

# Modello di trasporto di calore per il dimensionamento di un sistema di geoscambio a circuito aperto

## *Heat transport modeling for the design of a low enthalpy open-loop system*

Piccinini L., Vincenzi V., Pontin A., Tonet F.

**Riassunto:** L'articolo presenta un caso di studio idrogeologico e di modellazione numerica di flusso e trasporto di calore realizzati a supporto della progettazione di un impianto geotermico a bassa entalpia in Provincia di Treviso, Italia. Si tratta di un impianto geotermico a circuito aperto realizzato nell'alta pianura veneta che prevede il prelievo e la reimmissione di acqua sotterranea da un acquifero confinato. Questi sistemi sono i più efficienti in termini di resa, ma la loro realizzazione è condizionata dalla disponibilità di una risorsa idrica adeguata e dalle normative che regolano la captazione e lo sfruttamento delle acque sotterranee.

La modellazione numerica del flusso con MODFLOW 2005 ha permesso di stimare i parametri idrodinamici dell'acquifero attraverso la calibrazione di una prova di pompaggio pozzo-piezometro realizzata tra il pozzo di prelievo ed un

piezometro di controllo. Attraverso la successiva modellazione del trasporto di calore con SEAWAT 4 è stata ottimizzata la distanza tra i pozzi di prelievo e di reimmissione dell'impianto geotermico, evitando così il fenomeno della circuitazione termica. L'assenza di dati sito-specifici per i parametri idrodispersivi è stata superata attraverso la realizzazione di un'analisi di sensitività sui principali parametri del trasporto del calore e sulla loro combinazione in scenari verosimili dal punto di vista idrogeologico. Infine, per ottemperare a quanto previsto dalla normativa, è stata realizzata una simulazione previsionale a lungo termine (20 anni) per valutare l'interferenza dell'impianto sul regime termico dell'acquifero.

I risultati confermano che la progettazione degli impianti geotermici a bassa entalpia non può prescindere da un'accurata caratterizzazione idrogeologica dell'acquifero oggetto di intervento e che la modellazione è sicuramente lo strumento più efficace a supporto della progettazione della distanza tra i pozzi di prelievo e reimmissione nei sistemi a circuito aperto.

**Parole chiave:** geotermia a bassa entalpia, sistema a circuito aperto, modellazione del trasporto di calore, SEAWAT.

**Keywords:** *low enthalpy geothermal energy, open loop system, heat transport modeling, SEAWAT.*

Leonardo PICCININI 

Dipartimento di Geoscienze, Università di Padova  
via G. Gradenigo, 6, 35122 - Padova  
leonardo.piccinini@unipd.it

Valentina VINCENZI

Geologo libero professionista  
via O. Putinati, 139/2, 44123 - Ferrara  
vincenzi.vale@gmail.com

Alessandro PONTIN

Geologo libero professionista  
via C. Castaldi, 2, 32032 - Feltre (BL)  
pntlsn@unife.it

Federico TONET

Geologo libero professionista  
Nuova Agepi s.r.l., Applicazioni geologiche per l'ingegneria  
via Friuli, 7. 31020 - San Vendemiano (TV)  
nuovaagepisrl@gmail.com

Ricevuto: 26 giugno 2012 / Accettato: 14 ottobre 2012  
Pubblicato online: 30 dicembre 2012

© Associazione Acque Sotterranee 2012

**Abstract:** *A case study of hydrogeological characterization and heat transport modeling for the design of a low enthalpy system in the Province of Treviso (Italy) is here presented. It is an open loop system that pumps and re-injects groundwater from a confined aquifer of the high Veneto plain. This type of systems is the most efficient in terms of yield, but its construction is highly conditioned by the availability of groundwater resource and by the environmental laws related to groundwater exploitation.*

*Groundwater flow modeling with MODFLOW 2005 led to a good aquifer parameters estimation, by means of the quantitative calibration of a pumping test made on the pumping well and an observation piezometer. Then, with the heat transport modeling with SEAWAT 4 the distance between pumping well and re-injecting well has been optimized, avoiding so the thermal feedback effect. The lack of site-specific data for dispersivity parameters has been solved through a sensitivity analysis on the main dispersivity parameters of heat transport. Finally, in order to comply with the environmental laws, a long-term forecasting simulation (duration of 20 years) has been set up in order to evaluate the open loop system thermal impact on the aquifer. The obtained results put in evidence that the design of low enthalpy systems strongly needs a detailed hydrogeological characterization of the aquifer interested by the pumping and that numerical modeling is the most effective tool in support of the definition of the optimal distance between pumping and re-injecting wells in the open loop systems.*

## Introduzione

Gli impianti geotermici a bassa entalpia sono considerati tra i sistemi di condizionamento degli edifici più efficienti dal punto di vista energetico e più rispettosi dell'ambiente per i climi temperati (Hikari et al., 2007). Nonostante ciò la loro diffusione in Italia è ancora piuttosto limitata a causa della carenza di informazione sui vantaggi derivanti dalla loro installazione e talvolta da leggi e regolamenti ambientali troppo severi nei confronti dell'utilizzo delle acque sotterranee (Lo Russo e Civita, 2009).

Nuove politiche ambientali rivolte ad una maggiore efficienza energetica ed alla diminuzione dei gas serra da parte dell'Unione Europea (EC, 2006) stanno stimolando le amministrazioni locali a semplificare l'iter autorizzativo per questo tipo di sistemi, mentre il recente aumento del costo dell'energia proveniente da fonti non rinnovabili sta rendendo economicamente interessante l'impiego di questi impianti da parte degli investitori privati.

L'uso diretto dell'energia geotermica in Italia è aumentato del 20% nel quinquennio 2005-2010, per una capacità termica installata di 876 MWt ed un consumo annuo di 9941 TJ/anno (Buonasorte et al., 2010). Il maggior contributo, in termini di potenza installata, è dovuto allo sviluppo del teleriscaldamento nei distretti geotermici ed all'aumento degli impianti a bassa entalpia per uso domestico nel Nord Italia (Lund et al., 2010).

La geotermia a bassa entalpia (detta anche a bassa temperatura o di superficie) viene impiegata per la climatizzazione ambientale degli edifici in riscaldamento e/o raffrescamento, attraverso pompe di calore elettriche e ad assorbimento. Lo scambio geotermico può essere realizzato in diversi modi:

- con sonde geotermiche orizzontali o verticali al cui interno scorre un fluido termovettore e che a seconda della profondità di installazione sfruttano le proprietà termiche del sottosuolo e della falda (circuiti chiusi o *closed loop*);
- con impianti che sfruttano l'acqua sotterranea come fluido termovettore con o senza la reimmissione nel sottosuolo al termine dell'uso (circuiti aperti o *open loop*).

L'uso diretto dell'acqua di falda rappresenta il sistema più efficiente in termini di resa dell'impianto, ma la realizzazione di questo tipo di impianti è condizionata dalla disponibilità di una risorsa idrica adeguata e dalle normative che regolano la captazione e lo sfruttamento delle acque sotterranee. In particolare la progettazione dei sistemi a circuito aperto, in cui le acque sotterranee sono prelevate e restituite all'acquifero attraverso due o più pozzi ubicati lungo la direzione di flusso della falda, necessita di uno studio idrogeologico approfondito e di una modellazione numerica. La modellazione numerica ha lo scopo di dimensionare correttamente la distanza tra i pozzi di prelievo e reimmissione, evitando l'insorgere di fenomeni di circuitazione termica (*thermal feedback*; Banks, 2009), e di valutare gli effetti ambientali a lungo termine dell'impianto.

Nel seguito è riportato un esempio di modellazione numerica di flusso e trasporto di calore con i codici MODFLOW 2005 (Harbaugh, 2005) e SEAWAT Version 4 (Langevin et al., 2007) per il dimensionamento di un impianto geotermico a circuito aperto nella porzione settentrionale della Provincia di Treviso.

## Inquadramento del sito

### Ubicazione dell'area

L'area di interesse si trova in località Fossamerlo, nel comune di San Vendemiano, nella porzione settentrionale della Provincia di Treviso (Figura 1A). Si tratta di una zona fortemente antropizzata, sulla quale insistono numerose attività commerciali e artigianali.

Dal punto di vista morfologico si tratta di un'area pianeggiante, con quote comprese tra 50 e 51.5 m s.l.m., situata nell'alta pianura trevigiana tra i primi rilievi collinari e la fascia delle risorgive (Figura 1B).

L'assetto idrografico dell'area è governato dalla presenza del Fiume Monticano e da un suo affluente in sinistra idrografica: il Torrente Cervada. Oltre ai corsi d'acqua citati, tutta la zona è solcata da una fitta rete di collettori secondari, scoline e fossi, che sono in buona parte il frutto di interventi di bonifica e di sistemazione idraulica. La presenza di un'articolata rete di drenaggio è dovuta alla prevalenza di terreni poco permeabili entro i primi 15 m di profondità da piano campagna (p.c.). Prima dello sviluppo urbanistico che ha portato alla configurazione attuale del territorio, infatti, il Comune di San Vendemiano e quello limitrofo di Conegliano erano sede di numerose attività estrattive per la coltivazione dell'argilla.

### Geologia

L'area di studio si trova nell'alta pianura veneta, bordata a settentrione dai rilievi prealpini e a sud dal Mare Adriatico (Figura 1A), formatasi nel Quaternario attraverso il riempimento della vasta depressione di avampaese della catena Alpina da parte di sedimenti alluvionali appartenenti ai grandi sistemi fluviali veneti (alta pianura), intervallati via via da sedimenti derivanti da varie fasi di trasgressione marina dovute all'avvicinarsi di fasi glaciali ed interglaciali (bassa pianura).

La porzione sud-occidentale del Comune di San Vendemiano, tra il fiume Monticano ed il Torrente Cervada (Figura 1B), è caratterizzata da un'elevata eterogeneità, per la presenza entro i primi 50 m di profondità di livelli fini argilloso limosi di spessore non trascurabile e buona continuità laterale. Si tratta di una condizione locale ed anomala rispetto al resto dell'alta pianura dove affiora una potente serie deposizionale formata da materiali prevalentemente grossolani.

La successione litostratigrafica di dettaglio, ricostruita a partire dalle stratigrafie dei sondaggi disponibili in prossimità dell'area di intervento e visualizzabile in Figura 2, è costituita da un'alternanza di livelli a bassa permeabilità di composizione argillosa o limoso-argillosa con livelli di medio-alta permeabilità e granulometria grossolana, costituiti da ghiaie e sabbie.

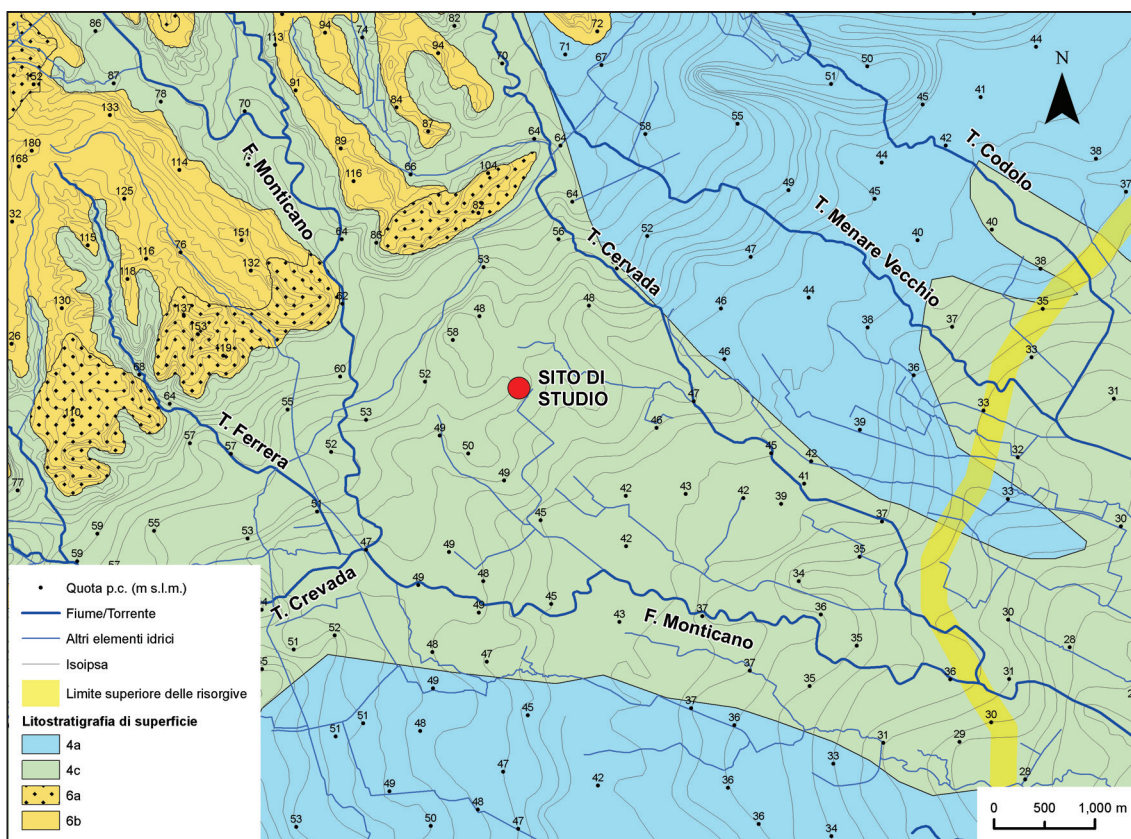
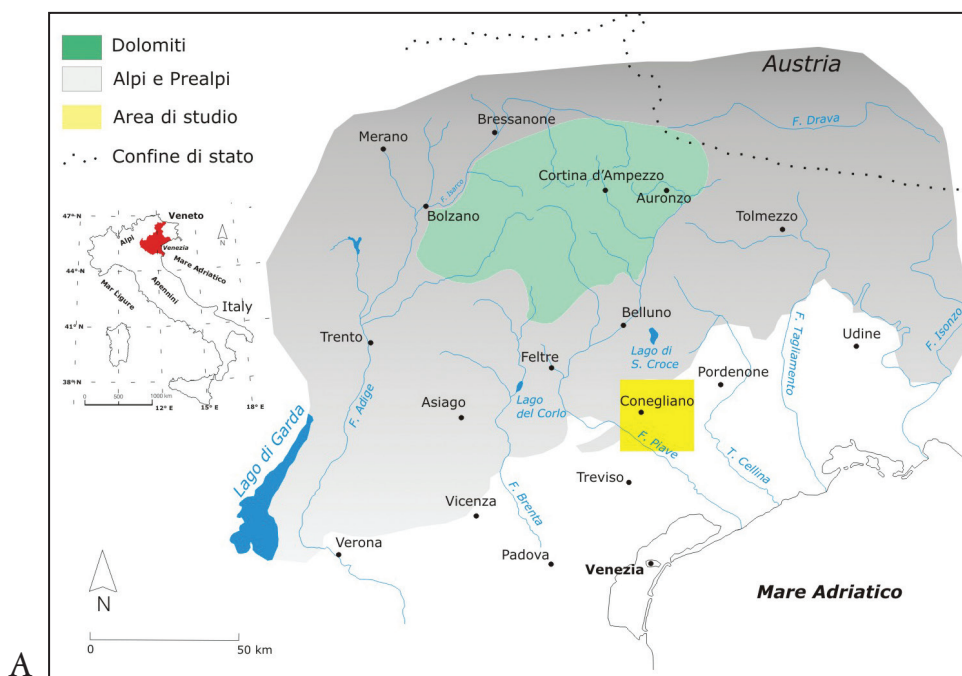


Fig. 1 - Inquadramento dell'area di studio: A) geografico; B) morfologico e geologico (4a, ghiaie e sabbie; 4b, limi e argille; 6a, conglomerati poligenici; 6b, arenarie quarzose e calcaree; dalla Carta Litostratigrafica di superficie scaricabile dal SIT della Regione Veneto).

Fig. 1 - Sketch map of the study area: A) geographical; B) morphological and geological (4a, gravels and sands; 4b, silts and clays; 6a, polygenic conglomerates; 6b, quartz sandstones and calcareous sandstones; from Surface Geologic Map downloadable from GIS of the Veneto Region).

## Idrogeologia

L'assetto idrogeologico dell'alta pianura veneta è caratterizzato dalla presenza di un potente acquifero freatico indifferenziato contraddistinto da una notevole continuità laterale. Verso sud, in corrispondenza della fascia delle risorgive, l'acquifero indifferenziato evolve progressivamente in un sistema multi-acquifero ben definito e con buona produttività (Dal Prà et al., 1992; Vorlicek et al., 2004; Passadore et al., 2012).

I dati litostratigrafici disponibili evidenziano che nell'area oggetto di intervento sono individuabili tre acquiferi principali entro i primi 75 m di profondità, tutti di tipo semi-confinato/confinato e separati da altrettanti livelli acquitardi/acquiclude molto variabili dal punto di vista dello spessore e della continuità laterale (Figura 2). Questo sistema multi-acquifero locale prosegue verso sud-est entro la media pianura, mentre, scompare lateralmente, verso sud-ovest e nord-est, a contatto con l'acquifero freatico indifferenziato.

In particolare, il terzo acquifero confinato, presente a partire da 45 m di profondità da p.c. e con uno spessore medio di circa 25 m, nonostante una trasmissività non troppo elevata ( $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ), rappresenta una buona risorsa sfruttabile ai fini geotermici grazie alla bassa variabilità del suo regime termico: il monitoraggio della temperatura durante un anno idrogeologico ha fornito un valore medio pari a  $13.8^\circ\text{C}$ , con una deviazione standard pari a  $0.27^\circ\text{C}$ . Le misure sperimentali suggeriscono un regime termico di quasi  $2^\circ\text{C}$  inferiore a quello recentemente pubblicato in un volume sul potenziale geotermico di bassa entalpia nella Provincia di Treviso (Destro et al., 2012).

## Caratteristiche tecniche dell'impianto

L'intervento in oggetto è costituito da un impianto di raffrescamento a servizio di uno stabilimento industriale. L'impianto è stato dimensionato per trattare un volume di  $9600 \text{ m}^3$  ed è composto da 2 centrali di trattamento aria/acqua sotterranea con reimmissione in falda al termine del ciclo, per una potenza termica di  $256.13 \text{ KWh}$ .

La scelta della tipologia di impianto è avvenuta a seguito di un'analisi costi/benefici che ha evidenziato come questa

soluzione fosse la migliore in termini energetici, economici e ambientali attraverso il confronto con le seguenti alternative progettuali:

- impianto di condizionamento con refrigeratore condensato con scambio aria/aria;
- impianto di trattamento refrigeratore con scambio aria/acqua senza reimmissione in falda.

A parità di potenza installata, le emissioni di anidride carbonica ed i costi energetici annuali di un impianto aria/aria o aria/acqua senza reimmissione in falda risulterebbero maggiorati rispettivamente del 400% e del 200% rispetto alla soluzione adottata. La refrigerazione aria/acqua con reimmissione in falda comporta anche un risparmio nei costi di installazione sia rispetto all'impianto aria/aria (43%) e sia rispetto alla non reimmissione in falda (69%).

Il coefficiente prestazionale previsionale (COP), calcolato come rapporto tra l'energia termica necessaria al raffrescamento e l'energia elettrica indispensabile al funzionamento dell'impianto, è pari a 15, mentre i COP previsionali delle alternative progettuali considerate risultano rispettivamente pari a 3 per l'impianto aria/aria e 5 per l'impianto aria/acqua senza reimmissione in falda. Il *Seasonal Performance Factor (SPF)* è pari a 19 ed il risparmio di emissione di  $\text{CO}_2$ , rispetto alla soluzione aria/aria, è di  $12.6 \text{ ton/anno}$ . Per l'impianto è previsto un funzionamento di 10 ore/giorno per 96 giorni all'anno, nei periodi riportati in Tabella 1, per un totale di 960 ore/anno.

Tab. 1 - Periodi di funzionamento dell'impianto di raffrescamento.

Tab. 1 - Working schedule of the cooling system.

Periodo	Giorni
Dal 1 giugno al 31 luglio	61
Dal 22 agosto al 15 settembre	25

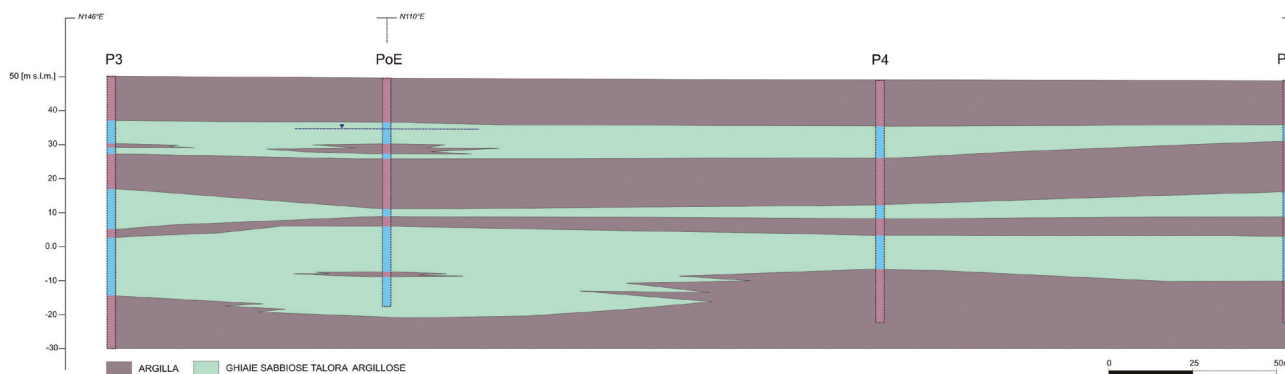


Fig. 2 - Sezione geologica attraverso il sito di studio (la traccia della sezione è riportata in Figura 3).

Fig. 2 - Geological section through the study site (section line is shown in Figure 3).

Per l'estrazione e la reimmissione dell'acqua sotterranea sono stati realizzati rispettivamente un pozzo di emungimento (PoE) ed un pozzo di reimmissione, mentre per il monitoraggio ambientale dell'impianto sono stati realizzati 3 piezometri di controllo: a monte del pozzo di emungimento (Pz1), tra il pozzo di emungimento e quello di reimmissione (Pz2) e a valle del pozzo di reimmissione (Pz3; Figura 3). In Tabella 2 sono riportate le caratteristiche costruttive dei pozzi e piezometri.

Durante l'attività dell'impianto la portata di prelievo e di reimmissione è di 270 l/min (4.5 l/s); l'emungimento in PoE avviene attraverso una pompa sommersa, mentre la reiniezione è per gravità. La distanza tra il pozzo di emungimento e quello di reimmissione, preliminarmente fissata pari a 17.6 m (PoR-I), è stata, in fase di realizzazione dell'impianto ed a seguito dei risultati della modellazione, modificata in 87.6 m (PoR-II; Figura 3).

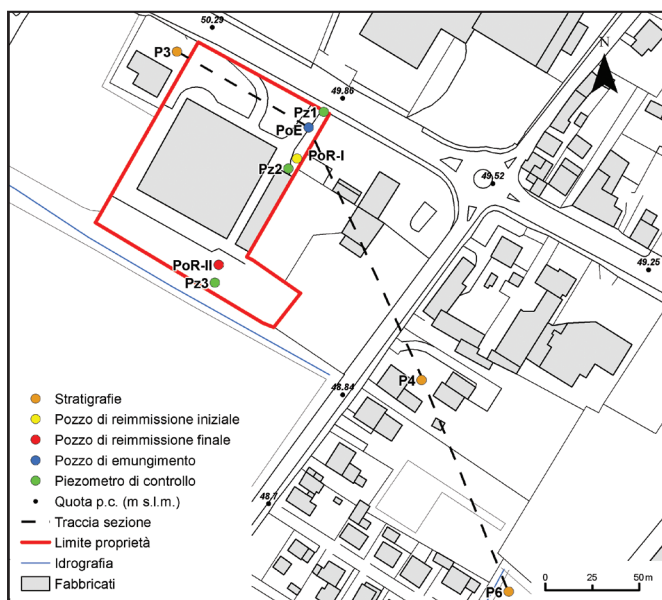


Fig. 3 - Ubicazione dei pozzi, dei piezometri e delle stratigrafie sull'area di studio.

Fig. 3 - Wells, piezometers and stratigraphical logs locations in the study area.

Tab. 2 - Caratteristiche dei pozzi e dei piezometri.

Tab. 2 - Technical features of wells and piezometers.

Sigla	Diametro (pollici)	Profondità (m da p.c.)	Filtri (m da p.c.)
PoE	6"1/4	72	da 54 a 66
PoR-I/PoR-II	6"	72	da 47 a 54
Pz1	5"1/8	72	da 54 a 72
Pz2	5"1/8	72	da 54 a 66
Pz3	5"1/4	72	da 54 a 66

Per la reimmissione in falda è previsto un delta termico di 6°C a partire dalla temperatura di 13.8°C.

### Materiali e metodi

SEAWAT è un codice tridimensionale alle differenze finite sviluppato dal Servizio Geologico degli Stati Uniti (USGS) per la simulazione del flusso a densità variabile nei mezzi porosi saturi. Si tratta di un codice di pubblico dominio, che unisce le potenzialità di due codici preesistenti: MODFLOW 2000 (Harbaugh et al., 2000) e MT3DMS (Zheng e Whang, 1999), per la simulazione rispettivamente del flusso e del trasporto. Il codice nasce prevalentemente per la modellazione del fenomeno dell'intrusione salina o comunque di tutti quei contesti in cui la differenza di densità è indotta dalla presenza di un soluto a concentrazioni elevate (Langevin, 2003; Langevin et al., 2005; Bauer-Gottwein et al., 2006; Don et al., 2006; Mao et al., 2006; Qahman e Larabi, 2006; Brovelli et al., 2007; Masterson e Garabedian, 2007; Yager et al., 2007; Nassar et al., 2008). Le prime due versioni del codice, SEAWAT Version 2 (Guo e Langevin, 2002) e SEAWAT 2000 (Langevin et al., 2003), infatti, non consideravano la dipendenza della viscosità del fluido dalla temperatura, mentre con l'ultima versione (SEAWAT Version 4) la temperatura può essere simulata come fosse un qualsiasi soluto utilizzando gli appropriati coefficienti idrodispersivi (Thorne et al., 2006).

Pochi sono gli esempi disponibili in letteratura relativi all'impiego di SEAWAT per la simulazione del trasporto di calore (Langevin et al., 2010; Ma e Zheng, 2010; Vandenbohe et al., 2011; Vandenbohe e Lebbe, 2011) ed ancora meno sono quelli relativi a contesti geotermici (Hecht-Méndez et al., 2010). Oltre a SEAWAT sono disponibili diversi codici tridimensionali per la simulazione del flusso e del trasporto di calore nelle acque sotterranee, sia commerciali che di pubblico dominio (Tabella 3).

Per la modellazione del flusso è stato utilizzato il codice tridimensionale alle differenze finite MODFLOW 2005. Le simulazioni implementate hanno permesso di riprodurre, allo stato stazionario, la distribuzione di carico idraulico del terzo acquifero confinato e di ottimizzare i suoi parametri idrodinamici, attraverso la calibrazione, in transitorio, della prova di pompaggio realizzata tra PoE e Pz1.

I parametri stimati attraverso la calibrazione del modello di flusso sono stati trasferiti in SEAWAT per la realizzazione di alcuni scenari previsionali a breve (17 mesi, con il pozzo di reimmissione in PoR-I; Figura 3) ed a lungo termine (20 anni, con il pozzo di reimmissione in PoR-II, Figura 3). I risultati delle simulazioni a breve termine sono stati utilizzati per ottimizzare la distanza tra i pozzi di emungimento e reiniezione, mentre quelli a lungo termine sono serviti per valutare l'interferenza dell'impianto geotermico sul regime dell'acquifero.

Data l'assenza di parametri idrodispersivi sito-specifici, per l'ottimizzazione della distanza tra i pozzi di prelievo e reimmissione (simulazioni a breve termine) è stata realizzata un'analisi di sensitività sui parametri di: porosità efficace ( $n_e$ ), dispersività ( $\alpha$ ) e coefficiente di diffusione termica ( $D^*$ ).

Tab. 3 - Principali codici numerici tridimensionali per la simulazione del flusso e del trasporto di calore nelle acque sotterranee (modificata da Anderson, 2004).

Tab. 3 - Main three-dimensional groundwater flow and heat transport numerical codes (modified from Anderson, 2004).

Codice	Disponibilità	Tipo	Riferimenti
HST3D	Pubblico dominio	Differenze finite	Kipp, 1997
SHEMAT	Commerciale	Differenze finite	Clauser, 2003
TOUGH2	Pubblico dominio	Differenze finite integrate	Pruess, 2004
SUTRA	Pubblico dominio	Elementi finiti	Voss & Provost, 2002
FEFLOW	Commerciale	Elementi finiti	Diersch, 2005

### Dominio di modellazione e discretizzazione

Il dominio di modellazione individuato è un rettangolo di 1000x1500 m, centrato in corrispondenza dei pozzi di emungimento e reimmissione e ruotato secondo la direzione di flusso prevalente (NE-SO; Figura 4). La griglia di discretizzazione

è costituita da 60 righe, 59 colonne e 6 layers, per un totale di 21240 celle attive. Sul piano x-y le celle hanno dimensione variabile da 2.5x2.5 m, in corrispondenza di PoE e PoR-I, a 110x110 m sui bordi del dominio. La discretizzazione verticale

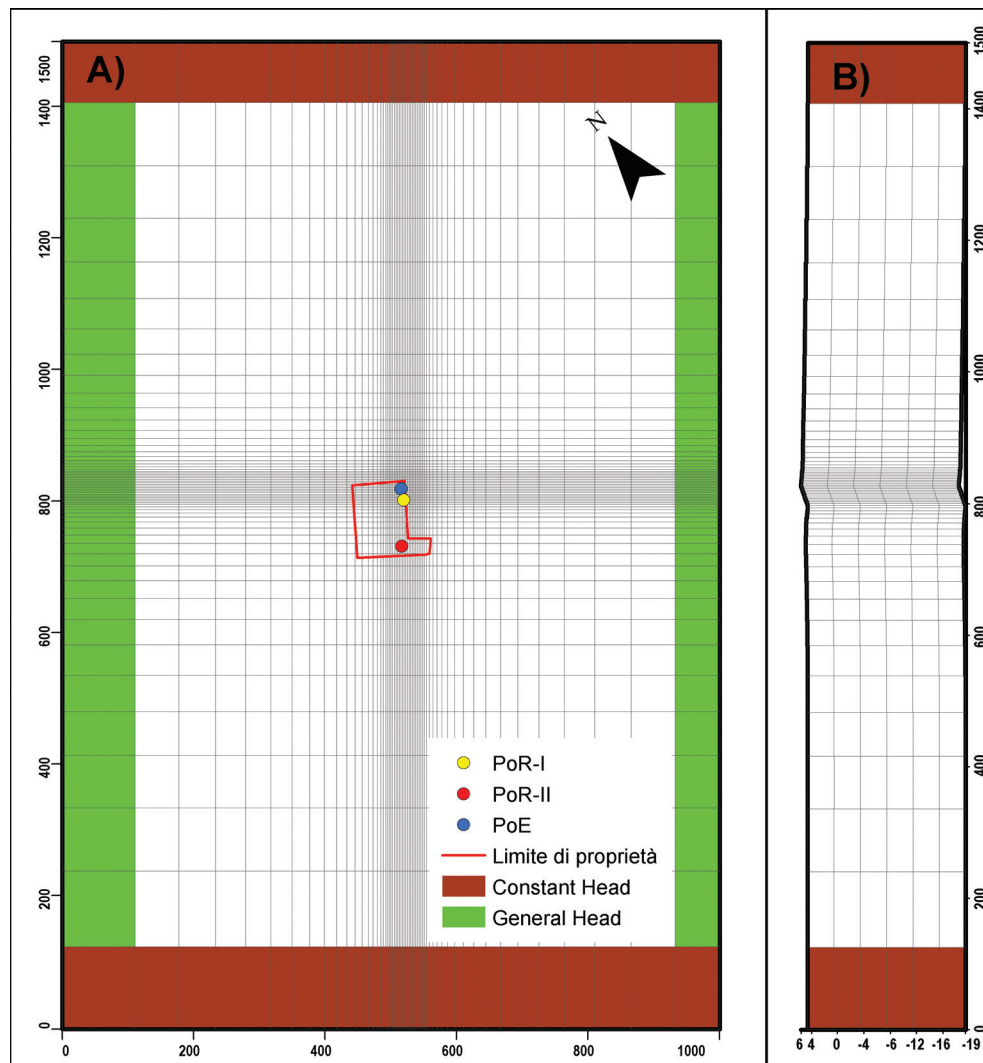


Fig. 4 - Dominio di modellazione, griglia di discretizzazione e condizioni al contorno del modello: A) vista in pianta e B) vista in sezione lungo la colonna n. 30 (immagine ruotata).

Fig. 4 - Modeling domain, discretization grid and boundary conditions of the model: A) plain view; B) section view along column n. 30 (rotated picture).

Tab. 4 - Discretizzazione temporale delle simulazioni a breve termine.

Tab. 4 - Temporal discretization of short term simulations.

Stress Periods (SP)	Periodo	N° giorni	Attività impianto
1	1 gennaio – 31 maggio	152	spento
2	1 giugno – 31 luglio	61	acceso
3	1 agosto – 21 agosto	21	spento
4	22 agosto – 15 settembre	25	acceso
5	16 settembre – 31 maggio	258	spento

consta di 6 *layers* di uguale spessore compresi tra le superfici di *top* e di *bottom* dell'acquifero oggetto di modellazione, ricostruite a partire dai dati geognostici disponibili.

La simulazione in transitorio della prova di pompaggio ha durata di 41010 secondi (circa 11 ore e 25 minuti) ed è stata discretizzata temporalmente in due *stress periods* (SP) che riproducono il pompaggio in PoE (da 0 a 8740 s) e la successiva risalita dei livelli piezometrici (da 8741 a 41010 s).

La discretizzazione temporale delle simulazioni previsionali a breve termine ha previsto la suddivisione dei 17 mesi, tra un ciclo di esercizio ed il successivo, in 5 SP, su base oraria, che riproducono le fasi di attività dell'impianto, secondo lo schema riportato in Tabella 4.

Nella simulazione previsionale di lungo termine gli SP da 2 a 5 sono stati ripetuti 20 volte.

In entrambe le simulazioni previsionali il primo SP ha avuto come scopo la riproduzione del regime termico dell'acquifero fino al raggiungimento dello stato stazionario, ossia di una configurazione piezometrica e termica in equilibrio con le condizioni al contorno applicate; a quest'ultima sono poi state applicate le perturbazioni dovute all'attività dell'impianto di geoscambio, simulate a partire dal secondo SP.

## Parametrizzazione

I valori iniziali (*initial guess*) di conducibilità idraulica ( $K_x$ ,  $K_y$  e  $K_z$ ) e immagazzinamento specifico ( $S_s$ ) sono stati ricavati dall'interpretazione di un test di pompaggio pozzo-piezometro (PoE-Pz1) con il metodo di Cooper e Jacob (1946); essi sono stati assegnati omogeneamente su tutto il dominio di modellazione rispettivamente pari a:  $2.6 \cdot 10^{-5}$  m/s ( $K_x$ ,  $K_y$  e  $K_z$ ) e  $4.2 \cdot 10^{-6}$  1/m ( $S_s$ ). La riproduzione e calibrazione della prova di pompaggio con il modello ha permesso poi l'ottimizzazione dei parametri, che sono risultati pari a  $1.38 \cdot 10^{-5}$  m/s ( $K_x$  e  $K_y$ ),  $8.35 \cdot 10^{-7}$  m/s ( $K_z$ ) e  $2.5 \cdot 10^{-6}$  1/m ( $S_s$ ).

Premesso che SEAWAT v.4 simula la temperatura come un soluto disciolto in falda ed utilizzando quindi solamente i parametri idrodispersivi, in Tabella 5 sono riportate tutte le combinazioni di parametri testate per l'ottimizzazione della distanza tra i pozzi di emungimento e reimmissione (scenari previsionali a breve termine con il pozzo di reimmissione in PoR-I, SBT):  $n_e$  è la porosità efficace del mezzo,  $\alpha_L$  la dispersività longitudinale e  $D^*$  il coefficiente di diffusione moleco-

lare, assimilabile quindi al coefficiente di diffusione termica. Il rapporto tra dispersività trasversale ( $\alpha_T$ ) e  $\alpha_L$  è stato fissato pari a 0.1, mentre quello tra la dispersività verticale ( $\alpha_v$ ) e  $\alpha_L$  è stato fissato pari a 0.01 per ciascuna simulazione. I coefficienti di diffusione termica testati rappresentano i limiti massimo e minimo derivabili da bibliografia (Hidalgo et al., 2009).

La simulazione previsionale di lungo termine è stata realizzata spostando il pozzo di reimmissione da PoR-I a PoR-II (Figura 3) a partire dalla combinazione di proprietà idrodipersive testate con la configurazione SBT\_4 (Tabella 5), ritenute le più conservative in termini di coefficiente di diffusione termica e le più realistiche in termini di porosità efficace e dispersività.

## Condizioni al contorno

Il gradiente piezometrico locale è stato riprodotto attraverso condizioni al contorno di 1° tipo (Constant Head in MODFLOW) applicate ai limiti NE e SO e di 3° tipo (General Head in MODFLOW) applicate ai limiti NO e SE del

Tab. 5 - Parametri idrodispersivi utilizzati per l'analisi di sensitività.

Tab. 5 - Dispersivity parameters tested in the sensitivity analysis.

Simulazione	$n_e$ (%)	$\alpha_L$ (m)	$D^*$ (m <sup>2</sup> /ora)
SBT_1	15	1	0.036
SBT_2	15	1	0.36
SBT_3	15	10	0.036
SBT_4	15	10	0.36
SBT_5	15	100	0.036
SBT_6	15	100	0.36
SBT_7	25	1	0.036
SBT_8	25	1	0.36
SBT_9	25	10	0.036
SBT_10	25	10	0.36
SBT_11	25	100	0.036
SBT_12	25	100	0.36

dominio di modellazione. In ingresso al dominio di modellazione è stato applicato un carico idraulico variabile da 38.5 a 38 m s.l.m. (da Ovest verso Est; Figura 4), secondo un gradiente lineare dello 0.5‰, mentre in uscita è stato applicato un carico idraulico costante pari a 32 m s.l.m. I *General Head*, applicati lateralmente al dominio, raccordano le condizioni di carico assegnato e sono stati utilizzati per riprodurre la convessità delle isopieze di riferimento (Figura 5).

I pozzi di emungimento e di reimmissione sono stati simulati con condizioni di 2° tipo (Well in MODFLOW), utilizzando i valori di portata presentati in Tabella 6, in relazione alla tipologia della simulazione. L'ubicazione del pozzo di reiniezione corrisponde a PoR-I nelle simulazioni a breve termine ed a PoR-II nella simulazione di lungo termine (Figura 4). Poiché la discretizzazione temporale delle simulazioni previsionali (Tabella 4) approssima gli effettivi cicli di utilizzo dell'impianto (10 ore su 24) ad un'attività costante su 24 ore, si è utilizzata una portata di prelievo/reimmissione mediata sulle 24 ore in maniera tale da non sovrastimare la quantità di calore introdotta nell'acquifero. I filtri di PoE interessano i layers 3, 4, 5 e 6, mentre quelli del pozzo di reiniezione sono inseriti in corrispondenza dei layers 1 e 2 (Tabella 2).

Il regime termico dell'acquifero è stato riprodotto con una condizione di temperatura costante (*Constant concentration* in SEAWAT) abbinata alla condizione di carico assegnato in ingresso (*Constant Head* sul lato NE di Figura 4) e pari alla temperatura media dell'acquifero (13.8°C). Il delta termico reimpresso è stato simulato attraverso una condizione di 2° tipo (*Point Source* in SEAWAT) abbinata alla condizione di flusso assegnato (*Well* assegnato al punto PoR-I o PoR-II a seconda della simulazione in Figura 4) e pari a 20°C.

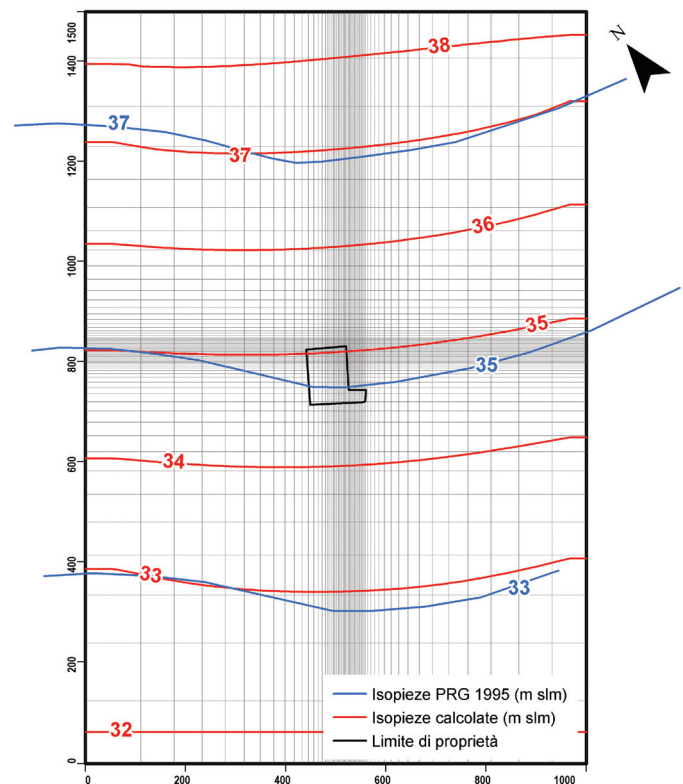


Fig. 5 - Risultato della calibrazione qualitativa allo stato stazionario: confronto tra piezometria simulata e piezometria di riferimento.

Fig. 5 - Results of the qualitative calibration at the steady state: comparison between calculated and measured piezometric map.

Tab. 6 - Portate assegnate alla condizione *well* nelle simulazioni previsionali.

Tab. 6 - Flow rates assigned to the well condition in the two forecasting simulations.

Simulazione	Portata emunta in PoE (l/s)	Portata immessa in PoR-I o PoR-II (l/s)
Prova di pompaggio	3.50	-
Previsionali breve termine	1.875	1.875
Previsionale lungo termine	1.875	1.875

## Risultati

### Calibrazione

La calibrazione del gradiente piezometrico locale è stata di tipo qualitativo e ha considerato come riferimento la piezometria allegata al PRG del Comune di San Vendemiano (TV) del 1995 (Figura 5). La calibrazione in stazionario ha permesso di derivare i valori di carico idraulico assegnato sui limiti NE e SO del dominio di modellazione.

La calibrazione della prova di pompaggio pozzo-piezometro in transitorio è stata di tipo quantitativo attraverso il con-

fronto puntuale dei carichi idraulici misurati e calcolati in corrispondenza del piezometro di controllo (Pz1). Il confronto dei carichi e l'ottimizzazione dei parametri di conducibilità idraulica e di immagazzinamento specifico è stato realizzato con l'ausilio del codice PEST-ASP (Doherty, 2001). La calibrazione quantitativa è risultata di buon livello (Figura 6), con uno scarto quadratico medio normalizzato (nRMS) prossimo al 5.7% (Tabella 7).



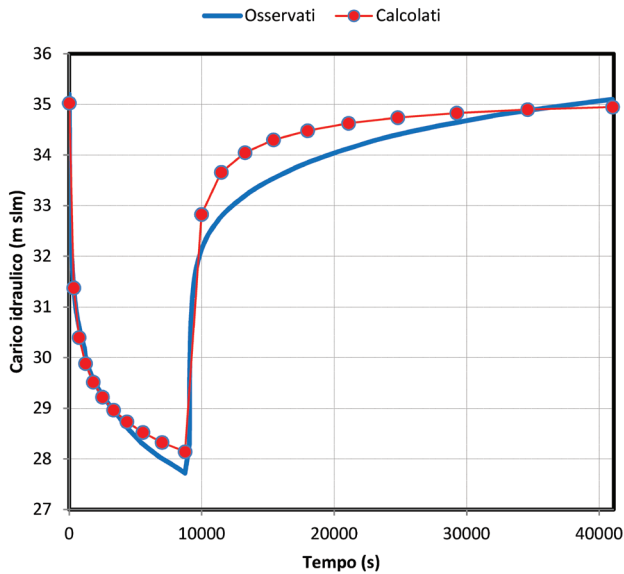


Fig. 6 - Risultati della calibrazione quantitativa allo stato transitorio: confronto tra carichi simulati e osservati al piezometro Pz1.

Fig. 6 - Results of quantitative calibration at the transient state: comparison between calculated and observed heads at piezometer Pz1.

### Simulazioni previsionali

L'analisi di sensitività sui parametri idrodispersivi ha evidenziato la possibilità dell'innescarsi di un fenomeno di circolazione termica (*thermal feedback*; Figura 7) tra il pozzo di emungimento e quello di reimmissione per la distanza di 17.6 m prevista dal progetto preliminare (PoR-I in Figura 3). Una distanza così breve tra PoE e PoR-I provoca infatti il richiamo del plume termico da parte del pozzo di prelievo ed il conseguente emungimento di acque sotterranee a temperature prossime a quelle immesse, compromettendo l'efficienza dell'impianto geotermico.

I risultati dell'analisi di sensitività sull'ubicazione preliminare hanno indotto a riprogettare la distanza tra i pozzi di emungimento e reimmissione, allontanando quest'ultimo, secondo la direzione di falda, sino al limite di proprietà dello stabilimento, ad una distanza di 87.6 m (PoR-II in Figura 3).

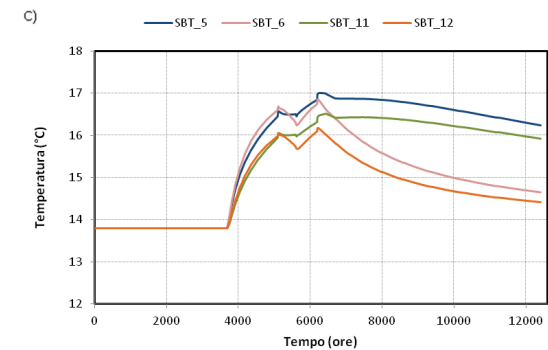
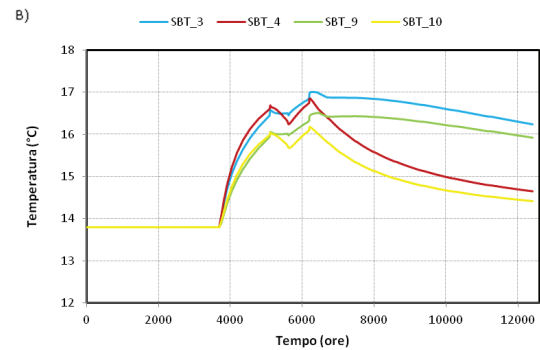
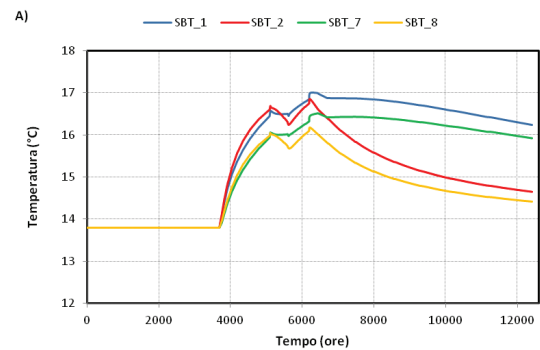
Fig. 7 - Temperatura in funzione del tempo calcolata nel pozzo PoE per una distanza PoE-PoR-I di 17.6 m: A) con  $\alpha_L$  pari a 1 m (SBT\_1, SBT\_2, SBT\_7 e SBT\_8), B) con  $\alpha_L$  pari a 10 m (SBT\_3, SBT\_4, SBT\_9 e SBT\_10) e C) con  $\alpha_L$  pari a 100 m (SBT\_5, SBT\_6, SBT\_11 e SBT\_12; Tabella 4).

Fig. 7 - Temperature vs. time calculated at well PoE for a distance PoE-PoR-I of 17.6 m: A)  $\alpha_L$  equal to 1 m (SBT\_1, SBT\_2, SBT\_7 and SBT\_8), B)  $\alpha_L$  equal to 10 m (SBT\_3, SBT\_4, SBT\_9 and SBT\_10) and C)  $\alpha_L$  equal to 100 m (SBT\_5, SBT\_6, SBT\_11 and SBT\_12; Table 4).

Tab. 7 - Risultato della calibrazione quantitativa allo stato transitorio: parametri statistici di calibrazione.

Tab. 7 - Results of quantitative calibration at the transient state: statistical parameters.

Numero punti	20
Residuo massimo (m)	0.873
Residuo minimo (m)	-0.003
Media dei residui (m)	0.245
Media assoluta dei residui (m)	0.32
Stima dell'errore standard (m)	0.078
Scarto quadratico medio (m)	0.426
Scarto quadratico medio normalizzato (%)	5.697
Coefficiente di correlazione lineare	0.992



L'allontanamento del pozzo di reimmissione consente invece il prelievo delle acque sotterranee a valori di temperatura prossimi a quelli naturali dell'acquifero. La simulazione previsionale di lungo termine dimostra che, nello scenario ritenuto più realistico, il pozzo di emungimento ricade ai margini estremi del plume di calore generato dalla reiniezione (Figura 8), con una interferenza compresa tra 0.2 e 0.3°C. Il trasporto del calore è un processo prevalentemente advettivo-diffusivo, l'aumento progressivo di due ordini di grandezza di  $\alpha$  non induce variazioni significative nella temperatura simulata in corrispondenza di PoE (Figura 7A, B e C).

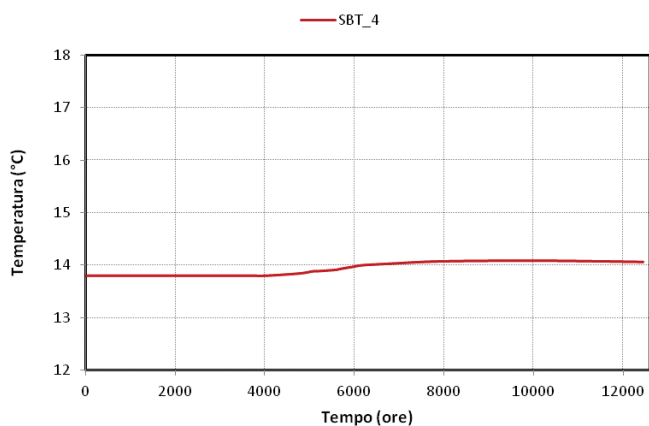


Fig. 8 - Temperatura in funzione del tempo calcolata al pozzo PoE per una distanza PoE-PoR-II di 87.6 m nella configurazione SBT\_4 (Tabella 4).

Fig. 8 - Temperature vs. time calculated at well PoE for a distance PoE-PoR-II of 87.6 m in the configuration SBT\_4 (Table 4).

Un aumento di  $n_e$  di oltre il 60% comporta una diminuzione della temperatura massima simulata di circa 0.5°C, mentre la variazione di  $D^*$  di un ordine di grandezza modifica la velocità con cui il sistema si riequilibra al termine dell'attività dell'impianto. L'analisi di sensitività evidenzia come i parametri idrodispersivi più significativi per il dimensionamento della distanza tra i pozzi di emungimento e reimmissione siano il coefficiente di diffusione termica e la porosità efficace, mentre gli effetti della dispersione idrodinamica possono essere considerati trascurabili.

In Figura 9 sono mostrati i risultati della simulazione previsionale di lungo termine attraverso gli andamenti della temperatura calcolati in corrispondenza dei due pozzi (PoE e PoR-II) e dei rispettivi piezometri di controllo (Pz1 e Pz3; Figura 3). In PoR-II sono ben evidenti i cicli di attività dell'impianto, dove la diluizione e dispersione delle acque iniettate a temperatura costante di 20°C da parte delle acque di falda produce un abbassamento della temperatura di circa 1°C. Cicli analoghi ma ulteriormente attenuati si osservano in Pz3, ubicato 13 m a valle del pozzo di restituzione. Nonostante il riposizionamento del pozzo di reimmissione in prossimità del confine SO dell'area di proprietà, in PoE e nel vicino piezometro di monte (Pz1) sono confermati i modesti effetti di interferenza individuati con le simulazioni di breve termine (0.2-0.3°C in concomitanza con i periodi di attività dell'impianto). Negli stessi punti, nel lungo periodo, si osserva un debole *trend* di innalzamento della temperatura media che porta al termine della simulazione ad un innalzamento della temperatura di circa 1.1°C. Si tratta di un fenomeno noto in letteratura come *thermal breakthrough* (Banks, 2009) e che consiste nella lenta diffusione del *plume* di calore verso monte.

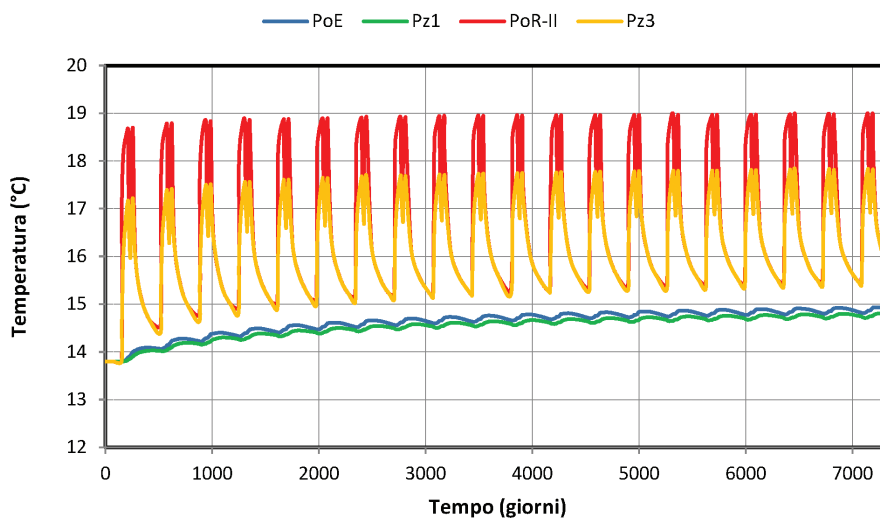


Fig. 9 - Risultati della simulazione previsionale a lungo termine per una distanza PoE-PoR-II di 87.6 m: andamento nel tempo delle temperature simulate in PoE, PoR-II, Pz1 e Pz3.

Fig. 9 - Results of the long term forecasting simulation for a distance PoE-PoR-II of 87.6 m: temperature vs. time calculated at PoE, PoR-II, Pz1 and Pz3.

Il *thermal breakthrough* è più lento rispetto alla circuitazione e non preclude l'utilizzo dell'impianto almeno fino a quando l'aumento della temperatura non rende energeticamente inefficace lo scambio termico. Questo si verifica perché il periodo di inattività non è sufficientemente lungo da garantire il riequilibrio termico dell'acquifero.

Al termine del 20° anno di attività il plume di calore (delimitato dall'isoterma 13,9°C) raggiunge un'ampiezza laterale massima di 800 m e si estende rispettivamente di 400 m verso valle e 300 m verso monte (Figura 10A), mentre lungo la verticale coinvolge l'acquifero per tutto il suo spessore (Figura 10B).

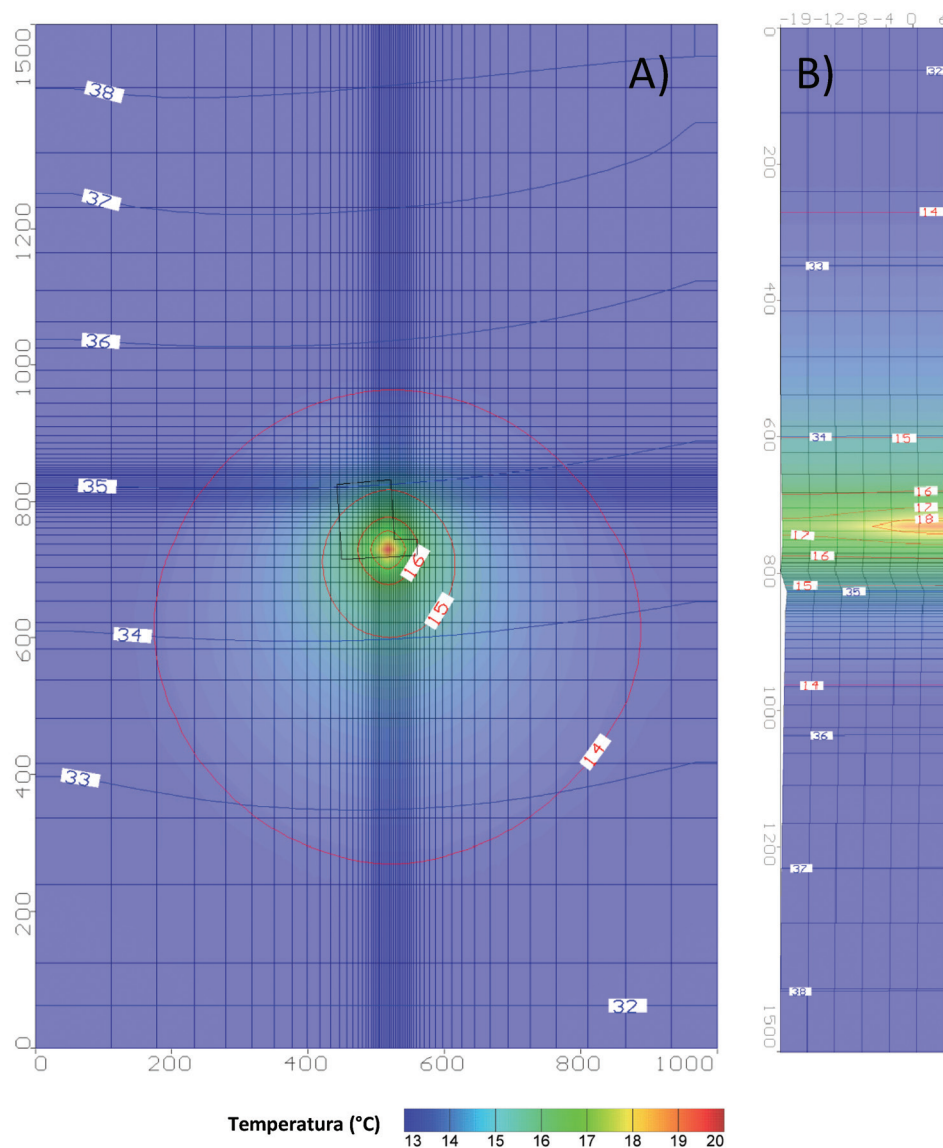


Fig. 10 - Piezometria (linee blu, valori in m s.l.m.) e plume di calore (linee rosse, valori in °C e scala continua di colore) alla massima estensione, ossia al 15 settembre del 20esimo anno di attività: A) vista in pianta nel primo layer, in corrispondenza dei filtri di PoR-II e B) vista in sezione lungo la colonna n. 30 (immagine ruotata).

Fig. 10 - Piezometric map (blue lines, values in m a.s.l.) and heat plume (red lines, values in °C and continuous scale of color) at the maximum extension, i.e. on 15th of September of the 20th year of activity: A) plan view in the first layer, at the depth of PoR-II screen interval and B) section view along column n. 30 (rotated).

## Conclusioni

La progettazione degli impianti geotermici a bassa entalpia a circuito aperto non può prescindere da un'accurata caratterizzazione idrogeologica dell'acquifero oggetto di intervento. Il trasporto del calore è un fenomeno prevalentemente advettivo-diffusivo in cui la dispersione idrodinamica agisce in maniera subordinata. Per questa ragione i parametri più significativi nel dimensionamento della distanza tra i pozzi di prelievo e reimmissione sono la conducibilità idraulica, la porosità efficace e il coefficiente di diffusione termica. Mentre la conducibilità idraulica è un parametro di facile determinazione, attraverso *slug test* e/o prove di pompaggio, più complessa è la stima di valori di porosità efficace e soprattutto del coefficiente di diffusione termica sito-specifici. In un simile contesto la modellistica idrogeologica di flusso e trasporto diviene un strumento indispensabile per verificare l'efficacia dell'impianto in diversi scenari probabili dal punto di vista idrogeologico. Sebbene il codice SEAWAT v.4 non sia nato per la simulazione del trasporto di calore, può costituire sicuramente un valido strumento per la realizzazione di analisi di questo tipo sia a supporto della progettazione e sia a verifica degli effetti ambientali prodotti dall'attività dell'impianto.

Nel caso dell'impianto geotermico a bassa entalpia realizzato a San Vendemiano (TV) in un acquifero confinato di media permeabilità, la modellazione di flusso con MODFLOW e quella di trasporto di calore con SEAWAT hanno permesso di ottimizzare la distanza tra il pozzo di prelievo e quello di reimmissione, evitando il fenomeno della circuitazione termica. Le simulazioni inoltre hanno suggerito di posizionare i tratti filtrati dei pozzi in modo disaccoppiato, prelevando acqua a monte ad una profondità diversa da quella a cui avviene la reimmissione verso valle, sfruttando in tal modo l'anisotropia dell'acquifero e rimanendo all'interno dello stesso corpo idrogeologico come richiesto dalla normativa e dagli enti di controllo. Una simulazione previsionale di lungo termine (20 anni), infine, ha permesso di prevedere gli effetti ambientali dell'impianto, in termini di estensione del plume di calore generato, e di quantificare, in via preliminare, le conseguenze del thermal breakthrough, che potrebbero condurre verso una progressiva perdita di efficienza dell'impianto.

Il monitoraggio in corso d'opera richiesto dagli Enti di controllo e finalizzato alla tutela della risorsa idrica sotterranea è stato infine progettato in modo tale da rilevare in continuo la temperatura con appositi sensori installati nei piezometri di controllo, al fine di utilizzare i dati per la validazione del modello e quindi dei risultati da esso derivati.

## Bibliografia

- Anderson M.P. (2004). Heat as a Ground Water Tracer. *Ground Water*, 43, 6: 951-968.
- Banks D. (2009). Thermogeological assessment of open-loop well-doublet schemes: a review and synthesis of analytical approaches. *Hydrogeology Journal*, 17: 1149-1155.
- Bauer-Gottwein P., Held R.J., Zimmermann S., Linn F., Kinzelbach W. (2006). Coupled flow and salinity transport modelling in semi-arid environments: The Shashe River Valley, Botswana. *Journal of Hydrology*, 316, 1-4: 163-183.
- Brovelli A., Mao X., Barry D.A. (2007). Numerical modeling of tidal influence on density-dependent contaminant transport. *Water Resources Research*, 43, W10426, doi:10.1029/2006WR005173.
- Buonassorte G., Rizzi F., Passaleva G. (2010). Direct uses of geothermal energy in Italy 2005-2009: update report and perspectives. In: Proceedings of the 2010 World Geothermal Congress, Bali, Indonesia, April 25-29, 2010, paper No. 0151, 5 pp.
- Clauser C. (2003). Numerical Simulation of Reactive Flow in Hot Aquifers. New York, Springer Verlag, 332 pp.
- Cooper H.H., Jacob C.E. (1946). A generalized graphical method for evaluating formation constants and summarizing well field history. *Am. Geophys. Union Trans.*, 27: 526-534.
- Dal Prà A., Fabbri P., Bortoletto C. (1992). Il sistema idrogeologico artesiano e il suo sfruttamento nell'area tra Treviso e il fiume Piave "The artesian hydrogeological system and its exploitation in the area between Treviso and the Piave river". *Mem. di Sc. Geol.*, 44: 151-170.
- Dal Prà A. (1971). Risultati preliminari di ricerche idrogeologiche nella pianura alluvionale tra Astico e Brenta "Preliminary results of hydrogeological research in the alluvial plain between Astico and Brenta". *Riv. Tecnica Italiana*, 36, 9-10, Pubbl. 1, Trieste.
- Destro E., Galgaro A., Busoni S. (2012). Geoscambio nella Provincia di Treviso "Geothermal heat pump in the Treviso district". Dipartimento di Geoscienze, Università di Padova, Settore Ecologia e Ambiente della Provincia di Treviso.
- Diersch H. J.G. (2005). WASY Software, FEFLOW, Finite Element Subsurface Flow e Transport Simulation System. Reference manual. WASY GmbH, Institute for Water Resource Planning and System Research, 292 pp.
- Doherty J. (2001). PEST-ASP User's Manual. Watermark Numerical Computing, Brisbane (AUS).
- Don N.C., Hang N.T.M., Araki H., Yamanishi H., Koga K. (2006). Salinization processes in an alluvial coastal lowland plain and effect of sea water level rise. *Environmental Geology*, 49, 5.
- E.C. (2006). Action Plan for Energy Efficiency: Realising the Potential. Commission of the European Communities, COM, 2006, 545 final, Brussels, Belgium, 26 pp., [http://ec.europa.eu/energy/action\\_plan\\_energy\\_efficiency/doc/com\\_2006\\_0545\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/energy/action_plan_energy_efficiency/doc/com_2006_0545_en.pdf). Citato il 12 giugno 2012.
- Harbaugh A.W. (2005). MODFLOW-2005, the US Geological Survey modular ground-water model - the Ground-Water Flow Process. US Geological Surv. Tech. Methods, Book 6, chap. A16.
- Harbaugh A.W., Banta E.R., Hill M.C., McDonald G. (2000). MODFLOW-2000, The U.S. Geological Survey modular ground-water model - User Guide to modularization concepts and the ground-water flow process - U.S. Geological Survey, Open-File Report 00-92.
- Hidalgo J.J., Carrera J., Dentz M. (2009). Steady state heat transport in 3D heterogeneous porous media. *Advances in Water Resources*, 32: 1206-1212.
- Hikari F., Tadasuke I., Ryuichi I., Youhei U. (2007). Development of suitability maps for ground-coupled heat pump systems using groundwater and heat transport models. *Geothermics*, 36: 459-472.

- Guo W., Langevin C.D. (2002). User's guide to SEAWAT: A computer program for simulation of three-dimensional variable density ground-water flow. U. S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book 6, chap. A7, 77pp.
- Kipp K.L. Jr. (1997). Guide to the revised heat and solute transport simulator: HST3D. Water Resources Investigation Report 97-4157, Denver, 149 pp.
- Langevin C.D., Alyssa M., Dausman A.M., Sukop M.C. (2010). Solute and Heat Transport Model of the Henry and Hilleke Laboratory Experiment. *Ground Water*, 48, 5: 757-770.
- Langevin C.D., Thorne D.T. Jr., Dausman A.M., Sukop M.C., Guo W. (2007). SEAWAT Version 4: A Computer Program for Simulation of Multi-Species Solute and Heat Transport. U.S. Geological Survey Techniques and Methods. Book 6, Chapter A22, 39 pp.
- Langevin C.D., Swain E.D., Wolfert M.A. (2005). Simulation of integrated surface-water/ground-water flow and salinity for a coastal wetland and adjacent estuary. *Journal of Hydrology*, 314, 1-4: 212-234.
- Langevin C.D., Shoemaker W.B., Guo W. (2003). MODFLOW-2000, the U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Model – Documentation of the SEAWAT-2000 Version with the Variable-Density Flow Process (VDF) and the Integrated MT3DMS Transport Process (IMT). U.S. Geological Survey Open-File Report 03-426, 43 pp.
- Langevin C.D. (2003). Simulation of submarine ground water discharge to a marine estuary: Biscayne Bay, Florida. *Ground Water*, 41, 6: 758-771.
- Lo Russo S., Civita M.S. (2009). Open-loop groundwater heat pumps development for large buildings: A case study. *Geothermics*, 38: 335–345.
- Ma R., Zheng C. (2010). Effects of Density and Viscosity in Modeling Heat as a Groundwater Tracer. *Ground Water*, 48, 3: 380-389.
- Mao X., Enot P., Barry D.A., Li L., Binley A., Jeng D.S. (2006). Tidal influence on behaviour of a coastal aquifer adjacent to a low-relief estuary. *Journal of Hydrology*, 327, 1-2: 110-127.
- Masterson J.P., Garabedian S.P. (2007). Effects of sea-level rise on ground-water flow in a coastal aquifer system. *Ground Water*, 45, 2: 209-217.
- Nassar M.K.K., El-Damak R.M., Ghanem A.H.M. (2008). Impact of desalination plants brine injection wells on coastal aquifers. *Environmental Geology*, 54, 3: 445-454.
- Passadore G., Monego M., Altissimo L., Sottani A., Putti M., Rinaldo A. (2012). Alternative conceptual models and the robustness of groundwater management scenarios in the multi-aquifer system of the Central Veneto Basin, Italy. *Hydrogeology Journal*, 20: 1-13, doi:10.1007/s10040-011-0818-y.
- Pruess K. (2004). The TOUGH codes—A family of simulation tools for multiphase flow and transport processes in permeable media. *Vadose Zone Journal*, 3, 3: 738–746.
- Qahman K., Larabi A. (2006). Evaluation and numerical modeling of seawater intrusion in the Gaza aquifer (Palestine). *Hydrogeology Journal*, 14, 5: 713-728.
- Thorne D., Langevin C.D., Sukop M.C. (2006). Addition of simultaneous heat and solute transport and variable fluid viscosity to SEAWAT. *Computer and Geosciences*, 32: 1758-1768.
- Vandenbohede A., Lebbe L. (2011). Heat transport in a coastal groundwater flow system near De Panne, Belgium. *Hydrogeology Journal*, 19: 1225–1238.
- Vandenbohede A., Hinsby K., Courtens C., Lebbe, L. (2011). Flow and transport model of a polder area in the Belgian coastal plain: example of data integration. *Hydrogeology Journal*, 19: 1599–1615.
- Vorlicek P.A., Antonelli R., Fabbri P., Rausch R. (2004). Quantitative hydrogeological studies of the Treviso alluvial plain, NE Italy. *Quart. Journ. of Engineering Geology and Hydrogeology*, 37: 23-29.
- Voss C.I., Provost A.M. (2002). SUTRA, A model for saturated-unsaturated variable-density ground-water flow with solute or energy transport, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 02-4231, 291 pp.
- Yager R.M., Kappel W.M., Plummer L.N. (2007). Origin of halite brine in the Onondaga Trough near Syracuse, New York State, USA: modeling geochemistry and variable-density flow. *Hydrogeology Journal*, 15, 7: 1321-1339.
- Zheng C., Wang P. (1999). MT3DMS, A Modular Three-Dimensional Multi-species Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion, and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems: Documentation and User's Guide. U. S. Army Corps of Engineers, U. S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, Mississippi, SERDP-99-1.