità. Partendo da un approccio mutuato da Gajo et al (2019), è possibile introdurre una nuova variabile, detta massa specifica di calcite disciolta m_b , definita come il rapporto tra la massa di calcite e la massa totale della componente solida. Tale variabile permette l'accoppiamento tra il comportamento meccanico del materiale e le reazioni geochimiche indotte dall'acidificazione del fluido interstiziale attraverso l'evoluzione della variabile di danno h :

$$\dot{h} = h_{dev} |\dot{\varepsilon}_{dev}^p| + h_{vol} |\dot{\varepsilon}_{vol}^p| + h_{chem} \dot{m}_b, \quad \text{Eq. 5}$$

dove h_{vol} , h_{dev} e h_{chem} sono tre parametri costitutivi del modello, e ε_{vol}^p ed ε_{dev}^p indicano le deformazioni plastiche volumetriche e deviatoriche. Il legame tra la variabile di danno e la variabile di bonding b è definito come in Nova & Gens (1993):

$$b = b_0 e^{-(h-h_0)}, \quad \text{Eq. 6}$$

dove h_0 e b_0 sono i valori iniziali di h e b . La variabile b a sua volta interviene nella definizione della superficie di snervamento: valori positivi di b implicano sia un incremento di pressione di preconsolidazione, sia la presenza di resistenza a trazione (si veda Gens & Nova, 1993, per dettagli sulla formulazione). Coerentemente con le evidenze sperimentali e con il quadro concettuale proposto in Gajo et al (2019), anche le proprietà elastiche del materiale dipendono dalla degradazione chimica e meccanica. Questo effetto può essere riprodotto nel contesto dell'accoppiamento elasto-plastico, che permette di sfruttare l'ipotesi che l'energia libera elastica a livello macroscopico sia costituita dalla combinazione lineare dell'energia libera del materiale senza cementazione e di quella del materiale completamente cementato. È possibile quindi scrivere la rigidità volumetrica elastica del materiale K e il suo modulo di taglio G come

$$\begin{aligned} K &= K_g (1 - a_b^{\alpha_d}) + K_b a_b^{\alpha_d} \\ G &= G_g (1 - a_b^{\alpha_d}) + G_b a_b^{\alpha_d} \end{aligned} \quad \text{Eq. 7}$$

dove K_g e G_g sono la rigidità elastica volumetrica e il modulo di taglio del materiale disgregato, K_b e G_b sono la rigidità elastica volumetrica e il modulo di taglio della calcite, α_d un parametro del modello e a_b una variabile che esprime il grado di cementazione normalizzato:

$$a_b = \frac{b}{b_0}. \quad \text{Eq. 8}$$

Il legame tra i risultati delle simulazioni geochimiche e la variabile interna b può quindi essere imposto attraverso la relazione

$$\dot{m}_b = \rho_{s,calc} \frac{d\phi_{CaCO_3}}{dt}. \quad \text{Eq. 9}$$

3.2 Simulazione di dati sperimentali

Il modello proposto nella sezione 3.1 è stato utilizzato per riprodurre i dati sperimentali presentati da Lyu et al (2018) su provini di *Longmaxi shale*, un'argillite proveniente dal bacino di Sichuan in Cina. I provini sono stati esposti all'anidride carbonica per diversi intervalli temporali, e quindi sottoposti a prove di compressione triassiale non consolidata non drenata. L'esposizione a CO_2 dovrebbe causare l'acidificazione del fluido interstiziale della roccia, con conseguente dissoluzione dei minerali costituenti, secondo il percorso seguente: (i) la CO_2 disciolta reagisce con l'acqua del fluido interstiziale formando acido carbonico (H_2CO_3); (ii) H_2CO_3 si dissocia parzialmente, formando ioni carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) e idrogeno (H^+); (iii) a causa di questo processo di dissociazione, il pH del fluido interstiziale saturo di CO_2 disciolta decresce, causando dissoluzione della calcite e potenziali modifiche delle proprietà meccaniche della roccia. Per quantificare gli effetti indotti dalla dissoluzione

della CO₂ nel fluido interstiziale, l'evoluzione della massa di calcite disciolta $\Delta m_b(t) = m_{b0} - m_b(t)$ è stata riprodotta attraverso il modello numerico descritto nella Sezione 2. Le analisi FEM hanno riprodotto il processo di trasporto reattivo indotto dalla dissoluzione di CO₂ nel provino, permettendo di calcolare la calcite disciolta nel provino a contatto con CO₂ sia in condizioni critiche che supercritiche. I provini erano caratterizzati da una frazione iniziale in peso di calcite del 4.4%, con una porosità iniziale $\phi = 0.272$. La concentrazione di ioni H⁺ applicata come condizione al contorno è stata stimata dalla pressione della CO₂ (7 e 9 MPa per condizioni subcritiche e supercritiche, corrispondenti a 1.05 mol/m³ and 1.19 mol/m³). La massa di calcite disciolta ottenuta dalle due simulazioni numeriche è mostrata in Fig. 2, quasi coincidente per le condizioni subcritiche e supercritiche.

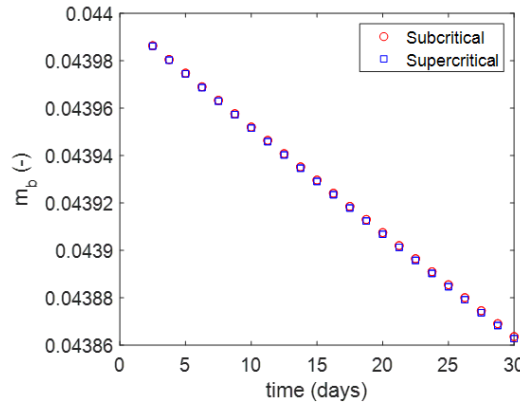


Fig 2. Evoluzione temporale della calcite disciolta m_b ottenuta dalle simulazioni numeriche effettuate.

La Fig. 3 mostra le previsioni numeriche della successiva prova di compressione triassiale non consolidata non drenata, ottenute dalla legge costitutiva introdotta nella sezione 3.1 ed effettuate a partire dai valori della variabile interna b stimati da Fig. 2. Il modello costitutivo, integrato numericamente attraverso una routine costitutiva sviluppata in ambiente Matlab® (Cattaneo et al, 2014), è in grado di riprodurre correttamente la diminuzione della resistenza di picco (legata alla diminuzione del dominio elastico) e del modulo di taglio al crescere del tempo di esposizione all'anidride carbonica.

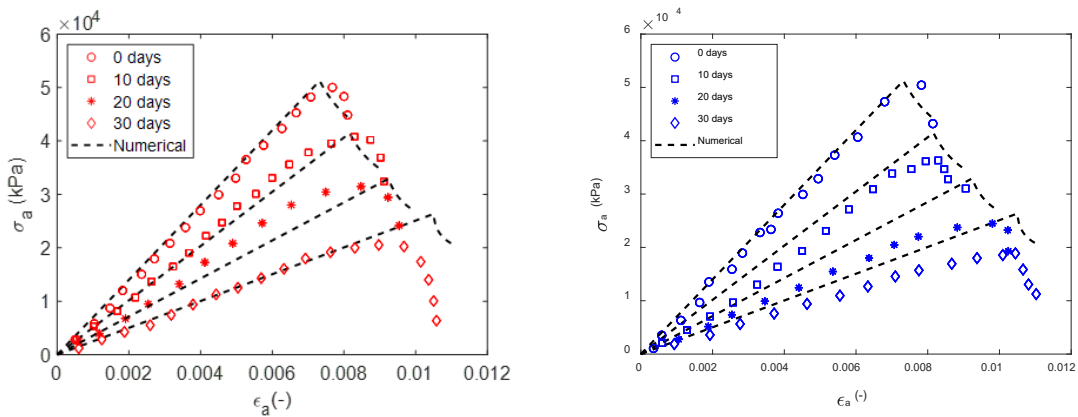


Fig 3, Confronto tra prove sperimentali triassiali non consolidate non drenate e simulazioni numeriche del legame sforzo assiale-deformazione assiale per provini sottoposti a diversi tempi di esposizione a CO₂ in condizioni subcritiche (a sinistra) e supercritiche (a destra).

4. Conclusioni

L'uso di modelli costitutivi nell'ambito dello stoccaggio di anidride carbonica può essere informato attraverso modelli di trasporto reattivo, capaci di riprodurre non solo i processi di diffusione e avvezione

della CO₂ disciolta, ma anche di considerare l'acidificazione del fluido interstiziale e la possibile conseguente dissoluzione di alcuni minerali costituenti la componente solida, in particolare della calcite. Il modello proposto si è rivelato in grado di riprodurre correttamente i processi di dissoluzione della componente solida carbonatica e i conseguenti effetti meccanici sui materiali presi in considerazione, sia in termini di resistenza che di rigidità. Potrà essere perciò un utile strumento nello studio dei siti di stoccaggio anche per la definizione delle più opportune strategie di sviluppo e di monitoraggio.

Ringraziamenti

Si ringrazia ENI SpA per il finanziamento attraverso il progetto "ECoPhysiCS" e per l'autorizzazione a pubblicare questo lavoro.

Bibliografia

- Appelo C. A. J., Postma, D. (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press.
- Busch A., Amann A., Bertier P., Waschbusch M., Krooss, B. M. (2010). "The significance of caprock sealing integrity for CO₂ storage". SPE International Conference on CO₂ Capture, Storage, and Utilization. OnePetro.
- Cattaneo F., Della Vecchia G., Jommi C. (2014). "Evaluation of numerical stress-point algorithms on elastic-plastic models for unsaturated soils with hardening dependent on the degree of saturation". *Computers and Geotechnics*, 55, 404-415.
- Ciancimino A, Daka T, Gramegna L, Musso G, Volontè G, Della Vecchia G. (2024). "Is elasto-(visco)plasticity suitable for energy geomechanics? A constitutive framework for caprock materials." Submitted to *Geomechanics for Energy and the Environment*.
- Della Vecchia G., Scelsi G., Musso, G. (2019). "Modelling the role of pore water salinity on the water retention behaviour of compacted active clays". *Rivista Italiana di Geotecnica* 53(3), 16-29.
- Espinoza D. N., Santamarina J. C. (2012). "Clay interaction with liquid and supercritical CO₂: The relevance of electrical and capillary forces". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10, 351-362.
- Gajo A., Cecinato F., Hueckel T. (2019). "Chemo-mechanical modeling of artificially and naturally bonded soils." *Geomechanics for Energy and the Environment*, 18, 13-29.
- Gens A., Nova, R. (1993). "Conceptual bases for a constitutive model for bonded soils and weak rocks". *Geotech. Engrg. of Hard Soils-Soft Rocks*.
- Gramegna L., Musso G., Messori A., Della Vecchia, G. (2023). "A reactive transport model for calcite-rich caprocks in the context of geological carbon storage". In *Symposium on Energy Geotechnics*, 1-2.
- Lopez-Vizcaino R., Yustres A., Cabrera V., & Navarro V. (2021). "A worksheet-based tool to implement reactive transport models in COMSOL Multiphysics". *Chemosphere*, 266, 129176.
- Lyu Q., Long X., Ranjith P. G., Tan J., Kang Y., Luo W. (2018). "A damage constitutive model for the effects of CO₂-brine-rock interactions on the brittleness of a low-clay shale". *Geofluids*.
- Lu R., Nagel T., Poonosamy J., Naumov D., Fischer T., Montoya V., ... & Shao H. (2022). "A new operator-splitting finite element scheme for reactive transport modeling in saturated porous media". *Computers & Geosciences*, 163, 105106.
- Musso G., Scelsi G., Della Vecchia G. (2024). "Chemo-mechanical behaviour of non-expansive clays accounting for salinity effects". *Géotechnique* 74(7), 632-646.
- Steeffel C. I., Lasaga A. C. (1994). "A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems". *American Journal of Science*, 294(5), 529-592.