

Regione Toscana
Accordo di Programma Quadro Ricerca e trasferimento tecnologico per il sistema produttivo
III Accordo integrativo



Rapporto sulla definizione del problema fisico-matematico (Prodotto P1.1)

Pacco di lavoro: WP.1 - Specifiche e requisiti
Task 1.1 - Definizione del problema fisico-matematico

A cura di: DIPMAT - Dipartimento di Matematica "U. Dini" - Università di Firenze

Data compilazione: Novembre 2008 (Mese 2)

Indice

1	Introduzione	3
2	Elementi che caratterizzano il bacino e la sua stratificazione interna	3
2.1	Caratteristiche dei vari livelli	3
3	Termodinamica di bacino	5
3.1	Il problema dell'equazione di stato	6
3.2	Termodinamica ed equazioni di bilancio	8
4	Descrizione del modello matematico	9
4.1	Definizioni e notazioni	9
4.2	Sistema semplice acqua-vapore	9
4.2.1	Ipotesi fisiche	10
4.2.2	Bilancio del momento	10
4.2.3	Bilancio di massa	11
4.2.4	Diagramma di stato dell'acqua e relazioni costitutive in assenza di capillarità	12
4.2.5	Relazioni costitutive in presenza di capillarità: legge di Clapeyron, equazione di Kelvin e pressione capillare	13
4.2.6	Bilancio di energia	16
4.3	Caso multi-fase e multi-componente: acqua, vapore, $NaCl$ e CO_2	16
4.3.1	Ipotesi fisiche	17
4.3.2	Bilancio di massa e del momento	17
4.3.3	Bilancio di energia	18
4.3.4	Equazioni costitutive: legge di Henry, densità, viscosità, ecc.	18
5	Dominio del problema e relative condizioni al bordo	19
5.1	Dimensionamento del problema	20
5.2	Condizioni al bordo	20
6	Descrizione del suolo: mezzo poroso o mezzo fratturato e relativa tabulazione delle permeabilità	21
7	Dati input e output del modello	22
8	Conclusioni: strategia di sviluppo del modello	24
8.1	Approssimazioni	24
8.2	Sensitivity analysis	24
8.3	Modello di prova	24

1 Introduzione

In questo rapporto descriviamo le specifiche del problema di fisico matematico che sarà studiato nel programma di ricerca. In particolare, nel Paragrafo 2 riporteremo alcuni dati e informazioni che caratterizzano i bacini geotermici in esame. Questi dati sono solamente delle generiche informazioni di riferimento che sono servite per definire le specifiche del modello. Un'approfondita fase di acquisizione dati e la loro organizzazione è invece oggetto del pacco di lavoro WP.2 del progetto, per il quale verrà redatto un apposito rapporto.

Nei Paragrafi 3–6 daremo la definizione preliminare del modello matematico che sarà utilizzato nel progetto. Infine, nel Paragrafo 7 torneremo a descrivere in dettaglio la lista dei dati necessari per la risoluzione del problema matematico e quelli che risulteranno come output dello stesso.

2 Elementi che caratterizzano il bacino e la sua stratificazione interna

Sia per Larderello che per l'Amiata, il progetto prevede la definizione di uno specifico modello concettuale (attività del WP.2). Per quel che concerne la parte modellistica, esso consiste in una descrizione geometrica 3D delle zone di interesse, schematizzate da due box tridimensionali, i cui valori di riferimento dimensionali sono i seguenti:

- Profondità: 10 Km
- Larghezza:
 - Larderello: 50 Km
 - Amiata: 40 Km
- Lunghezza:
 - Larderello: 60 Km
 - Amiata: 50 Km

In prima approssimazione, la ricostruzione 3D si può considerare come un cubo, anche se in realtà le facce saranno dei poligoni non regolari. Guardandoli in proiezione ortogonale, su di essi saranno evidenziate le “zone di concentrazione produttiva” dei campi, cioè quelle zone in cui si verificano, a profondità di interesse, i picchi delle isogeoterme. Da un punto di vista geologico esse corrispondono alle zone di maggiore fratturazione e pertanto la loro individuazione spaziale e dimensionale sarà fondamentale per la risoluzione numerica del problema matematico. Ogni box sarà poi caratterizzato da una sua stratigrafia, con i valori di riferimento delle grandezze di maggior interesse (temperatura, pressione, ecc.). Uno schema di tale stratigrafia (in 2D e in geometria semplificata) è rappresentato in Fig.1. Il modello concettuale completo può essere pensato come una versione 3D di tale schema, con i top tracciati in modo non rettilineo, ma seguendo le caratteristiche geologiche proprie del bacino.

2.1 Caratteristiche dei vari livelli

Di seguito elenchiamo le principali caratteristiche degli strati in sub-superficie, indicando gli ordini di grandezza delle quantità di maggior interesse.

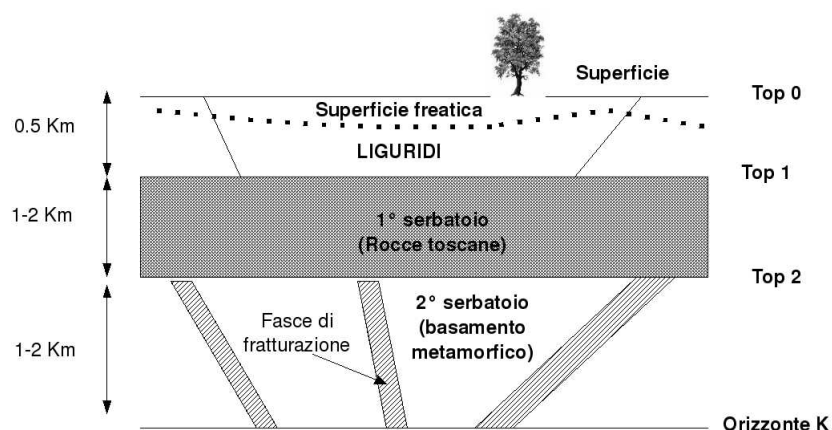


Figura 1: *Schema della ricostruzione stratigrafica del bacino.*

- **Dati di superficie** (bocca pozzo):

- Larderello

- * Temperatura caratteristica: $150 - 260\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - * Pressione caratteristica: $2 - 15\text{ bar}$

- Amiata

- * Temperatura caratteristica: $130 - 190\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - * Pressione caratteristica: 20 bar

- **Liguridi:**

- Conducibilità idraulica (relativa all'acqua): 10^{-7} m/s
 - In esse si trova la falda acquifera, dunque fra *Top 1* e *Top 0* si identifica la superficie freatica (quota piezometrica) che separa la zona satura (sotto) da quella insatura (sopra).

- **Primo serbatoio** (rocce toscane):

- Conducibilità idraulica (relativa all'acqua): 10^{-4} m/s
 - In generale si può considerare fratturato in modo *omogeneo*, ad eccezione di eventuali zone che però sono ben identificate.

• **Secondo serbatoio** (basamento metamorfico):

- Permeabilità: questa sezione più che un mezzo poroso deve essere considerata come un mezzo fratturato. Nelle zone non fratturate la permeabilità si può considerare **nulla**. Nelle zone di fratturazione un valore indicativo è fra 10^{-4} - 10^{-3} m/s . Talvolta le fratture possono essere completamente “aperte” (cioè vuote). Sarà pertanto necessario considerare la distribuzione delle zone fratturate.
- Caratteristiche del bacino Larderello:
 - * Campo a vapore dominante (da 85 % a 95% del totale)
 - * Temperatura caratteristica: 350 °C
 - * Pressione caratteristica: 70 bar
- Caratteristiche del bacino Amiata:
 - * Campo ad acqua dominante.
 - * Contenuto salino non indifferente, c.a. 10 – 12 gr/l
 - * Temperatura caratteristica: 350 °C
 - * Pressione caratteristica: 200 – 300 bar (molto più alta che a Larderello perchè qui, essendo un campo ad acqua, c'è il contributo della pressione idrostatica).

3 Termodinamica di bacino

Nonostante il bacino geotermico, data la sua estensione, possa presentare condizioni molto diverse da punto a punto, in particolare in corrispondenza dei pozzi di estrazione o di disomogeneità della matrice di roccia porosa, generalmente si assume la condizione di equilibrio termodinamico su tutto il dominio. Questa assunzione, seppure rappresenti una forte approssimazione delle condizioni reali, risulta necessaria. Lo scopo del modello di bacino è infatti quello di permettere una previsione dei possibili scenari di sfruttamento e coltivazione della risorsa. In queste condizioni, la variabilità del sistema, per effetto dell'estrazione di fluido e della ricarica naturale ai bordi del bacino, in concomitanza del fatto che il fluido del bacino non è costituito da una sola componente (e.g. H_2O pura), può innescare fenomeni di transizione di fase al livello locale. Una situazione di questo genere, specialmente nelle vicinanze dei pozzi di estrazione, dove cioè la caduta di pressione e di temperatura (per effetto dell'espansione del gas nelle vicinanze) è rapida, potrebbe condurre a condizioni diverse dall'equilibrio termodinamico. Per effetto della diversa inerzia termica (capacità termiche e capacità conduttive di calore) tra gas, liquido e matrice solida, si potrebbero cioè avere temperature diverse per i tre sottosistemi. La descrizione di questa situazione, seppure tecnicamente possibile, comporterebbe un aggravio notevole del modello e, in ultima analisi, la pressoché totale impossibilità di risolverlo numericamente. Per questo motivo si assume che la condizione di equilibrio termodinamico locale sia sempre soddisfatta, anche nelle vicinanze del pozzo di estrazione, confidando nel fatto che l'evoluzione generale delle condizioni del bacino sia caratterizzata da un *timescale* sufficientemente lungo da poter considerare il raggiungimento delle condizioni di equilibrio locale, pressoché istantanee.

Facciamo notare che l'assunzione di equilibrio termodinamico vale solo localmente, nel senso che la temperatura e la pressione variano lungo l'estensione del bacino. In ogni volumetto ΔV in cui supponiamo di suddividere il bacino, tuttavia, assumiamo che la temperatura del fluido (gas e liquido) e del solido in esso disciolto sia la stessa. Questa assunzione è chiaramente sostenibile finché assumiamo l'evoluzione del bacino sufficientemente lenta e la durata della simulazione

sufficientemente estesa da poter considerare variazioni temporali Δt dell'ordine di alcune ore o alcuni giorni. In questo spazio temporale, sempre assumendo che il volumetto di riferimento non sia troppo grande (*e.g.*, dell'ordine delle centinaia di metri e non dei chilometri), possiamo ipotizzare il sistema possa raggiungere l'equilibrio termodinamico.

L'ipotesi di equilibrio termodinamico locale permette di descrivere facilmente (almeno nella forma) il comportamento di fase del sistema, al livello locale. In ogni volumetto, dato un valore della pressione P e della temperatura T , guidati dall'evoluzione fluidodinamica del bacino (e quindi, in ultima analisi dal rate di estrazione e di ricarica), si può calcolare la quantità di materiale (sia esso costituito da una componente pura o da una miscela anche complessa) che si trova in fase gassosa, liquida o solida. La soluzione dell'equilibrio di fase, così come descritto presuppone pertanto la scelta di una opportuna forma dell'energia libera per le fasi fluide e di un opportuno modello cristallino.

3.1 Il problema dell'equazione di stato

Come accennato in precedenza, nella definizione del modello è cruciale la scelta dell'equazione di stato, cioè del modello di interazione tra le molecole delle varie specie nelle fasi eventualmente riscontrate nel sistema.

Supponiamo infatti di conoscere la forma dell'energia libera, che al proprio interno contiene appunto il modello di interazione tra molecole. Ad esempio, l'energia libera di Gibbs

$$G(n_1, n_2, \dots, n_m, P, T)$$

di una miscela è funzione della composizione della miscela n_1, n_2, \dots, n_m , della pressione P e della temperatura T che, in questo formalismo, risultano essere parametri esterni rispetto all'equilibrio di fase.

A partire dall'energia libera, si definiscono i potenziali chimici μ_i delle varie specie, come

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (3.1)$$

A questo punto, si dimostra facilmente come, supponendo la presenza contemporanea di p fasi, l'equilibrio termodinamico tra le diverse fasi è espresso dall'uguaglianza dei potenziali chimici, cioè

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^p \quad \text{con } i = 1, 2, \dots, m \quad (3.2)$$

La precedente espressione rappresenta le $(p-1)m$ equazioni che, insieme alla “lever rule”, cioè alla conservazione del numero totale di molecole di ogni specie¹ risolve completamente il problema dell'equilibrio di fase, nelle $m \times p$ incognite rappresentate da n_i^α . Noto quindi il modello di interazione tra molecole, e cioè la forma dell'energia libera, si è in grado di risolvere completamente il problema dell'equilibrio di fase.

Sempre a partire dall'energia libera di Helmholtz F , trasformata di Legendre dell'energia libera di Gibbs, si ottiene la forma dell'equazione di stato:

$$\frac{\partial F(n_1, n_2, \dots, n_m, V, T)}{\partial V} = P \quad (3.3)$$

La definizione del modello di interazione tra molecole, tuttavia, non è facilmente ottenibile. Negli anni la ricerca si è concentrata su diverse teorie che però, alla pratica, si scontrano con due difficoltà di natura diversa

¹Cioè $\sum_{\alpha=1}^p n_i^\alpha = n_i^{(0)}$, con $i = 1, 2, \dots, m$, dove abbiamo indicato con $n_i^{(0)}$ la composizione della “parent”, cioè la composizione del sistema non ancora scisso in p fasi.

- La prima problematica è rappresentata dalla difficoltà di modellizzare effettivamente l'interazione tra più di due molecole contemporaneamente. Il problema dell'interazione "a molti corpi" è, infatti, ancora largamente irrisolto. In questa direzione, se si riuscisse ad esplicitare la forma dell'interazione contemporanea di molte particelle, si otterrebbe un'energia libera formata da una sommatoria di termini che, nel limite di un numero molto grande di particelle, tende ad infinito. Questo tipo di energia prende il nome di "sviluppo viriale". Da questa teoria discendono equazioni di stato troncate al secondo o al terzo termine di sviluppo viriale.
- La seconda problematica è rappresentata dalla oggettiva difficoltà di qualunque tipo di forma di energia o equazione di stato a riprodurre fedelmente i dati sperimentali disponibili, relativi alle densità delle varie fasi e ai valori della composizione delle fasi e di pressione e temperatura a cui si innesca la separazione di fase (il cosiddetto "cloud point").

Per ovviare a queste difficoltà si sono cercate equazioni di stato di tipo semi-empirico, in qualche modo simili all'equazione viriale troncata al secondo termine, e quindi cubiche in volume o pressione (o temperatura). La più semplice di queste è l'equazione di Van der Waals, in cui i coefficienti sono ottenuti da un back fit su dati sperimentali. Equazioni dello stesso, ma che danno una maggiore accuratezza di risultati, almeno per quanto riguarda miscele anche molto estese di gas (ad esempio idrocarburi) e che funzionano anche a valori di pressione e temperatura vicini ai valori critici, sono le equazioni di Redlick-Kwong (R-K e sue modifiche) e di Peng-Robinson (P-R).

Seppure molto utilizzate in altri ambiti industriali, queste due equazioni presentano non pochi problemi in applicazioni di tipo geotermico. Entrambe queste due equazioni hanno infatti difficoltà a rappresentare le caratteristiche peculiari dell'acqua che, ovviamente, rappresenta il componente di maggiore impatto nei bacini geotermici. Inoltre, le equazioni di stato cubiche del tipo R-K o P-R inserite in modelli di simulazione estremamente complessi e delicati, quali i simulatori di bacino geotermico, risultano spesso piuttosto complicate da implementare. La soluzione dell'equilibrio di fase passa infatti dalla valutazione della composizione delle fasi (come detto in precedenza), da cui si ricava attraverso l'equazione di stato il valore della densità delle fasi e, in ultima istanza, la massa di materiale nelle diverse fasi. Una gestione di questo tipo potrebbe risultare piuttosto complessa all'interno di un codice di simulazione del tipo di TOUGH2 o altri, che modellizzano il comportamento dell'intero bacino.

Per risolvere questi problemi delle equazioni cubiche, alcuni autori hanno basato la loro analisi dell'equilibrio di fase su equazioni di stato di tipo semi-empirico [3, 5, 6], ad esempio derivate dall'equazione viriale [9, 13]. In altri casi, si è cercato di affrontare il problema utilizzando un sistema ibrido, come nel caso del modulo di simulazione EWASG [1], in cui il problema dell'equilibrio di fase è risolto attraverso una modifica dell'equazione P-R, ma le proprietà termodinamiche della fase acquosa sono poi calcolate mediante un'equazione di tipo empirico. In questo modo si riesce a modellizzare un sistema che contenga al proprio interno acqua e sali disciolti, ma anche più di una componente gassosa. Questo metodo sembra funzionare piuttosto bene per miscele che contengano, oltre ad H_2O , CO_2 ed $NaCl$, anche altri gas come il metano, l'aria o l'idrogeno. Quest'ultimo approccio, seppure sembri dare risultati migliori dal punto di vista delle proprietà delle miscele ricavate dalla soluzione dell'equilibrio di fase, conserva intatte le criticità riscontrate da quasi tutte le equazioni di stato quando si vanno a lambire zone vicine al punto critico e, in generale, in condizioni di fluido supercritico. Nel caso in cui se ne verificasse la necessità, potrebbe essere utile, nella fase di svolgimento del progetto, proporre ulteriori sviluppi agli approcci proposti in letteratura, in modo da appianare anche queste criticità.

3.2 Termodinamica ed equazioni di bilancio

Una volta definita la termodinamica del problema, occorre inserirne la trattazione nel modello generale basato sulle equazioni di bilancio di massa ed energia.

L'ipotesi di equilibrio termodinamico locale, impone che si assuma la scala di tempo della termodinamica molto più piccola della scala di tempo di evoluzione del sistema. In altre parole, in un qualunque ΔV in cui abbiamo diviso il dominio, si suppone che il moto del fluido dovuto alla evoluzione del sistema sia sufficientemente lento da permettere al fluido di raggiungere l'equilibrio termico con la matrice rocciosa. Ovviamente questa ipotesi rappresenta uno dei forti limiti del modello, ma una sua modifica comporterebbe il proliferare di equazioni di bilancio per l'energia (una per ogni fase, solida, liquida, gas) e termini di scambio di materiale nelle equazioni di bilancio di massa. Per il momento, e in accordo con la gran parte della letteratura, abbiamo deciso di mantenere questa ipotesi.

Dal punto di vista della soluzione del modello, questa differenza di scale temporali va tenuta ovviamente in considerazione. Un modo per implementare il sistema, che tenga conto di questa differenza di scale temporali, potrebbe essere il seguente (peraltro questo sembra il metodo utilizzato da TOUGH2):

- Al tempo t è nota la soluzione completa del problema su tutto il bacino. Questo implica la conoscenza in tutti i dV dei valori di P , T , composizione della miscela di fluido e caratteristiche delle, $\rho_i^\beta(x, y, z, t)$ per ogni fase β e per ogni componente i .
- Il sistema evolve (per esempio per effetto dell'estrazione di fluido) in un intervallo di tempo dt . Per effetto dell'espansione dei fluidi, la soluzione delle equazioni di bilancio dovrebbe fornire un nuovo valore le ρ_i , per T e P . Osserviamo che per m componenti nella miscela, ci sono solo m equazioni di bilancio di massa ed una di energia, mentre le incognite sono le ρ_i ($i = 1, \dots, m$), T e P . Tuttavia una delle ρ_i è vincolata dal bilancio globale di massa. Infatti, supponiamo che al tempo t sia M la massa di fluido nel volumetto. Se ne estraiamo una certa quantità dM^{out} (che dipende dalla espansione del fluido dovuta all'estrazione al pozzo) e contemporaneamente ne recuperiamo una certa quantità dM^{in} dai volumetti vicini (per effetto del gradiente di pressione), supponendo di non avere selettività nel flusso di massa, nel senso che tutte le componenti viaggiano insieme, al tempo $t + dt$, la nuova massa di fluido nel volumetto è data da $M' = M - dM^{\text{out}} + dM^{\text{in}}$. In generale però, la massa del fluido nel volumetto è data ancora dalla conservazione della massa, per cui $M = \sum_i \rho_i V$. Supponendo che la trasformazione sia a volume costante², se conosciamo M' al tempo $t + dt$, una delle ρ_i viene data automaticamente. Questo libera un'equazione di bilancio di massa, che può essere utilizzata come equazione per la pressione. Quindi al tempo $t + dt$, avremo nuovi valori di pressione P' , temperatura T' e composizione del fluido in tutti i volumetti.
- Con i nuovi valori di concentrazione dei fluidi e i nuovi parametri termodinamici, si risolve l'equilibrio di fase. Il risultato delle equazioni di equilibrio di fase consiste nella conoscenza della concentrazione delle diverse componenti nella fasi e nel valore del volume molare (e quindi della densità) delle fasi.
- Con questi valori si ricalcolano i valori di viscosità, conducibilità termica, calori specifici ecc.
- Si fa un ulteriore passo temporale e così via.

²Questo non è vero se c'è adsorbimento dal terreno, tuttavia la correzione dovrebbe essere valutabile

In una implementazione come la precedente, la differenza di scale temporali tra equilibrio di fase e moto del fluido è espressa dal fatto che l'evoluzione temporale del sistema è data dall'estrazione di fluido. Ad ogni passo temporale, il fluido si riadatta alle nuove condizioni di pressione e temperatura locali, istantaneamente.

Osservazione 3.1 *Da quanto detto appare necessario implementare una scaling analysis per verificare che effettivamente i tempi caratteristici di questi due fenomeni siano sufficientemente diversi, con una prevalenza di quello relativo al flusso.*

4 Descrizione del modello matematico

Questo paragrafo è dedicato alla descrizione del modello. Su di essa si baserà al lista dei dati input e output.

4.1 Definizioni e notazioni

Nel seguito, consideremo una miscela solido-fluido-gas con N componenti. Nel seguito l'apice m , con m che assumerà N valori, designerà la componente m -esima della miscela. In particolare, la roccia (cioè la matrice solida del mezzo) sarà sempre indicata con l'apice r , mentre per l'acqua useremo sempre $m = w$. Il pedice β indicherà la fase, con la convenzione $\beta = l$, fase liquida, $\beta = g$, fase gassosa, $\beta = s$, fase solida. Si ricorda che tale convenzione rispecchia quella generalmente utilizzata nella letteratura specialistica [2]. Inoltre, utilizzeremo le seguenti notazioni:

ϕ ,	porosità del mezzo, $[\phi] = [-]$, $0 \leq \phi \leq 1$
ρ^m ,	densità propria componente m , $[\rho^m] = [ML^{-3}] = Kg/m^3$.
μ ,	viscosità, $[\mu] = Pa \cdot s$.
P	pressione dell' H_2O , $[P] = 10^5 Pa = bar$.
P_β ,	pressione dell' H_2O nella fase β , $[P_\beta] = bar$.
S_β ,	saturation della fase β , $[S_\beta] = [-]$, $0 \leq S_\beta \leq 1$,
u_β ,	energia interna per unit di massa, $[u] = [J/Kg]$
h_β ,	entalpia per unit di massa, $[u] = [J/Kg]$
X_β^m ,	frazione di massa di m nella fase β , $[X] = [-]$.
M^m ,	densità della componente m nella miscela, $[M^m] = Kg/m^3$.
\mathbf{q}_β ,	portata specifica nella fase β , $[\mathbf{q}_\beta] = [MT^{-1}] = m/s$.
\mathbf{K} ,	tensore di permeabilità assoluta del mezzo, $[\mathbf{K}] = [L^2] = m^2$.
$k_{r\beta}$,	permeabilità relativa alla fase β , $[k_r] = [-]$, $0 \leq k_{r\beta} \leq 1$,
T ,	temperatura, $[T] = ^\circ K$.
θ	temperatura, $[\theta] = ^\circ C$. $\theta = T - 273$.
c ,	calore specifico,
λ ,	conducibilità termica.

4.2 Sistema semplice acqua-vapore

In questo paragrafo trattiamo il caso più semplice in cui il fluido geotermico sia costituito solamente da H_2O , cioè da una miscela acqua e vapore. Questo approccio rappresenta una prima approssimazione del modello finale di bacino ed è ammissibile in bacini (fra cui quello di Larderello) in cui la presenza di altri gas (boro, ammoniaca, CO_2 , ecc.) costituisce solo il 5% della miscela totale. In altre parole, in prima approssimazione, si può considerare solo la presenza di acqua e vapore e, con questo primo modello, iniziare a calibrare alcuni parametri di interesse.

Successivamente, ovvero nel Paragrafo 4.3, sarà considerato un fluido geotermico più complesso.

Nel caso che qui analizzeremo, si considera una miscela bicomponente, ovvero roccia–fluido, con il fluido costituito da una sola componenete: acqua. Quest’ultima, però, si trova nella miscela nelle fasi liquida $\beta = l$ e gassosa $\beta = g$ (vapore).

Cominciamo con l’elencare le ipotesi fisiche più importanti che sottostanno alla definizione del modello.

4.2.1 Ipotesi fisiche

A1. Consideriamo il sottosuolo come un mezzo poroso anisotropo, costituito da **due sole componenti**: roccia e acqua³, quest’ultima presente nella fasi liquida e gassosa. In particolare, considereremo la matrice solida come **indeformabile**.

A2. Si suppone che non avvengano scambi di massa fra l’acqua e la matrice solida.

A3. Si assume che la porosità del mezzo rimanga costante nel tempo. Tuttavia essa potrà avere variazioni spaziali, ovvero

$$\phi = \phi(\mathbf{x}).$$

In particolare, la miscela è bicomponente ed i pori sono riempiti soltanto da H_2O (il mezzo poroso è saturato), che potrà essere sia nello stato liquido che nello stato di vapore. Si ha pertanto

$$S_l + S_g = 1. \quad (4.1)$$

A4. Si assume che localmente ci sia **equilibrio termico** fra le componenti (roccia e acqua) e fra le fasi. Ciò comporta che nella miscela sia definita localmente **un’unica temperatura**, nel seguito denotata con T . In altri termini, si assume che, localmente, l’equilibrio termico venga riaggiunto istantaneamente, rispetto alla scale di tempo che caratterizzano il modello macroscopico. Ciò giustifica, dal punto di vista fisico, tale approssimazione (si veda a tale proposito i dettagli riportati nel Paragrafo 3).

A5. Si assume di poter trascurare l’inerzia del fluido (acqua nello specifico).

4.2.2 Bilancio del momento

In virtù dell’assunzione A.5, è lecito utilizzare la legge di Darcy come equazione di bilancio del momento, cioè

$$\mathbf{q}_l = -\phi S_l \mathbf{K} \frac{k_{rl}(S_l)}{\mu_l} (\nabla P_l - \rho_l \mathbf{g}), \quad (4.2)$$

e per il vapore

$$\mathbf{q}_g = -\phi S_g \mathbf{K} \frac{k_{rg}(S_g)}{\mu_g} (\nabla P_g - \rho_g \mathbf{g}), \quad (4.3)$$

dove \mathbf{g} è il vettore dell’accelerazione di gravità e P_l , P_g sono rispettivamente le pressioni dell’ H_2O nelle fasi liquida e gassosa. La pressione dell’ H_2O viene denotata con P . Avremo

$$S_l = 1 \quad \Leftrightarrow \quad P_l = P, \text{ e } P_g = 0,$$

$$S_l = 0 \quad \Leftrightarrow \quad P_l = 0, \text{ e } P_g = P.$$

³Per semplicità di notazione ometteremo l’apice w per indicare la componente acqua.

Se $0 < S_l < 1$, P_l e P_g dovranno essere specificate costitutivamente. In tal caso, tratteremo macroscopicamente il liquido ed il vapore **come una miscela bicomponente**, con P che adesso rappresenta la **pressione della miscela nella sua totalità**. In particolare, seguendo [8], gli stress parziali delle componenti nella miscela fluida saranno

$$\tilde{\mathbf{T}}_l = S_l P_l \mathbf{I}, \quad \text{e} \quad \tilde{\mathbf{T}}_g = S_g P_g \mathbf{I},$$

mentre lo stress totale agente sulla miscela fluida è dato da⁴

$$\mathbf{T} = \tilde{\mathbf{T}}_l + \tilde{\mathbf{T}}_g = S_l P_l \mathbf{I} + S_g P_g \mathbf{I}, \quad \text{con} \quad \mathbf{T} = P \mathbf{I}. \quad (4.4)$$

4.2.3 Bilancio di massa

Considerando l'acqua nelle fasi vapore e liquido come una miscela avremo

$$\frac{\partial M}{\partial t} + \nabla \cdot (M \mathbf{q}) = 0, \quad (4.5)$$

dove:

- $M = \phi S_l \rho_l + \phi S_g \rho_g$, rappresenta la massa di H_2O presente nell'unità di volume di mezzo poroso. In particolare,
 - ρ_g densità "propria" della fase vapore. Considerando il vapore come gas ideale, si può scrivere la seguente equazione di stato⁵,

$$\frac{P_g}{\rho_g} = \frac{\mathcal{R}}{\mathfrak{M}_{\text{H}_2\text{O}}} T = \mathfrak{r}_{\text{H}_2\text{O}} T, \quad \text{con} \quad \mathfrak{r}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\mathcal{R}}{\mathfrak{M}_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4.6)$$

essendo \mathcal{R} la costante universale dei gas e $\mathfrak{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ la massa molare dell' H_2O , $\mathfrak{M}_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ gr}$.

- ρ_l densità "propria" della fase liquida dell'acqua. In generale verrà considerata costante, $\rho_l = 1 \text{ gr/cm}^3$, o al più come funzione data della temperatura introducendo il coefficiente di espansione termica. In ogni caso verrà trascurata la compressibilità meccanica dell'acqua liquida.
- \mathbf{q} è la velocità dell'acqua, ovvero

$$\mathbf{q} = \frac{1}{S_l \rho_l + S_g \rho_g} (S_l \rho_l \mathbf{q}_l + S_g \rho_g \mathbf{q}_g), \quad \Rightarrow \quad M \mathbf{q} = S_l \rho_l \mathbf{q}_l + S_g \rho_g \mathbf{q}_g.$$

Notiamo che \mathbf{q} rappresenta anche la portata volumica totale, ovvero il volume totale di H_2O (nelle fasi liquida e gassosa) che passa attraverso l'unità di superficie nell'unità di tempo.

⁴Ricordiamo che la formula (4.4) è corretta solo se l'approssimazione A5 risulta valida. Nello stress totale compaiono infatti anche i termini di diffusione dovuti alla velocità relativa delle fasi rispetto alla miscela. Tuttavia tali termini risultano trascurabili se l'inerzia dei componenti è trascurabile.

⁵Per rendere il modello più simile al caso "reale", spesso viene utilizzata la legge $\frac{1}{\rho_g} = Z \frac{\mathcal{R}T}{\mathcal{M}_g p_g}$, dove $Z = Z(T, P)$ è il cosiddetto *compressibility factor*, che misura quanto il gas si discosta dall'essere "ideale".

L'equazione (4.5) verrà dunque riscritta come

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \phi [S_l \rho_l + \rho_g (1 - S_l)] \} + \nabla \cdot (\rho_l S_l \mathbf{q}_l + \rho_g (1 - S_l) \mathbf{q}_g) = 0. \quad (4.7)$$

Alcune osservazioni relative alla equazione (4.7). Primo, se l'acqua è tutta nello stato liquido ($S_l = 1$ e $S_g = 0$), allora l'equazione (4.7) si riduce a

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_l = 0, \Rightarrow \nabla \cdot \left(\phi(\mathbf{x}) \frac{\mathbf{K}}{\mu_l} (\nabla P_l - \rho_l \mathbf{g}) \right) = 0,$$

ovvero ad una equazione ellittica nell'incognita P_l che appunto coincide con P . E' la classica equazione dei mezzi porosi. Risolvendola, una volta specificate le opportune condizioni al bordo, l'equazione fornisce il campo di pressione P_l nel dominio e quindi, tramite la (4.2), possiamo valutare i flussi d'acqua.

Supponiamo adesso che $S_l = 0$ mentre $S_g = 1$, ovvero supponiamo di avere un sistema in cui tutta l'acqua si trova nello stato gassoso. Avremo

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_g) + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{q}_g) = 0, \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_g) - \nabla \cdot \left(\rho_g \phi \frac{\mathbf{K}}{\mu_g} (\nabla P_g - \rho_v \mathbf{g}) \right) = 0,$$

con ρ_g e P_g legati tramite la (4.6), ovvero

$$\rho_g = \frac{P_g}{\tau_{\text{H}_2\text{O}} T}.$$

Otteniamo adesso una equazione parabolica (in P_g per esempio, che coincide con P) che risolta fornisce il campo di pressione del vapore nel dominio spaziale in esame.

Il terzo caso si ha quando l'acqua è presente sia nella fase gassosa che in quella liquida. In tal caso vedremo come sia possibile ridurre il numero di incognite, che sono: S_l (o S_g), P_l e P_g . Troveremo una mutua relazione fra le due pressioni e una seconda relazione che leghi una di esse al grado di saturazione.

A questo punto però sorge un quesito fondamentale: come facciamo a sapere se l'acqua è tutta nello stato liquido o in quello gassoso oppure si trova ripartita in una miscela di liquido e vapore? A tale domanda risponde la teoria esposta nel prossimo paragrafo.

4.2.4 Diagramma di stato dell'acqua e relazioni costitutive in assenza di capillarità

Lo stato dell'acqua (solido, liquido o gassoso) è determinato per via teorica tramite il cosiddetto diagramma di Clapeyron. Esso riporta nel piano (P, T) le curve che separano le differenti fasi dell'acqua (dette anche **curve del cambiamento di fase**). Concentrandoci sulla parte a destra del punto triplo, abbiamo che, nel diagramma di Clapeyron, vapore e liquido sono separati dalla cosiddetta **curva del vapor saturo**, la cui equazione è la seguente

$$P = P^*(\theta), \quad \text{con} \quad P^*(\theta) = 611 \exp \left\{ \frac{17,27\theta}{\theta + 273,3} \right\},$$

dove θ è la temperatura espressa in $^{\circ}\text{C}$ e le unità di P^* sono Pa .

Quindi, per θ fissato, se la pressione P dell' H_2O è tale che $P > P^*$, allora l' H_2O si trova nella fase liquida ed avremo $P_l = P$. Viceversa se $P < P^*$ allora l' H_2O è nella fase gassosa (vapore) e risulterà $P_g = P$.

Se $P = P^*$ allora si ha coesistenza di liquido e vapore. In tale situazione la pressione P dell' H_2O (vista adesso come una miscela di due componenti: H_2O nella fase liquida e H_2O nella fase gassosa) è P^* , ossia $P = P^*$. In tale situazione devono essere specificate costitutivamente P_l e P_g . Trattando pertanto il fluido come una miscela liquido-vapore, dalla (4.4) avremo

$$(1 - S_l) P_g + S_l P_l = P^*. \quad (4.8)$$

Ma allora, **se non sono presenti effetti di capillarità**⁶, la più semplice assunzione costitutiva (tra l'altro molto spesso incontrata in letteratura, cfr. [7]) è

$$P_g = P^*, \quad (4.9)$$

$$P_l = P^*. \quad (4.10)$$

In questo caso allora la variabile che descrive lo stato del sistema è la saturazione di una delle fasi, S_l per esempio. Le densità delle fasi, infatti, vengono di conseguenza. La fase liquida ha densità costante mentre la densità del vapore è data da

$$\rho_g = \rho_g^*(T), \quad \text{con} \quad \rho_g^*(T) = \frac{P^*(T)}{r_{\text{H}_2\text{O}} T}.$$

Ancora una volta quindi l'unica variabile di stato è proprio la saturazione di una delle fasi.

Quindi, volendo generalizzare quanto detto, possiamo dare la seguente relazione costitutive per S_l in termini di P . Avremo

$$S_l = \hat{S}_l(P), \quad \text{con} \quad \hat{S}_l(P) \text{ grafo dato da : } \begin{cases} 1, & \text{se } P > P^*, \\ (0, 1) & \text{se } P = P^*, \\ 0 & \text{se } P < P^*, \end{cases} \quad (4.11)$$

e, per quanto riguarda P_l e P_g ,

$$P_g = (1 - \mathcal{H}(P - P^*)) P, \quad (4.12)$$

$$P_l = \mathcal{H}(P - P^*) P, \quad (4.13)$$

dove \mathcal{H} è la funzione di Heaviside

$$\mathcal{H}(x) = \begin{cases} 1, & \text{se } x \geq 0, \\ 0, & \text{se } x < 0. \end{cases}$$

In conclusione, se vengono trascurati gli effetti di capillarità, il flusso dell' H_2O nel mezzo poroso è dato dalla (4.7) vista come equazione per P , con S_l data da (4.11), e con P_g e P_l date rispettivamente da (4.12) e da (4.13).

4.2.5 Relazioni costitutive in presenza di capillarità: legge di Clapeyron, equazione di Kelvin e pressione capillare

Quando la fase liquida e quella gassosa sono copresenti e fenomeni di capillarità non possono essere trascurati (vedremo dopo quando questo accade), si introduce la nozione di **pressione capillare**, definita come

$$P_c = P_l - P_g, \quad (4.14)$$

⁶Vedremo nel seguito che, se effetti di capillarità sono presenti (ossia effetti legati alla curvatura dell'interfaccia liquido-vapore), allora non è più lecito considerare $P_l = P_g = P^*$.

con P_c data dalla formula di Young–Laplace, ovvero

$$P_c = 2\gamma \langle \kappa \rangle, \quad (4.15)$$

con:

- $\gamma = \gamma(T)$ tensione superficiale.
- $\langle \kappa \rangle$ curvatura media dell'interfaccia liquido–vapore nel REV, che tiene conto anche dell'angolo di contatto fra liquido e matrice solida.

Consideriamo adesso un isoterma nel piano di Clapeyron⁷. Alla transizione di fase (supponendo, come sempre, equilibrio fra le fasi) avremo

$$\mathcal{V}_g^{mol} dP_g = \mathcal{V}_l^{mol} dP_l, \quad (4.16)$$

essendo \mathcal{V}_β^{mol} , $\beta = l, g$ i volumi molari dell'H₂O nella fase liquida⁸ e nella fase gassosa. Differenziando adesso (4.14) abbiamo

$$dP_c = dP_l - dP_g = \left(\frac{\mathcal{V}_g^{mol}}{\mathcal{V}_l^{mol}} - 1 \right) dP_g = \frac{\mathcal{V}_g^{mol}}{\mathcal{V}_l^{mol}} \left(1 - \frac{\mathcal{V}_l^{mol}}{\mathcal{V}_g^{mol}} \right) dP_g.$$

Ora se siamo “sufficientemente” lontani dal punto critico, è lecito considerare $\mathcal{V}_l^{mol} \ll \mathcal{V}_g^{mol}$, e quindi possiamo scrivere

$$dP_c = \frac{\mathcal{V}_g^{mol}}{\mathcal{V}_l^{mol}} dP_g$$

Ipotizzando adesso che il vapore sia un gas ideale, si può considerare l'equazione di stato⁹,

$$P_g \mathcal{V}_g^{mol} = \mathcal{R}T, \quad (4.17)$$

e si ottiene

$$dP_c = \frac{\mathcal{R}T}{\mathcal{V}_l^{mol}} \frac{dP_g}{P_g}. \quad (4.18)$$

Ora integriamo tale equazione, ricordando che $P_c = 0$ corrisponde a $P_g = P^*$,

$$\int_0^{P_c} dP'_c = \frac{\mathcal{R}T}{\mathcal{V}_l^{mol}} \int_{P^*}^{P_g} \frac{dP'_g}{P'_g},$$

ottenendo

$$\ln \left(\frac{P_g}{P^*} \right) = \frac{\mathcal{V}_l^{mol}}{\mathcal{R}T} P_c,$$

cioè

$$P_g = P^* \exp \left\{ \frac{\mathcal{V}_l^{mol}}{\mathcal{R}T} P_c \right\}. \quad (4.19)$$

⁷Per maggiori dettagli su questa parte si veda [4, Cap. 10.4.6.2].

⁸In pratica $\mathcal{V}_l^{mol} = 18 \text{ cm}^3$.

⁹Per rendere il modello più simile al caso “reale”, spesso viene utilizzato il cosiddetto *compressibility factor*, che misura quanto il gas si discosta dall'essere “ideale”.

che è la ben nota **equazione di Kelvin**. In particolare, poiché

$$\mathfrak{M}_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_l \mathcal{V}_l^{\text{mol}},$$

la (4.19) può anche essere scritta come

$$P_g = P^* \exp \left\{ \frac{\rho_l}{\mathfrak{r}_{\text{H}_2\text{O}} T} P_c \right\},$$

con $\mathfrak{r}_{\text{H}_2\text{O}}$ data dalla (4.6).

Ovviamente il modello così definito presenta un'ulteriore variabile: P_c . Per chiuderlo è dunque necessario introdurre una legge costitutiva che leghi la pressione capillare a qualche altra variabile. Seguendo la letteratura classica ([2], per esempio) si ipotizza che P_c sia esprimibile in termini della saturazione del liquido S_l . In tal senso in letteratura si trovano svariate forme funzionali (generalmente basate sul best fitting di dati sperimentali). Le più note (o meglio, le più usate in contesto idrogeologico) sono quelle di *Van Genuchten* e *Corey*. Esse, e molte altre, sono riportate in [11, Appendix H, p. 188]. Per adesso, non considerando isteresi, ci limitiamo a scrivere

$$P_c = P_c(S_l), \quad \text{con} \quad \begin{cases} P_c(S_l) < 0 & \text{se } 0 < S_l < 1, \\ P_c(S_l) = 0 & \text{se } S_l = 1, \end{cases} \quad (4.20)$$

ricordando che in seguito dovremo specificare $P_c(S_l)$ per $0 < S_l < 1$.

Una stima dell'importanza della pressione capillare si ottiene dalla (4.15). Utilizzando le tabulazioni sperimentali che riproducono quest'ultima relazione ed i valori tipici di $\langle \kappa \rangle$ ed γ , si può stimare la P_c all'interno di un capillare ed avere un parametro di confronto che confuti o meno l'approssimazione di assenza di capillarità.

Quindi, nel caso di capillarità non trascurabile, lo stato del sistema è descritto soltanto da due variabili: pressione P e S_l , con la pressione della fase liquida P_l legata a P ed a S_l da questa relazione

$$P_l = \begin{cases} P, & \text{se } P > P^*, \\ P_c(S_l) + P^* \exp \left\{ \frac{\rho_l}{\mathfrak{r}_{\text{H}_2\text{O}} T} P_c(S_l) \right\}, & \text{se } P = P^*, \end{cases}$$

essendo $P_c(S_l)$ specificata dalla (4.20). Il problema di bilancio di massa e momento si traduce quindi nel seguente modello matematico

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \phi [S_l \rho_l + \rho_g (1 - S_l)] \} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{q}_l + \rho_g \mathbf{q}_g) = 0, \quad (4.21)$$

$$\mathbf{q}_l = -\phi S_l \mathbf{K} \frac{k_{rl}}{\mu_l} (\nabla P_l + \rho_l \mathbf{g}), \quad (4.22)$$

$$\mathbf{q}_g = -\phi S_g \mathbf{K} \frac{k_{rg}}{\mu_g} (\nabla P_g + \rho_g \mathbf{g}), \quad (4.23)$$

$$P_g = P^* \exp \left\{ \frac{\rho_l}{\mathfrak{r}_{\text{H}_2\text{O}} T} P_c(S_l) \right\}, \quad (4.24)$$

$$P_l = P_c(S_l) + P_g, \quad (4.25)$$

$$P_c = P_c(S_l), \quad (4.26)$$

$$S_l + S_g = 1. \quad (4.27)$$

Il modello deve essere chiuso con la specifica delle curve di permeabilità relativa,

$$k_{rl} = k_{rl}(S_l), \quad (4.28)$$

$$k_{rg} = k_{rg}(S_g) = k_{rg}(1 - S_l), \quad (4.29)$$

mentre la dipendenza della permeabilità dalla struttura del mezzo sarà data dalla definizione del tensore \mathbf{K} .

4.2.6 Bilancio di energia

Riguardo al bilancio di energia notiamo che la variazione di energia interna del sistema sarà dovuta a:

- Il bilancio netto di trasferimento di energia associato al flusso di fluido, data dal prodotto dei flussi convettivi di massa di ogni singola fase moltiplicati per la corrispondente entalpia (per unità di massa).
- Il trasferimento di calore per conduzione.
- Eventuali fonti di sorgente/pozzo, che indichiamo genericamente con Γ .

Avremo pertanto

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi)\rho_r c_r T + \phi(\rho_l S_l u_l + \rho_g(1 - S_l)u_g)] &+ \nabla \cdot (h_l \mathbf{q}_l + h_g \mathbf{q}_g) = \\ &+ \nabla \cdot [\lambda_{mix} \nabla T] + \Gamma, \end{aligned} \quad (4.30)$$

dove

$$\lambda_{mix} = (1 - \phi)\lambda_r + \phi[\lambda_l S_l + \lambda_g(1 - S_l)]. \quad (4.31)$$

Inoltre occorre specificare il diagramma entalpia-pressure per l' H_2O , cioè

$$h = h(P, T) \quad (4.32)$$

Notiamo inoltre che in questa scrittura può essere incluso il caso in cui i coefficienti di diffusione termica λ siano *non costanti*. La dipendenza di essi dalla temperatura (oltre che dalla posizione) dovrà essere una proprietà discussa e stabilita in modo preciso, poichè questo aggiunge un'ulteriore complessità al modello.

4.3 Caso multi-fase e multi-componente: acqua, vapore, $NaCl$ e CO_2

In questo paragrafo consideriamo il caso di un sistema a più componenti e tre fasi (l , g e la fase solida s costituita dai sali precipitati). Le due componenti diverse da H_2O saranno comunque indicati con due indici generici, in modo che in futuro si possa generalizzare facilmente il modello al caso in cui vi sia un numero maggiore di componenti. Vediamo la composizione del sistema più in dettaglio.

Il sistema è costituito principalmente da acqua e vapore. Tuttavia, in questo caso vi è una presenza non trascurabile di altro gas (e.g. CO_2), i cosiddetti NCGs (*Non-Condensable Gases*). Questo gas può parzialmente disciogliersi nella fase liquida.

Inoltre, ipotizziamo anche la presenza di un sale (e.g. $NaCl$). Questo sale è disciolto in acqua e dunque ne può alterare le proprietà (e.g. densità, viscosità e diagramma di fase).

Riportiamo qui la notazione già introdotta relativa alle frazioni di massa, che sarà utilizzata in questo paragrafo:

$$X_\beta^m = \text{frazione di massa della componente } m \text{ nella fase } \beta$$

Indicheremo poi con w la componente H_2O (sia in fase liquida che vapore), con G il gas NCG e con σ il sale disciolto.

4.3.1 Ipotesi fisiche

1. Il sistema è costituito da una matrice porosa (=roccia, r) nella quale vive la seguente miscela:

- Fase solida (s) = sali precipitati (σ);
- Fase liquida (l) = salamoia [cioè acqua (w) con sale (σ) in soluzione] + gas-dissolto (G);
- Fase gassosa (g) = vapor d'acqua (w) + gas (G).

Pertanto avremo

$$1 = X_s^\sigma \quad (4.33)$$

$$1 = X_l^w + X_l^\sigma + X_l^G, \quad (4.34)$$

$$1 = X_g^w + X_g^G. \quad (4.35)$$

2. Il mezzo poroso è saturato, cioè non vi è “aria secca”. Ciò si traduce in

$$S_l + S_g + S_s = 1. \quad (4.36)$$

3. Le masse delle singole specie sono dunque composte in questo modo:

$$M^w = \phi (\rho_l S_l X_l^w + \rho_g S_g X_g^w) \quad (4.37)$$

$$M^\sigma = \phi (\rho_l S_l X_l^\sigma + \rho_s S_s) \quad (4.38)$$

$$M^G = \phi (\rho_l S_l X_l^G + \rho_g S_g X_g^G), \quad (4.39)$$

dove si è usato il fatto che $X_s^\sigma \equiv 1$

4. Si ipotizza che localmente vi sia un equilibrio termodinamico fra le tre fasi.

4.3.2 Bilancio di massa e del momento

In forma compatta, scriviamo per ogni componente m ,

$$\frac{\partial}{\partial t} M^m + \nabla \cdot \mathbf{F}^m = Q^m, \quad (4.40)$$

Dove:

- Q^m è l'eventuale termine di sorgente.
- M^m è la massa della componente per unità di volume,

$$M^m = \phi \sum_{\beta} \rho_{\beta} S_{\beta} X_{\beta}^m. \quad (4.41)$$

- il flusso di massa \mathbf{F}^m è dato da una componente di dispersione e una di advezione,

$$\mathbf{F}^m = \sum_{\beta} \rho_{\beta} \mathbf{J}_{\beta}^m + \sum_{\beta} \rho_{\beta} X_{\beta}^m \mathbf{q}_{\beta}$$

e in particolare

- Il flusso di Darcy \mathbf{q}_β per ogni fase è definito come in (4.2)

$$\mathbf{q}_\beta = -\phi S_\beta \mathbf{K} \frac{k_{r\beta}}{\mu_\beta} (\nabla P_\beta - \rho_\beta \mathbf{g}), \quad (4.42)$$

Ovviamente, si assume che la fase s (composta solamente dai sali precipitati) sia immobile, cosicché $\mathbf{q}_s = 0$ e $\mathbf{J}_s^\sigma = 0$.

- Il flusso \mathbf{J}_β^m è quello dovuto alla disperisione idrodinamica della componente m nella fase β (anche se pare ragionevole considerare solo quello in fase liquida, $\beta = l$), cioè

$$\mathbf{J}_\beta^m = -\mathbf{D}_h^m \cdot \nabla X_\beta^m, \quad (4.43)$$

essendo \mathbf{D}_h^m il tensore di dispersione idrodinamica, dato dalla somma $\mathbf{D}^m + \mathbf{D}_d^m$, ovvero tensore di *diffusione molecolare* e di *dispersione meccanica*, rispettivamente. Spesso la dispersione idrodinamica viene trascurata dando peso solamente alla diffusione molecolare (ad esempio TOUGH2 la implementa solo in versioni dedicate, come specificato in [11, pag. 146])

4.3.3 Bilancio di energia

Sempre utilizzando una notazione compatta, scriviamo il bilancio di energia in modo analogo a quanto fatto per il caso semplice acqua-vapore:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[(1 - \phi) \rho_r c_r T + \phi \sum_{\beta} \rho_{\beta} S_{\beta} u_{\beta} \right] &+ \sum_{\beta} \nabla \cdot (h_{\beta} \mathbf{q}_{\beta}) = \\ &+ \nabla \cdot [\lambda_{mix} \nabla T] + \Gamma, \end{aligned} \quad (4.44)$$

dove:

$$\lambda_{mix} = (1 - \phi) \lambda_r + \phi \sum_{\beta} \lambda_{\beta} S_{\beta} \quad (4.45)$$

$$h_l = (1 - X_G^l) h_{brine}(P, T, X_l^\sigma) + X_l^G h_l^G(P^G, T) \quad (4.46)$$

$$h_g = (1 - X_G^g) h_g^w(P^w, T) + X_g^G h_g^G(P^G, T) \quad (4.47)$$

$$(4.48)$$

essendo P la pressione totale e P^w, P^G le pressioni parziali di w e G , rispettivamente. Pertanto, occorre specificare i diagrammi entalpia-pressione (cfr. [1]), per la salomioia, la CO_2 e ovviamente per l' H_2O .

4.3.4 Equazioni costitutive: legge di Henry, densità, viscosità, ecc.

Come nel caso mono-componente, dobbiamo specificare alcune equazioni costitutive per chiudere il modello (cfr [1] e [12]).

Per esprimere la frazione di massa X_l^G di CO_2 che dissolve nel liquido, si utilizza la **legge di Henry**, la quale dà la frazione molare Y_l^G di CO_2 che dissolve,

$$Y_l^G = P_g^G \frac{1}{k_H(T, X_l^\sigma)}, \quad (4.49)$$

dove k_H è il *coefficiente di Henry*, che è stato ben tabulato nel modulo EWASG di Tough2 per range di temperature piuttosto ampi (cfr. [1]).

Dunque, indicando con y_l^G la frazione di massa molecolare, cioè

$$y_l^G = (\text{massa molecolare di } CO_2) / (\text{massa molecolare del composto})$$

dalla (4.49) si ottiene facilmente l'espressione

$$X_l^G = y_l^G Y_l^G = y_l^G P_g^G \frac{1}{k_h(T, X_l^\sigma)}.$$

Per quanto riguarda la fase gassosa, devono essere scelte alcune equazioni costitutive per le densità di gas, in quanto

$$\rho_g = \rho_g^G(P_{sat}(T, X_l^\sigma), T) + \rho_g^w(P_g^G, T), \quad (4.50)$$

dove P_{sat} è da intendersi come pressione di vapor saturo della salamoia (acqua + NaCl) e non solo dell'acqua come nel paragrafo precedente. Per questo motivo essa dipende anche da X_l^σ .

Pertanto, per P_{sat} , ρ_g^w e ρ_g^G devono essere fissate delle equazioni costitutive, che saranno scelte fra quelle proposte in [1].

Una volta stabilito questo, si avrà ovviamente,

$$X_g^w = \frac{\rho_g^w}{\rho_g}; \quad X_g^G = \frac{\rho_g^G}{\rho_g}.$$

Per la fase liquida, poichè viscosità e densità che caratterizzano la salamoia sono più grandi di quelle relative all'acqua "pura", anche per esse occorre stabilire delle equazioni costitutive, cioè

$$\rho_l = \rho_l(P_l, T, X_l^\sigma), \quad (4.51)$$

$$\mu_l = \mu_l(P_l, T, X_l^\sigma). \quad (4.52)$$

per le quali rimandiamo a [1].

Infine, come già accennato, sarà necessario selezionare il diagramma P-T per la miscela in esame, cioè la legge

$$P_{sat} = P_{sat}(T, X_l^\sigma). \quad (4.53)$$

5 Dominio del problema e relative condizioni al bordo

Le condizioni al bordo sono un punto molto delicato, specialmente per quel che riguarda quelle laterali (cioè la ricarica del bacino geotermico). Infatti è estremamente complesso avere dati reali in profondità, anche se ovviamente la consistenza di questi dati sarà oggetto dall'attività prevista sia nella Task 1.2. che nel WP.2 di progetto.

In assenza di dati geologici (o comunque in assenza di una ricca disponibilità di essi) la procedura comunemente utilizzata in questo settore è quella che prevede la definizione di un dominio di simulazione sufficientemente grande da comprendere tutto il bacino e una "fascia" di contorno per esso. In questo modo è possibile imporre lateralmente condizioni costanti, che tuttavia non alterano in modo consistente i risultati del modello nelle zone interne al dominio che sono di maggior interesse. In altre parole, il dominio deve essere sufficientemente grande da assicurare una bassa sensibilità dell'output di modello dalla variazione delle condizioni al bordo.

5.1 Dimensionamento del problema

Il dimensionamento spaziale del problema, in linea teorica, non incontra limiti vincolanti. Tuttavia, il modello dovrà essere successivamente discretizzato e risolto numericamente. In vista di ciò è ragionevole chiedere che la griglia di discretizzazione si attesti ad un massimo numero di blocchi pari a c.a. 100.000. Un numero di nodi di calcolo superiore sarebbe ingestibile all'interno di un progetto di questo tipo.

Pertanto, per dimensionare il problema dobbiamo tener conto di questo vincolo di calcolo. Detto ciò, il dimensionamento dipende fortemente da quanto emergerà dal modello concettuale dei due bacini, ovvero se da essi si potranno dedurre delle zone “indipendenti” dal punto di vista geologico¹⁰ (e pertanto non connesse fra loro) all'interno dello stesso bacino.

Di conseguenza, dovrà essere scelta una delle due opzioni:

- (A) discretizzazione dell'intero bacino;
- (B) suddivisione del bacino in zone “isolate” e successiva discretizzazione delle singole zone.

Nel primo caso, secondo i dati caratteristici riportati nel Paragrafo 2, se schematizziamo il bacino come un parallelepipedo, avremo a che fare con un volume di c.a. 25000 Km^3 . Pertanto, considerando un numero di blocchi pari a $N = 100000$, avremo che ogni blocco cubico avrà il volume di c.a. $0,25 \text{ Km}^3$, cioè un lato di c.a. 650 m . Questa stima è evidentemente molto grossolana, ma serve a fissare la scala dei singoli domini di calcolo, in modo che su essa si possa poi basare la scelta dei vari metodi di modellizzazione matematica (si veda Paragrafo 6, ad esempio). Inoltre, al fine di avere tale stima, abbiamo ipotizzato per semplicità che i volumi di calcolo siano cubici, anche se al momento della discretizzazione questa restrizione potrà essere superata adattando la forma dei volumi alle esigenze di modellizzazione.

Invece, nel caso (B) la capacità di calcolo di c.a. $N = 100000$ blocchi, potrà essere riferita a ciascuna zona, cosicché il lato del singolo volume di calcolo avrà dimensioni minori e quindi la discretizzazione avrà un livello di descrizione alquanto più fine.

5.2 Condizioni al bordo

Di seguito facciamo una lista delle condizioni al bordo che devono essere definite e per ciascuna classe evidenziamo le diverse opzioni disponibili.

Condizioni alla base del bacino:

- Condizione di **flusso costante** di **massa** e di **calore**: è indicata ad eccezione dei casi in cui il bacino sia un sistema a vapore-dominante. Infatti, in tal caso è estremamente difficile raggiungere uno stato stazionario imponendo condizioni di flusso.
- Condizione di **pressione** e **temperatura**, utilizzate in letteratura per trattare sistemi a coesistenza bi-fasica. Questo approccio deve essere calibrato con estrema cura, in quanto spesso implica bassi valori di flusso di ricarica che inducono a stati stazionari non in accordo con l'hystory matching (perchè sostanzialmente il flusso in ingresso viene sotto-stimato).

Condizioni laterali: In questo contesto vi sono numerosi approcci in letteratura

¹⁰Ad esempio, il bacino comunemente denominato come Larderello, spesso viene trattato come la somma di due zone indipendenti, cioè *Larderello* e *Travale*.

- Condizione di **flusso nullo** sia per **massa** che **temperatura**
- Condizione di **pressione** e **temperatura costanti**.
- Condizione **neutrale** per **pressione** e **temperatura**, cioè una condizione che non pone alcuni vincoli sui flussi (in quanto corrisponde a stress nullo) e alcuna interazione con la frontiera. Essa viene spesso utilizzata in CFD per trattare frontiere molto lontane dalla zona di interesse della suimulazione.
- Condizione di **flusso costante** sia per **massa** che **temperatura**, con valori che devono essere calibrati con procedure di hystory matching.

Condizioni al top del bacino: La scelta di queste condizioni è subordinata alla scelta del dominio del bacino. Infatti, alcuni modellisti scelgono di comprendere nella simulazione anche la falda freatica superficiale oppure addirittura tutto il sottosuolo arrivando a definire il top dle dominio immediatamente sottostante alla superficie terrestre (quindi comprendendo anche la zona insatura del sottosuolo).

In dipendenza da ciò, anche per questa condizione vi sono svariate possibilità:

- Condizione di **flusso nullo** sia per **massa** che **temperatura** (corrispondente ad un strato superiore che rappresenta l'interfaccia fra il bacino ed una zona sovrastante a bassa permeabilità)
- Condizione di **pressione** e **temperatura costanti** (corrispondente ad un'interfaccia superiore permeabile o semi-permeabile, c.d. *open top*). Questo è il caso in cui il dominio sia esteso sino a comprendere la falda freatica. Ne segue che il top è la tavola d'acqua e quindi il valore di pressione da imporre è quello atmosferico.
- Condizione di **flusso di massa nullo** ma **flusso di calore costante** (condizione di perdita di calore).

6 Descrizione del suolo: mezzo poroso o mezzo fratturato e realtiva tabulazione delle permeabilità

Un aspetto estremamente importante nella definizione del modello è il metodo di rappresentazione delle rocce fratturate. Infatti, i bacini geotermici in esame sono dei basamenti metamorfici a bassa permeabilità, nei quali si contraddistinguono alcune zone fratturate, che sono poi le regioni sfruttabili dal punto di vista energetico.

Il problema di modellizzare in modo esaustivo la natura fratturata del bacino geotermico è un tema estremamente complesso e sul quale la letteratura scientifica presenta diversi tipi di approcci (cfr. [10]), fra i quali si contraddistinguono tre metodi principali:

- (a) approccio di mezzo poroso continuo (a porosità e permeabilità variabile);
- (b) approccio di modelli a doppia porosità (mezzo poroso fratturato). Per questo tipo di approccio, Tough2 ha già sviluppato in sé il modulo *MINC – Multiple INteracting Continua* (si veda [11, pag. 153]);
- (c) approccio di mezzo poroso con inclusione di una rappresentazione esplicita di settori fratturati.

Dal punto di vista del modello fisico-matematico questa scelta si riflette sul metodo di definizione della porosità (come funzione dipendente dalle coordinate spaziali) e del tensore di permeabilità. Infatti, quest'ultimo è generalmente una funzione della porosità stessa e di altre grandezze caratteristiche del mezzo (ad esempio il raggio medio dei pori). Non solo, ma anche il modo (cioè il tipo di funzione) attraverso il quale la permeabilità dipende dalla porosità è fortemente legato al tipo di struttura postulata per il mezzo (network di tubi capillari, agglomerato di grani "sferici", ecc.).

L'approccio di tipo (b) è sicuramente più corretto e il più vicino alla realtà. Tuttavia esso implica un'adeguata conoscenza sia della localizzazione delle fratture che una loro caratterizzazione (fra cui l'ampiezza). Per far sì che tali caratteristiche siano inserite in modo corretto nel modello occorre che la griglia di discretizzazione sia sufficientemente fine da far emergere differenze sostanziali fra volumi di calcolo che comprendono le zone fratturate e quelli che invece ne sono distanti. Pertanto, l'elemento cruciale in questa scelta sarà il grado di dettaglio con cui il modello concettuale verrà realizzato (cfr. Task 1.2 del progetto). Ad esempio, nel caso in cui il dimensionamento del modello sia quello ipotizzato nel Paragrafo 5.1 non avrebbe senso intraprendere l'approccio (b), e tantomeno il (c), che è ancora di maggior dettaglio. Infatti in tal caso è prevedibile che la mediazione delle proprietà su un singolo blocco di calcolo dal lato di circa 650 m tenda ad omogenizzare tutte le peculiarità della frattura. Dunque, se si verificasse questa situazione l'approccio più ragionevole sarebbe quello di tipo (a), implementato localizzando nella griglia alcuni blocchi a maggiore permeabilità (rispetto a quelli circostanti) che rappresentano le zone in cui siano presenti fratture (il c.d. metodo della *permeabilità equivalente*).

Ne risulterebbe quindi un modello a porosità e permeabilità variabile ottenuto con una tecnica simile a quella che in analisi numerica viene definita *decomposizione dei domini*. Un possibile metodo per differenziare la permeabilità dei singoli blocchi, potrebbe essere quello di considerare per ogni strato litologico una *permeabilità caratteristica di riferimento*, e poi su ogni blocco pesare quest'ultima con la distribuzione spaziale della *densità di fratturazione*, ovviamente allorquando questo dato sia disponibile in modo completo (almeno in senso probabilistico).

7 Dati input e output del modello

Di seguito riassumiamo i dati richiesti dal modello (*input*), classificandoli per categorie.

1. Dati geometrici:

- (a) Definizione e dimensionalizzazione del dominio e della stratigrafia interna.
- (b) Identificazione delle zone di sfruttamento (cluster di pozzi)
- (c) Natura del mezzo: mezzo poroso o mezzo fratturato, con identificazione e localizzazione delle zone di fratturazione e/o ad alta permeabilità.

2. Dati strutturali:

- (a) Porosità (valori caratteristici e loro dipendenza spaziale)
- (b) Tensore di permeabilità
- (c) Permeabilità relative e loro variazione con la temperatura.
- (d) Curve di saturazione e loro variazione con la temperatura.
- (e) Viscosità

(f) Calori specifici delle rocce

(g) Conducibilità termiche

3. Condizioni iniziali:

(a) Pressione

(b) Temperatura

(c) Gradi di saturazione

(d) Frazioni di massa delle componenti (i.e. composizione del fluido geotermico).

4. Condizioni al bordo:

(a) Tipologia delle condizioni da imporre, in base ai dati strutturali derivati dal modello concettuale.

(b) Pressione

(c) Temperatura

(d) Flusso di massa

(e) Flusso di calore

5. Condizioni di sfruttamento:

(a) Portate in uscita a bocca pozzo

(b) Pressioni rilevate a bocca pozzo.

(c) Caratterizzazione chimica del fluido in uscita.

Per ogni tipologia di dato occorre conoscere una stima dell'approssimazione con la quale esso è fornito.

Per il bacino in esame, i dati *output* che fornirà il modello saranno:

1. Gradi di saturazione (nel caso di simulazione multifase)

2. Frazioni di massa delle singole componenti

3. Temperatura interna al bacino

4. Pressione interna al bacino

Le risposte del modello si riferiranno sempre a condizioni stazionarie.

8 Conclusioni: strategia di sviluppo del modello

Le specifiche del modello fornite in questo documento sono alla base dell'attività modellistica che sarà affrontata nel WP.3. In effetti, il lavoro svolto nella Task 1.1 permette di rilevare alcune osservazioni fondamentali, che riassumiamo nei seguenti sottoparagrafi.

8.1 Approssimazioni

La complessità e l'alto numero dei parametri coinvolti implica un'adeguata conoscenza dei dati disponibili riguardo al bacino in esame. Infatti, il modello per essere risolto numericamente deve prevedere una serie di semplificazioni di tipo fisico e chimico; la scelta di tali approssimazioni può basarsi unicamente sul modello concettuale specifico del giacimento.

Una prima lista delle approssimazioni fondamentali (che poi dovranno essere adottate o scartate) è la seguente:

- (a) Composizione-tipo dei fluidi geotermici (i.e. una rappresentazione sufficientemente descrittiva della realtà ma non eccessivamente complessa - pena la impossibilità di risoluzione numerica del modello).
- (b) Approssimazione del bilancio dei momenti tramite la legge di Darcy, ovvero descrizione del flusso di massa con impostazione di Darcy, trascurando gli effetti della temperatura (c.d. *thermal bouyancy*).
- (c) Trascurabilità della capillarità.
- (d) Rappresentazione elementare del sistema come: (i) mezzo poroso composito (ii) mezzo fratturato.
- (e) Rappresentazione del bacino come unione disgiunta di "cluster di pozzi"
- (f) Isolamento (o meno) del serbatoio geotermico rispetto alla falda superficiale e/o rispetto allo strato sovrastante.

8.2 Sensitivity analysis

Il primo approccio nella fase di simulazione dovrà essere quello dello studio dell'influenza dei parametri sull'output del modello (c.d. *sensistivity analysis*). Questa attività avrà due obiettivi:

- (A) Studiare la dipendenza dell'output da alcuni parametri del modello.
- (B) Studiare la dipendenza dell'output dalla scelta di alcune approssimazioni, ovvero capire quanto un'approssimazione influenza la risposta del modello rispetto ad altre. Questa seconda parte permetterà quindi di valutare e stabilire quali delle possibili approssimazioni possono essere adottate o meno.

8.3 Modello di prova

In modo propedeutico allo sviluppo di una fase avanzata di simulazione, si prevede la definizione di un modello-tipo (estremamente semplificato nella geometria e nella composizione del fluido geotermico) sul quale iniziare a implementare la sensitivity analysis descritta sopra.

Come primo approccio considereremo un modello caratterizzato dalle seguenti ipotesi geometriche e fisiche:

1. Geometria 3D.
2. Il dominio è composto dal solo bacino geotermico locale (vedi Fig.2) **isolato** rispetto allo strato sovrastante.
3. Per rendere l'eterogeneità del mezzo, si individuano in esso 5 zone diverse, ognuna delle quali corrisponde ad un diverso grado di permeabilità e porosità.
4. Superficie inferiore e superficie superiore impermeabili.
5. Caso **stazionario**. Non verranno considerati cioè i transienti temporali, ma analizzeremo lo stato stazionario del sistema.
6. Fluido geotermico composto soltanto da H_2O , presente nelle fasi di liquido e vapore.

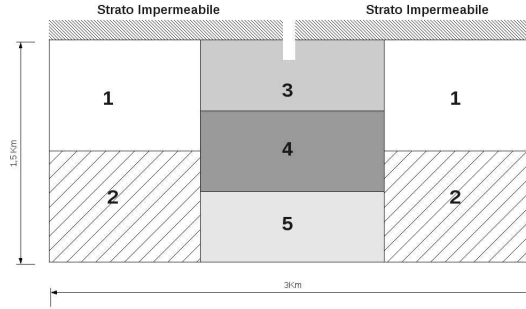


Figura 2: Schema del dominio per il modello tipo.

Deve essere ben chiaro che il sistema in questione non ha alcuna pretesa di “modellizzare” la realtà dei bacini geotermici in esame. Esso è da intendersi come un “modello pilota”, cioè uno strumento di lavoro sul quale calibrare, per esempio, la scelta delle assunzioni costitutive, le diverse condizioni al contorno, ecc.

Riteniamo infatti non corretto iniziare la modellizzazione su scala reale senza prima aver implementato alcuni test di prova su casi semplificati. Lo studio e la risoluzione del modello test rappresenta la prima parte dell'attività che sarà svolta nel successivo WP.3, Task. 3.1.

Infine, specifichiamo le **condizioni al contorno** che utilizzeremo nel “modello pilota”. Facendo riferimento alla figura 3, il dominio è contornato dalla superficie laterale che denominiamo Γ_{lat} , dalla superficie superiore del bacino $z = L$ (detta top) e da quella inferiore $z = 0$ (detta bottom).

- **Superficie bottom**, $z = 0$.

Su $z = 0$ supponiamo che la temperatura sia data e, per esempio sia uniforme

$$T|_{z=0} = T_b, \quad \text{con } T_b \text{ uniforme.}$$

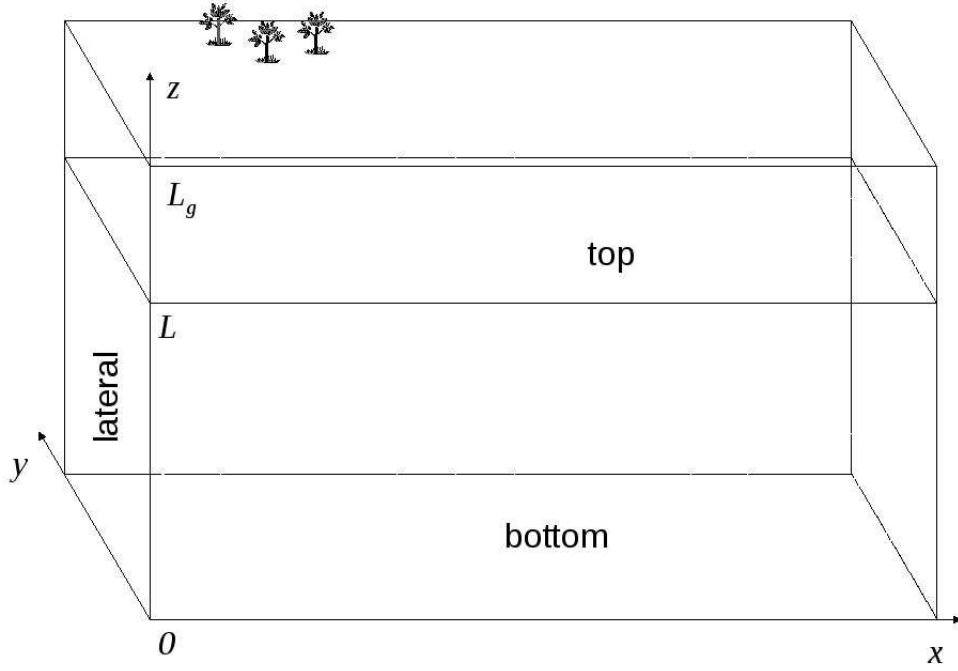


Figura 3: Schema del dominio dove è definito il “modello pilota”.

Per quanto riguarda i flussi si assume che la superficie sia impermeabile, richiederemo quindi

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_l|_{z=0} \cdot \mathbf{e}_z &= 0, & \Leftrightarrow & \frac{\partial P_l}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\rho_l g, \\ \mathbf{q}_g|_{z=0} \cdot \mathbf{e}_z &= 0, & \Leftrightarrow & \frac{\partial P_g}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\rho_g g. \end{aligned}$$

- **Superficie top, $z = L$.**

Si suppone che la temperatura sia data e, per semplicità, sia uniforme

$$T|_{z=L} = T_{top}, \quad \text{con } T_{top} \text{ uniforme.}$$

Evidentemente richiederemo $T_{top} < T_b$.

Anche $z = L$ sarà considerata una superficie impermeabile. Pertanto su di essa i flussi saranno nulli

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_l|_{z=L} \cdot \mathbf{e}_z &= 0, & \Leftrightarrow & \frac{\partial P_l}{\partial z} \Big|_{z=L} = -\rho_l g, \\ \mathbf{q}_g|_{z=L} \cdot \mathbf{e}_z &= 0, & \Leftrightarrow & \frac{\partial P_g}{\partial z} \Big|_{z=L} = -\rho_g g. \end{aligned}$$

- **Superficie laterale, Γ_{lat} .**

Per quanto riguarda la temperatura, si assume che essa dipenda solo da z , e sia data da

$$T|_{\Gamma_{lat}} = T_b - \frac{T_b - T_{top}}{L} z.$$

Per la pressione, si considera una condizione tipo Dirichlet, ossia $P|_{\Gamma_{lat}} = P(z)$, con $P(z)$ soluzione, nel dominio unidimensionale $[0, L]$, del seguente problema ai limiti

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \phi(\mathbf{K})_{zz} \left[S_l \frac{k_{rl}(S_l)}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_l}{\partial z} + \rho_l g \right) + (1 - S_l) \frac{k_{rg}(1 - S_l)}{\mu_g} \left(\frac{\partial P_g}{\partial z} + \rho_g g \right) \right] \right\} = 0, \\ P(0) = P_b, \\ P(L) = P_{top}, \end{cases}$$

dove P_b e P_{top} sono valori dati della pressione.

Riferimenti bibliografici

- [1] A. Battistelli, C. Calore, and K. Pruess. The simulator TOUGH2/EWASG for modelling geothermal reservoirs with brines and non-condensable gas. *Geothermics*, 26(4):437–464, 1997.
- [2] J. Bear and A. Verruijt. *Modeling Groundwater Flow and Pollution*. Reidel, Holland, 1987.
- [3] Manson Benedict, George B. Webb, and Louis C. Rubin. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures ii. mixtures of methane, ethane, propane, and n-butane. *The Journal of Chemical Physics*, 10(12):747–758, 1942.
- [4] O. Coussy. *Mechanics of porous continua*. Wiley, 1995.
- [5] ZH Duan, N. Moller, and JH Weare. An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: Mixtures from 50 to 1000? and 0 to 1000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56:2619–2631, 1992.
- [6] ZH Duan, N. Moller, and JH Weare. An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: pure systems from 0 to 1000 and 0 to 8000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56:2605–2617, 1992.
- [7] C. R. Faust and J. W. Mercer. Geothermal Reservoir Simulation 1. Mathematical Models for Liquid- and Vapor-Dominated Hydrothermal Systems. *Water Resources Research*, 15:23–30, 1979.
- [8] L. Tao. K.R. Rajagopal. *Mechanics of mixtures*. World Scientific, 1995.
- [9] B.I. Lee and M.G. Kesler. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, 21(3):510–527, 1975.
- [10] M.J. O’Sullivan, K. Pruess, and M.J. Lippmann. State of the art of geothermal reservoir simulation. *Geothermics*, 30(4):395–429, 2001.
- [11] K Pruess. *Tough2 User’s guide, Versione 2.0*. Univ. of California, Berkley, 1999.
- [12] K Pruess. Mathematical modeling of fluid flow and heat transfer in geothermal systems - an introduction in five lectures. Reports 2002, n.3 Geothermal Training Programae, 2002.
- [13] NF Spycher and MH Reed. Fugacity coefficients of H₂, CO₂, CH₄, H₂O and of H₂O-CO₂-CH₄ mixtures: A virial equation treatment for moderate pressures applicable to calculations of hydrothermal boiling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52:739–749, 1988.