Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт механики сплошных сред
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Краузин Павел Васильевич

Процессы переноса в природных пористых средах

01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д. ф.-м. н., проф.
Райхер Юрий Львович

Пермь – 2016

Оглавление

Введение 3

Обзор литературы 9

Глава 1. Диффузионный транспорт однокомпонентных слаборастворимых веществ в пористых средах, насыщенных жидкостью 22

1.1. Введение 22

1.2. Постановка задачи 27

1.3. Всюду насыщенный газом раствор 31

1.4. Раствор с областями, недонасыщенными газом 51

Глава 2. Диффузионный транспорт двухкомпонентных газов в пористых средах, насыщенных жидкостью 73

2.1. Введение. Постановка задачи 73

2.2. Всюду насыщенный газом раствор 74

2.3. Раствор с областями, недонасыщенными газом 82

Глава 3. Электропроводность гранулированных сред 90

3.1. Введение. Постановка задачи 90

3.2. Скейлинг электропроводности 93

3.3. Границы применимости предлагаемой модели 104

Заключение 108

Список литературы 111

Приложение А. Температура воздуха 123

Приложение Б. Коэффициент диффузии 124

Введение

Актуальность темы исследования. Согласно заключению экспертов Межправительственной группы по изменению климата, глобальное потепление вызвано повышением концентрации парниковых газов. Углекислый газ — основной газ, влияющий на стабильность климата, его доля среди всех парниковых газов составляет 62.5%. Одним из способов уменьшения выбросов CO_2 является его геологическое захоронение. Исследования геологического хранения CO_2 все еще находятся на относительно ранней стадии, хотя уже сегодня существуют применяемые технологии по утилизации в нефтегазовой отрасли. В связи с этим возникает потребность в изучении транспортных процессов газов в природных системах.

Другая проблема касается накопления газового метана в пористых средах, насыщенных водой, под действием температурной волны. В таких системах, как торфяные болота и затопленные почвы, анаэробное разложение органических осаждений вызывает выделение метана. Часть метана растворяется в воде (до насыщения); часть формирует неподвижные газовые пузыри, удерживаемые силами поверхностного натяжения. Годовая температурная волна, проникающая в почву, существенно изменяет профиль растворимости, влияя на диффузионный транспорт насыщенного раствора. Влияние достаточно сильно, чтобы приводить либо к «запиранию» части выделяемого метана в пузырьковые слои, либо, наоборот, к усиленной диффузионной «вентиляции» системы.

Аналогичные процессы диффузионного транспорта в пористой среде происходят с пузырьками воздуха (кислорода и азота). Низкие температуры позволяют насытить приповерхностные слои вод газом, а повышение температуры приводит к переходу избыточной части газа из раствора в газовую фазу и формированию пузырьков. Таким образом, тепловая волна может не только насыщать воду кислородом и азотом, но и приводить к «накачке» этих газов в пузырьковые слои. Это существенно для флоры и фауны почв, насыщенных

водой.

Важно, что выделение метана — наряду с углекислым газом одного из главных парниковых газов — связано в основном с торфяными болотами и затопленными почвами. Причем практика показала неожидавшиеся негативные последствия осушения заболоченных почв — довольно часто среднегодовой выход метана увеличивался после ликвидации заболачивания. Кроме того, знание состояния системы (есть газовые слои или их нет) важно для предсказания ее реакции на изменение климата.

Примечательно, что эволюция торфяных болот зависит от транспорта как органических газов (метан), так и атмосферных (кислород, который окисляет органические вещества). Только на территории Пермского края торфяные залежи более 800 болот имеют промышленное значение. Таким образом, исследования процессов переноса в таких системах непосредственно связаны с проблемами эффективного и безопасного освоения природных ресурсов Западного Урала.

Также представляют интерес ряд задач о процессах переноса заряда в гранулированных средах. Важность таких исследований для практических приложений обусловлена установлением свойств массивов по их электропроводности, одной из наиболее легко измеримых характеристик (измеряемой на практике при бурении скважин). Среди прочего, этим задачам нехарактерна регулярность структур — даже для упаковки идентичных сфер, структура оказывается непериодической (и сама математическая задача о плотнейшей упаковке сфер не решена для трехмерного случая). Для описания таких сред не всегда приемлемы методы, предполагающие средние поля и строящие разложения по их флуктуациям. Такой подход, например, непригоден для исследования распределения механических напряжений в гранулированной среде, поскольку распределения имеют «древовидную» структуру и силы, действующие на гранулы в цепочке напряжений, на порядок и более превышают средние силы, действующие на контактах гранул. Эти обстоятельства становятся значимыми при рас-

смотрении поверхностного механизма проводимости, поскольку в таком случае макроскопическая проводимость массива зависит от геометрических контактов гранул, а значит и распределения напряжений.

Целью диссертационной работы является исследование процессов переноса в природных пористых системах, таких как заболоченные почвы, торфяные болота, донные отложения и т. п. Достижение поставленной цели обеспечивается решением задач о влиянии тепловой волны на диффузионный транспорт одно- и двухкомпонентных слаборастворимых веществ в насыщенных жидкостью пористых средах, а также задачи о зависимости между макроскопической удельной электропроводностью гранулированных сред, размером частиц и механическими напряжениями в системе.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые

- исследовано влияние температурных волн на транспорт и аккумуляцию слаборастворимых веществ (газов и твердых веществ: «нерастворимых» солей, газовых гидратов и т. д.) в пористых средах, насыщенных жидкостью, в условиях формирования нерастворенной фазы;
- изучен процесс генерации пузырьковой фазы двухкомпонентных газов;
- теоретически исследована зависимость электропроводности песчаных массивов от размера зерен и механических нагрузок.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты, полученные в первых двух главах, могут быть востребованы как в технике, где исследуемые эффекты предоставляют возможность контролировать распределение массы нерастворенной фазы рассматриваемого слаборастворимого вещества внутри пористого образца без нарушения его целостности, так и при изучении природных систем. В частности, при изучении выделения метана (одного из главных парниковых газов) торфяными болотами или формирования пузырьковых горизонтов атмосферных газов, что существенно для флоры и фауны затопленных

почв.

Материал третьей главы может оказаться востребованным для ряда задач геологоразведки, например восстановления характерного размера зерен песка по данным электропроводности песчаных массивов, информация о котором далее используется для прогнозирования состава породы.

Методология и методы диссертационного исследования. В работе используется результат теории масштабной частицы (статистическая теория жидкости) — температурная зависимость коэффициента растворимости вещества в жидкости. В аналитической части исследования применяются метод малого параметра, усреднение дифференциального уравнения (частный случай метода Боголюбова–Крылова), а также анализ масштабного подобия системы. При численном моделировании применяется метод конечных разностей.

Положения, выносимые на защиту:

1. в работе найдено аналитические выражения для среднего по времени диффузионного потока слаборастворимых веществ через жидкость, заполняющую пористое полупространство, при условии, что раствор всюду насыщен, и температура поверхности колеблется;

2. получены численные результаты и приближенные аналитические решения, определяющие распределение концентрации слаборастворимых веществ в пористом полупространстве, поверхность которого контактирует с резервуаром вещества (например, атмосферой), а температура поверхности колеблется;

3. найдены аналитические выражения для состава пузырьковой фазы двухкомпонентных газов в изотермическом пористом полупространстве с однородным по объему распределением источников;

4. выведено скейлинг-соотношение для макроскопической удельной электропроводности гранулированных сред при преимущественно поверхностном

механизме переноса заряда.

Достоверность результатов обеспечивается анализом границ применимости предлагаемых моделей; согласием результатов, полученных численно, а также с помощью аналитического приближения; тестированием численной схемы на устойчивость и сходимость.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. V Краевая научно-практическая конференция «Физика для Пермского края», 23–30 апреля, 2012, Пермь;

2. IX Всероссийская научная конференция им. Ю. И. Неймарка «Нелинейные колебания механических систем», 24–29 сентября, 2012, Нижний Новгород;

3. XXI Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках», 3–6 октября, 2012, Пермь;

4. Конференции молодых ученых «Неравновесные процессы в сплошных средах», 9–10 ноября, 2012, Пермь;

5. XVII Зимняя школа по механике сплошных сред, 18–22 февраля, 2013, Пермь;

6. I Всероссийская научно-техническая интернет-конференция студентов и молодых ученых «Прикладная математика, механика и процессы управления», 14–19 ноября, 2013, Пермь;

7. Пермский городской гидродинамический семинар им. Г. З. Гершуни и Е. М. Жуховицкого, 24 апреля, 2015, Пермь.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 14 печатных работах: 4 статьи в журналах, являющихся рецензируемыми научными изданиями, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук [1–4]; 2 статьи в журнале, индексируемом системой РИНЦ [5,6]; 2 статьи в сборниках трудов конференций [7,8] и 6 тезисов докладов [9–14].

Личный вклад автора. Постановка задач, результаты исследования и их интерпретация обсуждалась с научным руководителем Ю. Л. Райхером. Выбор теоретических моделей и методов решения осуществлялся совместно с Д. С. Голдобиным. Аналитические и численные расчеты выполнены автором лично. Подготовка публикаций проводилась совместно с Д. С. Голдобиным.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из общей характеристики работы, обзора литературы, трех глав, заключения, библиографии и двух приложений. Общий объем диссертации 125 страниц, включая 66 рисунков и 4 таблицы. Библиография включает 126 наименований на 12 страницах.

Обзор литературы

Растворимость газов в воде

С начала XIX века исследуется растворимость большого количества различных газов в самых разнообразных жидких растворителях. Измерения растворимости нашли огромное число приложений в чистой и прикладной науках. Можно утверждать, что точное знание растворимости является основой для исследования как биологических систем или окружающей среды, так и промышленных процессов. Особый интерес к этой проблеме связан с растворителями на водной основе в связи с задачами использования и охраны гидросферы в масштабе планеты или из потребности более глубокого понимания структур и взаимодействий на молекулярном уровне, которые существуют в воде (особенно в жидком состоянии).

Первый всеобъемлющий обзор растворимости газ–жидкость был проведен Маркхамом и Кобой в 1941 г. [15]. Затем последовали обзоры Баттино и др. в 1966, 1973 и 1977 гг. [16–18], которые информировали научное сообщество об изученных системах, разработках в технике измерения, точности и достоверности результатов. В 1974 г. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) инициировал проект данных по растворимости (Solubility Data Project), с помощью которого информация о растворимости, разбросанная по различным научным журналам мира, будет собрана, классифицирована и критически оценена. Более пятидесяти томов тщательно индексированных данных уже было опубликовано [19], примерно треть из которых относится к растворимости чистых газов в жидких растворителях. Безусловно, особое место среди всех жидких растворителей занимает вода, как вследствие распространенности, так и по причине ключевой роли в большинстве процессов, происходящих в биологических и промышленных системах. Остановимся на ключевых этапах изучения растворимости газов в воде.

Одной из первых основополагающих работ по выявлению количественной зависимости растворимости газов в воде от давления является статья Генри, датированная 1802 г. [20] (более ранние работы Кавендиша и Пристли рассматривали качественную сторону вопроса). На основе многочисленных экспериментов с различными газами (углекислый газ, сероводород, диоксид азота и др.) был сформулирован закон: концентрация растворенного газа X в воде при постоянной температуре прямо пропорциональна его давлению P, или $XK = P$. Также Генри указал на возрастающую температурную зависимость $K(T)$, однако ее конкретный вид не был изучен. Постоянная K была названа в честь Генри, поэтому в дальнейшем будем ее обозначать K_{H}.

Валентинер в работе [21] предложил и экспериментально проверил для инертных газов следующую эмпирическую формулу:

$$\lg K_{\text{H}} = A + B/T + C \lg T,$$

где A, B, C — константы для определенного газа. Мориссон и Джонстоун [22] получили уточненные значения этих параметров для ряда газов, а также обнаружили тендецию роста растворимости с массой молекул инертных газов, в то время как для газов парафинового ряда (метан, этилен, пропан, бутан) растворимость принимает практически одно и то же значение при постоянной температуре.

В 70-х годах прошлого века, когда прецизионные экспериментальные данные по растворимости газов в воде только начали появляться, было предпринято несколько попыток построения теории растворимости. Большинство работ объединял общий подход к рассматриваемой проблеме. В рамках различных моделей вычисляемая работа, требующаяся для внедрения молекулы газа в раствор при данной температуре и давлении, делилась на две части: 1) энергия образования «полости» в жидкости с геометрией, соответствующей молекуле растворяемого газа, и 2) энергия взаимодействия молекул газа и жидкости. Например, в работе Эйринга [23] рассматривались потенциалы межчастичного

взаимодействия Леннарда–Джонса и Кихары в приближении доменной модели воды. В результате была получена температурная зависимость растворимости с двумя эмпирическими параметрами, линейно зависящими от температуры. Один параметр был связан с эффективной поверхностью «полости», а другой отвечал за пространственное распределение молекул растворителя вокруг молекулы газа.

Пьеротти в цикле работ [24–26] применил теорию масштабной частицы[1] к описанию растворения газов в водных и неводных растворах (другими словами, полярных и неполярных). Для разбавленных растворов при вычислении константы Генри доказана необходимость учета лишь молярного потенциала Гиббса образования полости, который может быть определен в теории масштабной частицы. Было показано, что разработанный метод позволяет решать обширный круг исследовательских задач, таких как: проблема растворимости в расплавленных солях и жидких металлах; задача связи теоретически вычисляемых коэффициентов распределения с молекулярными параметрами раствора; рассмотрение процесса растворения реального вещества как добавление слагаемого, отвечающего за взаимодействие молекул растворяемого вещества и растворителя к слагаемому, рассчитаному для идеализации твердых сфер.

Справедливость теории Пьеротти подтвердилась посредством многочисленных литературных данных по растворимости. Так, в [27] на основании тщательного обзора экспериментальных результатов показано хорошее описание растворимости газов в растворителях, состоящих из шаровидных, вытянутых, «гигантских», неполярных, умеренно и сильно полярных апротонных молекул. При рассмотрении растворимости в алканах, циклоалканах и ароматических растворителях теория Пьеротти дает удовлетворительное согласие с экспери-

[1] Теория масштабной частицы представляет собой подход в рамках статистической теории жидкости, основанной на модели твердых сфер, для которой существует точное выражение радиальной функции распределения. Суть теории состоит в вычислении работы, требующейся на исключение частиц из сферической области заданного радиуса.

ментом.[2]

Однако, несмотря на успехи формулы Пьеротти, для неполярных газов (таких как гелий, аргон, водород, азот, кислород, углекислый газ и метан) оставался экспериментальный факт, который не объяснялся теорией: при увеличении температуры растворимость вышеперечисленных газов в воде ведет себя немонотонно, сначала возрастая, а затем убывая. Акбари и Модарресс в работе [28] представили модифицированную теорию Пьеротти, в которой были учтены температурные зависимости молярного объема воды, а также поляризуемость молекул газа. С введенными таким образом поправками максимальное отклонение теоретически вычисленной константы Генри от экспериментальных данных на широком интервале температур не превысило 3 %.[3]

Минимум растворимости (максимум значения константы Генри) неполярных газов в воде исследовался также прямым численным моделированием микроскопических конфигураций молекул методом Монте–Карло в работе [29]. Также была обнаружена независимость флуктуации числа частиц растворителя в микроскопических объемах от температуры вплоть до 450 K. Макроскопическим выражением такого поведения является относительная нечувствительность изотермической сжимаемости воды к температуре по сравнению с углеводородными жидкостями: бензолом, алканами, четыреххлористым углеродом и др.

Для анализа температурной зависимости растворимости благородных газов в воде в работе [30] авторы применили статистическую модель, основанную на распределении населенности молекулярных уровней. Система рассматривалась как сложный ансамбль, сформированный большим каноническим ансамблем и каноническим ансамблем, который относился к растворителю. Анализ соответствующей функции распределения и ее производных по температуре

[2] Далее при решении задач мы будем использовать результат, полученный Пьеротти — формула (1.3).

[3] В исследуемых в данной диссертации проблемах растворимость газов полагается монотонно зависящей от температуре, т. к. характер монотонности меняется после 330–400 K (для различных газов), что лежит за рамками рассмотрения диапазона изменения температур.

показал, что полная энтальпия является суммой энтальпии растворения и поглощенного тепла при исключении n молекул воды для образовании полости. Энтальпия растворения в свою очередь зависит от количества молекул воды n. Она состоит из постоянного эндотермического вклада и экзотермического вклада, пропорционального количеству молекул воды и размеру молекул растворенного газа. Значение n варьируется от 1.5 для гелия до 3.3 для ксенона. Для макромолекул значение n может достигать 150.

Вопрос о растворимости азота, кислорода и аргона в морской воде, т. е. учет солености воды, был рассмотрен Вейссом в [31]. Проведя сравнительный анализ многочисленных экспериментальных данных по растворимости, Вейсс показал применимость уравнения Сеченова для зависимости растворимости перечисленных выше газов от солености воды s в промиллях при постоянных температуре и давлении:

$$\lg K_{\text{H}} = A + Bs.$$

Параметры A и B определялись по методу наименьших квадратов. В работе [31] также проводилась аппроксимация температурной зависимости растворимости с применением измененной формулы Валентинера — учитывались дополнительно линейный и квадратичный вклады по температуре. Это позволило получить погрешность приближения не более 0.5%, однако использованная формула содержит в себе пять подстроечных параметров и является по сути разложением формулы (1.3), которая включает всего две константы для данного газа.

Простым обобщением закона Генри на случай смеси газов является закон Генри–Дальтона: $X^{(i)}K_{\text{H}}^{(i)} = P^{(i)}$, где i — номер газовой компоненты, $P^{(i)}$ — парциальное давление газа. Это соотношение справедливо лишь для слаборастворимых газов в условиях, когда газы можно считать идеальными. При атмосферном давлении согласие экспериментальных данных по растворимости смеси азот–кислород с законом Генри–Дальтона было указано в работе [32]. Прецизионные измерения растворимости основных атмосферных газов и их относи-

тельное содержание в воде с использованием современных методик, таких как масс-спектроскопии и иодометрического титрования по методу Винклера, представлены в [33]. Тщательное обсуждение вопроса применимости закона Генри к реальным газам в широком диапазоне давлений, а также расширение закона в виде модифицированного уравнения Генри представлено в [34].

В дальнейшем мы будем говорить о законе Генри во всех случаях, имея в виду использование закона Генри–Дальтона при рассмотрении газовой смеси.

Диффузионные процессы в природных пористых средах

Необходимость изучения переноса растворенных газов в грунтовых водах обусловлена различными прикладными задачами, например, при использовании микроорганизмов для биоремедиации. Многие микроорганизмы являются аэробными, и для их жизнедеятельности производится обогащение загрязненной воды кислородом, водородом или метаном. Напротив, анаэробные микроорганизмы производят такие газовые продукты как азот, сероводород, метан. Таким образом, возникает задача исследования транспортных процессов в пористых средах, насыщенных водой, в присутствии растворенного и «иммобилизованного» газа — в виде пузырьковой неподвижной фазы.

Монографии [35, 36] и обзор [37] представляют обстоятельные обзоры физики транспортных процессов в пористых средах. В работах, помимо прочего, уделяется внимание и диффузионному транспорту растворов как за счет молекулярной диффузии, так и за счет конвективной диффузии. Рассматриваются системы с осложняющими факторами, такими как термодиффузия или конвективный перенос. Однако, системы с областями насыщенного раствора, в которых представлена нерастворенная фаза, исследованы в гораздо меньшей степени и оказываются за рамками внимания в [35–37].

Дональдсон и др. разработали и протестировали кинетическую модель для транспорта растворенного газа, которая сочетает уравнение гидродинамической дисперсии с диффузионным переносом растворенного газа между насыщенным

раствором и пузырьковой фазой [38]. Модель учитывает одномерное установившееся течение грунтовых вод, однокомпонентный растворенный газ и неподвижную пузырьковую фазу постоянного объема. Полученные теоретические результаты сопоставлялись с данными экспериментов: горизонтальная колонна[4] заполнялась песком, который сперва насыщался водой, а затем частично высушивался и заполнялся определенным газом; после этого через колонну прокачивалась вода с растворенным кислородом и определялся состав водного раствора на выходе. Также в [38] были вычислены коэффициенты массопередачи, исходя их предположений: а) площадь поверхности раздела пропорциональна объему газа в пузырьковой фазе; б) пузырьки являются сферами с диаметрами, равными размеру частиц почвы; в) массоперенос ограничен диффузией растворенного кислорода через водную пленку, окружающую газовые пузырьки.

В работе [39] кинетическая модель была обобщена для двумерной постановки задачи. Также была изменена лабораторная физическая модель водоносного горизонта — вместо колонны использовался прямоугольный алюминиевый контейнер[5] с системой локальной накачки кислорода или водорода.

Результаты исследований группы Дональдсона [38, 39] были ограничены постановкой задачи, в которой внешние условия полагались изобарическими и изотермическими, что не всегда имеет место в природных системах. Отказ от этих ограничений в дальнейшем был сделан другими авторами. Так, в работе [40] рассматриваются транспортные процессы в жидкости, содержащую неподвижные газовые пузыри и заполняющую пористую среду. Полученные уравнения для диффузионного потока и скорости роста пузырьковой фазы содержат вклады, учитывающие термодиффузию и гравитационную сегрегацию — показано, что этими явлениями нельзя пренебрегать при описании таких геологических систем, как морские донные отложения, водоносные слои и т. п. Также авторами принят во внимание характерный для изучаемых систем гео-

[4] Внутренний диаметр колонны равен 5.8 см, длина составляет 25 см.

[5] Размеры контейнера: $4 \times 4 \times 0.2\,\text{м}^3$.

термический градиент. Представленные результаты имеют особое значение для депозитов гидратов природного метана и проблемы захоронения углекислого газа, образованного промышленным производством, в водоносных горизонтах.

Исследования диффузионного переноса в природных средах — конкретно морские донные отложения, содержащие залежи гидрата метана — с учетом «нефиковских» вкладов продолжила работа [41]. В статье подчеркивается важность учета таких вкладов, которые в конечном счете приводят уменьшению, либо увеличению зоны накопления газовой фазы метана.

Для задач о влиянии колебаний температуры поверхности на транспортные процессы в растворах важно рассмотрение возможности возбуждения конвективного термоконцентрационного течения. Следует сразу отметить, что в рассматриваемых в настоящей диссертации системах колебания температуры поверхности оказываются недостаточными для развития конвективной неустойчивости. Тем не менее, всесторонний анализ задачи требует остановиться и на этом вопросе.

Среди близких к задачам, представленным в данной диссертации, работ следует остановиться на работах, посвященных исследованию влияния модуляции температуры границы на термоконцентрационную конвекцию в горизонтальном слое [42, 43]. В работе [42] исследуется возникновение термоконцентрационной конвекции, вызванной диффузией и теплопроводностью без учета термодиффузии, в слое пористой среды, температура верхней границы которого периодически меняется во времени. С использованием теории Флоке показано, что модуляция может понижать критическое значение теплового числа Рэлея. Однако, ни при каких из рассматривавшихся значений параметров модуляция нагрева не приводила к стабилизации стратифицированного состояния.

Авторы работы [43] возвращаются к линейному анализу устойчивости стратифицированного состояния в задаче о периодической модуляции температуры границы пористой среды, насыщенной бинарной смесью. Однако, в этой работе рассматривается анизотропная пористая среда (что типично для геологиче-

ских систем на больших масштабах) и учитываются инерционные слагаемые в законе сохранения импульса. При малых амплитудах и умеренных частотах модуляции критические число Рэлея и волновой вектор вычисляются аналитически. Обнаружено, что соответствующим выбором частоты модуляции можно как понизить, так и повысить порог линейной устойчивости системы.

Оценки параметров для систем, рассматриваемых в настоящей диссертации, показывают, что возникновение конвекции за счет модуляции температуры поверхности в них будет нетипично.

Распределение механических напряжений в гранулированных средах

Неупорядоченные геометрические упаковки гранулированных материалов привлекают внимание исследователей на протяжении многих лет. При изучении геометрии стеклообразующих систем, акцент делался на описание формы пустот и определение плотности материала. В последнее время, с учетом повсеместности сыпучих материалов и их важности для широкого спектра технологических процессов, интерес был сосредоточен на распределении сил, действующих между гранулами. Визуализация напряжений в гранулированных систем демонстрируют массовую концентрацию в так называемых «деревьях напряжений» (*force chains*). Деревья напряжений в упаковках шаров приводят к появлению особых свойств распространения звука, а также свойств пограничного слоя, когда рассматривается течение гранулированных сред. Использование описания дерева напряжений в различных системах приводит к объяснению как дилатантных свойств некоторых коллоидов [44], так и псевдопластичного поведения гранулированных сред [45].

В работе [46] представлены результаты экспериментов, численного моделирования и построена теория, характеризующая неоднородные силы, возникающих в стационарных трехмерных упаковках шаров. Особое внимание в исследовании уделяется вычислению относительного количества сил, превышающих

среднее значение. Если размещение шаров представляет собой регулярную упаковку, то на любой глубине не будет существовать сил, превышающих среднюю силу с определенным коэффициентом. В другом предельном случае, если сеть сил, действующих на контакты шаров, фрактальна, то дисперсия распределения сил станет сколь угодно большая по сравнению со средней силы на заданной глубине. Авторы в [46] показывают, что силы в случайной упаковке занимают промежуточное положение между этими двумя крайностями. Силы оказываются неограниченными сверху, но количество сил экспоненциально убывает с их величиной. Этот факт выражается в формуле, определяющей вероятность P того, что на шар действует вертикальная сила f:

$$P(f) = C\mathrm{e}^{-Af}, \tag{1}$$

где A и C — константы.

Экспериментальный метод визуализации двумерных деревьев напряжений, возникающих в упаковке цилиндров, оси которых параллельны друг другу, был основан на появлении двулучепреломления в цилиндрах вследствие их упругих деформаций (фотоэластический или пьезооптический эффект). Размещая цилиндры между двумя скрещенными круговыми поляризаторами, они становятся видимыми когда находятся под давлением и поворачивают плоскость поляризации. Визуализации сил в трехмерном случае осложнена тем, что поверхности шаров рассеивают поляризованный свет во всех различных направлениях поляризации — находится шар под напряжением или нет. Чтобы учесть этот эффект, шары окружают жидкостью с определенным показателем преломления. Такая система пропускает свет через скрещенные поляризаторы только если шары вращают плоскость поляризации.

Представленная в [46] теория получила дальнейшее развитие в [47]. Авторы изучали сложную сеть сил, которая отвечает за статические свойства сыпучих материалов. В [47] представлены расчеты в рамках q-модели, которая учитывает неравномерное распределение напряжений на гранулы, однако вари-

ация координационных чисел в упаковке игнорируется. Эта модель воспроизводит многие аспекты распределения сил, наблюдаемых как в экспериментах, так и численном моделировании. Также было показано, что q-модель может быть обобщена для применения к более широкому спектру задач путем включения векторных сил и граничных эффектов.

Экспериментальное исследование распределения сил, действующих в гранулированных материалах, продолжила работа [48]. Опыты проводились с неупорядоченным набором 55 000 стеклянных шаров диаметром 3.5 мм[6], заполняющим акриловый цилиндр с подвижной верхней крышкой. Для определения зависимости $P(f)$ использовался метод копировальной бумаги: чистая и копировальная бумага укладывались на дно сосуда и при сжатии системы пневматическим прессом получившееся изображение в виде точек различной интенсивности сканировалось, а затем оцифрованное изображение обрабатывалось. Являясь более чувствительным методом по сравнению с «поляризационным», он позволил уточнить распределение сил

$$P(f) = C(1 - B\mathrm{e}^{-f^2})\mathrm{e}^{-Af}. \tag{2}$$

Таким образом, в [48] было показано, что «малые» силы (меньшие, чем средние) распределены почти однородно, в то время как «большие» убывают экспоненциально, что согласуется с результатами, полученными ранее.

Характерное распределение напряжений в гранулированных средах в виде разветвленной цепочки возникает не только при деформации всестороннего сжатия, но и, как показали исследования, при деформации сдвига. В качестве объекта изучения авторы в работе [49] выбрали двумерный массив дисков (их приблизительное количество равнялось 2 500). Массив помещался в прямоугольную ячейку с подвижными двумя смежными сторонами, перемещение которых создавало необходимый тип деформации системы. Техника визуализации напряжений была подобна таковой в [46]. Однако в силу малого количества

[6] Для сравнения: 500 шаров радиуса 3.5 мм использовались в [46].

структурных частиц (дисков) для статистического анализа процедура определения контактных сил была основана на решении уравнений теории упругости для каждого диска с последующим применением нелинейного метода наименьших квадратов по 500 точкам, полученным при обработке экспериментальных изображений.

Примененная методика определения сил позволила получить вероятностные распределения как нормальных $P(f_n)$, так и тангенциальных $P(f_t)$ составляющих. Причем обнаруживается следующая закономерность: $P(f_t)$ определяется формулой (1) для двух типов деформации (всестороннего сжатия и сдвига), в то время как $P(f_n)$ при деформации сдвига имеет ярко выраженную зависимость (2), которая в случае всестороннего сжатия нарушается для «больших» f таким образом, что $P(f_n) \propto \mathrm{e}^{-f_n^2}$. Стоит отметить, что величина самих сил f_t оказывается на порядок меньше f_n.

Кроме этого, как показано в [49], деформация сдвига приводит к анизотропному расположению «деревьев напряжений» с их преимущественной ориентацией вдоль выделенного направления.[7]

Серию численных экспериментов продолжила работа [50]. В ней изучается структура и образование «деревьев напряжений» на примере системы полидисперсных 38 849 дисков, в которую внедряется пуансон. Одним из результатов работы является обнаружение тенденции к выравниванию «деревьев» вдоль приложенного напряжения, что согласуется с натурным экспериментом [49]. Другим выводом из анализа результатов численных расчетов [50] состоит в интересном факте: приблизительно половина частиц, напряжение в которых превышает среднее значение, являются составляющими «деревьев напряжений». Это подтверждает логарифмическое распределение количества цепочек (или ветвей «дерева») в зависимости от количества содержащихся в ней частиц, что означает относительное большое формирование изолированных одиночных или парных частиц.

[7] В случае всестороннего сжатия «дерево напряжений» изотропно.

Более детальное исследование топологии «деревьев напряжения», влияние величины внешнего сдавливающего давления и полидисперсности системы на структуру «деревьев напряжения» выполнено в [51].

Глава 1

Диффузионный транспорт однокомпонентных слаборастворимых веществ в пористых средах, насыщенных жидкостью

1.1. Введение

Процесс диффузии газов, растворенных в жидкостях, хорошо изучен и относительно хорошо понят (например, [35, 52, 53]). В классической постановке задачи диффузионный поток гостевых ионов или молекул выражается в терминах различных термодинамических сил — градиентов концентрации раствора, давления и температуры. В общем случае наличие межфазных границ жидкость-газ не сказывается на природе диффузионного потока в объеме жидкости и определяет лишь граничные условия для него. Однако, имеется широкий класс систем, пузырьковые жидкости (например, [54]), где пузырьки рассеяны в среде достаточно плотно, чтобы считать, что раствор находится в локальном термодинамическом равновесии с газовой фазой не только на поверхности пузырьков, но и во всем пространстве между пузырьками. В этом случае на макроскопических масштабах процесс диффузии приобретает важные нетривиальные особенности: концентрация раствора всюду равна растворимости, т. е. однозначно определена полями давления и температуры (в простейшем случае) [26, 55]. Такое неоднородное поле растворимости определяет диффузионный поток через раствор, имеющим ненулевую дивергенцию: пузырьковая фаза служит источником / стоком для диффузионных потоков массы газа [40].

В ряде физических и геологических систем пузырьки газа неподвижно зафиксированы. Они могут быть иммобилизованы силами поверхностного натяжения в пористой матрице. Например, это имеет место для следующих систем

(важнейших с практической точки зрения): богатые органическими углеводородами донные отложения [56–60], водоносные слои [38, 39], торфяные болота и затопленные почвы. Соответствующие растворяемые газы — метан, углекислый газ, кислород, азот и т. д. Более того, проблема диффузии углекислого газа в пористой среде, насыщенной пузырьковой жидкостью (водой), напрямую связана с задачей захоронения индустриальных выбросов углекислого газа (например, [61–63]). Также стоит отметить, что выделение метана — одного из главных парниковых газов — связано в основном с торфяными болотами и затопленными почвами. Причем практика показала неожиданные негативные последствия осушения заболоченных почв — довольно часто среднегодовой выход метана увеличивался после ликвидации заболачивания. Кроме того, знание состояния системы (есть газовые слои или их нет) важно для предсказания ее реакции на изменение климата.

Анализируя зависимость эффективной проницаемости пористой среды для двухфазных смесей от объемной доли одной из компонент [64, 65], можно отчетливо видеть следующее. При приближении доли одной из фаз к нулю, эффективная проницаемость для нее практически обращается в ноль вследствие исчезновения глобально односвязной области этой фазы (перколяционного перехода [66]) и дальнейшего уменьшения связных кластеров это фазы. При исчезающее малых объемных долях пузырьков (что актуально в данной задаче) кластеры отсутствуют: подвижность пузырьковой фазы — это, практически, подвижность уединенных пузырьков. Может быть произведена оценка размера пор, необходимого для фиксации уединенного пузырька, размер которого сравним с характерным размером пор: для поверхностного натяжения воды уравновешивание силы Архимеда силами поверхностного натяжения должно наблюдаться для пор с размером

$$l < \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}},$$

где σ и ρ — коэффициент поверхностного натяжения и плотность жидкости,

заполняющей массив, соответственно, g — ускорение свободного падения. Подставив значения для воды по порядку величины ($\sigma \sim 10^{-1}\,\text{Н/м}$, $\rho \sim 10^3\,\text{кг/м}^3$, $g \sim 10\,\text{м/с}^2$), получим характерный размер $l < 1\,\text{мм}$, что типично даже для песков. Мы рассматриваем фиксацию именно уединенных пузырьков, поскольку большой движущийся пузырь всегда неустойчив к расщеплению: он будет расщепляться либо до тех пор, пока его размеры не станут сравнимы с размерами пор, либо пока он не окажется зафиксирован силами поверхностного натяжения. Неустойчивость к расщеплению была показана теоретически [67, 68] и могла быть предположена ранее на основе экспериментальных работ [69]. В результате при малой объемной доле газов в порах, механический транспорт газовой фазы оказывается практически невозможен. Для различных систем на разных временных масштабах оценки критической объемной доли газовой фазы, ниже которой происходит иммобилизация, варьируются от 0.5–1 % [70] до нескольких процентов (см., например [71]). Критическая масса газа в такой иммобилизованной фазе на порядок превосходит максимально возможную вариацию растворимости кислорода, азота или метана в воде в условиях приповерхностных грунтовых вод или болот. Таким образом, в процессах транспорта газов через грунтовые воды работающим механизмом оказывается перенос массы через водный раствор.

В случае когда раствор газа насыщен, т. е. в пористом массиве всюду имеются пузырьки газовой фазы, потоки газа полностью определяются полем растворимости, которое зависит от полей давления и температуры [26, 40]. В этой связи примечательно, что вариация температуры от 0 до 20°C приводит к снижению растворимости атмосферных газов и метана почти в 1.5 раза. Это означает, что годовая температурная волна, проникающая в пористый массив, создает волну растворимости существенной амплитуды и связанные с ней диффузионные потоки. Таким образом, годовая температурная волна может существенно сказываться на процессах насыщения грунтовых вод газами или выходе метана из болот.

Важно, что неоднородность температуры порождает не только неоднородное поле растворимости, но и поток раствора за счет неоднородности температуры – термодиффузионный поток («эффект Соре» [35, 52, 53, 72]). При этом для бесконечно разреженных растворов в несжимаемых жидкостях, неоднородность давления проявляет себя только в связи с массовыми силами (например, силой тяжести), т. е. перекрестный термодинамический эффект бародиффузии отсутствует [35]. Сегрегация молекул раствора, обусловленная силой тяжести, существенна на пространственных масштабах порядка 1 км, т. е. не может быть существенна на масштабах глубины проникновения годовой температурной волны (3–10 метров [73]). Роль эффекта термодиффузии в процессах газообмена в почвах обсуждалась в работе [74], но позднее была оставлена без внимания в цикле работ, связанных с диффузионной миграцией метана в донных отложениях [56–60].

Ранее, Дональдсон и др. [38, 39] теоретически и экспериментально исследовали транспорт кислорода в пористых средах с неподвижными пузырьками в контексте течения грунтовых вод. В этих работах было существенно горизонтальное течение жидкости через массив: оно вызывало поперечный потоку транспорт газа за счет конвективной диффузии — перемешивания жидкости в порах [65, 75, 76]. Однако, в теоретических моделях не учитывались и в экспериментальных реализациях не были существенными неоднородности поля растворимости, а поля давления и температуры были стационарны во времени.

Рассматриваемые нами явления обобщаются на ряд систем с различным происхождением колебаний температуры поверхности, в том числе промышленных систем (фильтры, пористые элементы ядерных или химических реакторов и т. д.). Тем не менее, для удобства, в этой главе, мы сначала рассмотрим случай наличия гидростатического давления, имеющего особое значения для геологических систем, где давление удваивается на глубине $\approx 10\,\text{м}$, что приводит к значительному изменению растворимости. Случай отсутствия градиента давления получается автоматически, принимая в аналитических выражениях, полу-

ченных для гидростатического давления, равным нулю ускорение свободного падения $g = 0$.

Наши рассуждения также не ограничиваются рассмотрением только лишь газов. Слаборастворимые твердые вещества имеют большое распространение в природных системах: это известняк и другие слаборастворимые минеральные соли, гидрат метана и гидраты других газов и т. д. Для этих веществ иммобилизация нерастворенной фазы в порах самоочевидна — с этим связано принципиальное отличие твердых включений от газообразных. Оно состоит в том, что твердые вещества всегда механически связаны с пористой матрицей, даже когда занимают десятки процентов объема пор. Это отличие лишь делает нашу модель универсальной, а не ограничивает ее случаем малых количеств нерастворенной фазы в порах, как для газовых пузырьков. Растворимость же этих веществ зависит от температуры настолько же сильно, как и для газов. Однако, в отличие от газов, растворимость твердых веществ не пропорциональна давлению, а почти не зависит от него. Тем не менее, неоднородность давления обусловлена гидростатическим градиентом давления. Поэтому аналитические результаты, которые будут получены для газов, могут быть обобщены на случай твердых включений, полагая $g = 0$ (что устранит влияние неоднородности давления на растворимость) и вводя соответствующие поправки для температурной зависимости растворимости. Таким образом, с точки зрения физики, теория для слаборастворимых твердых веществ оказывается частным случаем теории для газов. Рассмотренные явления обобщены на ряд систем с различным происхождением колебаний температуры поверхности, в том числе промышленных систем (фильтры, пористые элементы ядерных или химических реакторов и т. д.).

1.2. Постановка задачи

Мы полагаем гармонический закон изменения температуры поверхности со временем в течение года. Это обосновано, во-первых, тем, что реальные профили слабо отличаются от гармонических [74] (рис. A.1, A.2), и, во-вторых, уменьшением глубины проникновения в массив старших гармоник. Тогда поле температуры будет определяться уравнением теплопроводности для полупространства с оговоренным граничным условием на поверхности массива и требованием ограниченности температуры на бесконечности:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \\ &z = 0 : T = T_0 + \Theta_0 \cos(\omega t), \\ &z \to \infty : T < \infty. \end{aligned}$$

где T_0 — средняя температура, Θ_0 — амплитуда колебаний температуры, χ — температуропроводность массива, $2\pi/\omega$ — годовой период времени, вертикальная координата z отсчитывается от поверхности вниз. Таким образом, в массиве получается следующее температурное распределение:

$$T = T_0 + \Theta_0 \mathrm{e}^{-kz} \cos(\omega t - kz), k \equiv \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}. \tag{1.1}$$

В качестве характерного значения температуропроводности заболоченных почв [77] возьмем температуропроводность воды $\chi = 1.43 \cdot 10^{-7}\,\text{м}^2/\text{с}$ при 20°C [78]. Тогда волновое число температурной волны, определенное выше, оказывается равным $k \approx 0.8\,\text{м}^{-1}$.

Поле давления является гидростатическим:

$$P = P_0 + \rho g z, \tag{1.2}$$

где P_0 — атмосферное давление.

При давлениях меньше 10 атм и вдали от точки кипения (т. е. когда можно пренебречь долей водяных паров в газовом пузырьке) зависимость растворимо-

сти газа в жидкости от температуры и давления имеет вид [26, 40]:

$$X = X_0 \frac{T_0 P}{T P_0} \exp\left[q\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right], \tag{1.3}$$

где молярная растворимость X — это количество молей растворенного вещества в одном моле насыщенного раствора, $X_0 \equiv X(T_0, P_0)$, $q \equiv -G/k_\text{B}$, G — энергия внедрения молекулы газа между молекулами растворителя, k_B — постоянная Больцмана. Для различных газов эти параметры, определенные по экспериментальным данным [79–81], приведены в табл. 1.1. Растворимость твердых веществ дается формулой

$$X^{\text{тв}} = X_0^{\text{тв}} \exp\left[q\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right], \tag{1.4}$$

с принятым аналогичным обозначением $X_0^{\text{тв}} \equiv X^{\text{тв}}(T_0, P_0)$.

Таблица 1.1. Химико-физические параметры азота, кислорода, метана и углекислого газа

Параметр	N_2	O_2	CH_4	CO_2
R, Å	1.49	1.30	1.91	1.59
ν, 10^{-5} Па · с	11.1	17.5	30.6	5.47
q, K	781	831	1138	1850
$X(20°\text{C}, 1\,\text{атм})$, 10^{-5}	1.20	2.41	2.60	68.7

Мгновенный поток $\mathbf{J}$ молярной доли растворенного газа X_s определяется выражением

$$\mathbf{J} = -D X_s \left(\frac{\nabla X_s}{X_s} + \alpha \frac{\nabla T}{T}\right), \tag{1.5}$$

где α — константа термодиффузии [35] (α/T — коэффициент Сорэ[1] [73]), D — коэффициент эффективной молекулярной диффузии, который по сравнению с коэффициентом молекулярной диффузии в объеме чистой жидкости $D_{\text{мол}}$ зависит от геометрии сети пор и адсорбции диффундирующего вещества на по-

[1] В литературе, например в [82], встречаются и другие термодиффузионные параметры: термодиффузионное отношение $k_T = \alpha X$ и коэффициент термодиффузии $D_T = \alpha D/T$.

ристой матрице, что приводит к уменьшению скорости диффузии [36, 83]. Значимость термодиффузии на геологических масштабах времени была показана для газов [40] и гидрата метана [41, 84].

Вообще говоря, не только растворимость, но и все существенные свойства системы зависят от температуры и давления. Однако, рассматриваемые амплитуды относительных отклонений абсолютной температуры Θ_0/T_0 ниже 5%. Поэтому можно пренебречь отклонением параметров, которые зависят от температуры полиноминально и рассматривать отклонение только тех свойств, которые зависят от температуры экспоненциально: растворимость X и коэффициент молекулярной диффузии $D_{\text{мол}}$. Кроме того, единственной характеристикой, чувствительной к давлению вплоть до сотен атмосфер, является растворимость газа.

Закономерно возникает вопрос о возможности конвективного движения в системе. Действительно, при распределении температуры (1.1) имеются области массива, в которых градиент температуры направлен вглубь среды — рис. 1.21. Вычислим характерное значение числа Рэлея для пористой среды [85]

$$\mathrm{Ra}_p = \frac{\beta L K \Delta T}{\chi}$$

при следующих значениях параметров: коэффициент теплового расширения воды $\beta = 0.207 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{K}^{-1}$ при 20°C [86], глубина проникновения температурной $L \approx 1/k \approx 1.3$ м, коэффициент проницаемости[2] $K \approx 50$ м/сут, $\Delta T \approx \Theta_0 = 15$°C, температуропроводность воды $\chi = 1.43 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{м}^2/\mathrm{с}$ при 20°C [78]. Подстановка этих величин дает $\mathrm{Ra}_p \approx 16$, что меньше критического значения $4\pi^2 \approx 40$ [85]. Таким образом, жидкость, насыщающая пористый массив, находится в механическом равновесии.

Для завершения формулировки математической постановки задачи требуется учесть только зависимость коэффициента молекулярной диффузии от

[2] Для крупнозернистого однородного песка преобладающей фракцией 0.5–1.0 мм.

температуры [35]:

$$D_{\text{мол}} = \frac{k_{\text{B}}T}{2\pi\mu R} \cdot \frac{\mu + \nu}{2\mu + 3\nu}. \tag{1.6}$$

Здесь μ — динамическая вязкость жидкости, в которой диффундируют молекулы размером R с «коэффициентом трения скольжения» β. В формуле (1.6) была сделана замена $R\beta = 3\nu$, после которой она приобрела вид формулы Рыбчинского–Адамара [87]. Значения параметров R и ν, определенных по экспериментальным данным [88–90], приведены в табл. 1.1. Уравнение (1.6) описывает объемную молекулярную диффузию без учета эффектов, которые становятся важны, когда длина свободного пробега соизмерима с размером пор [91].

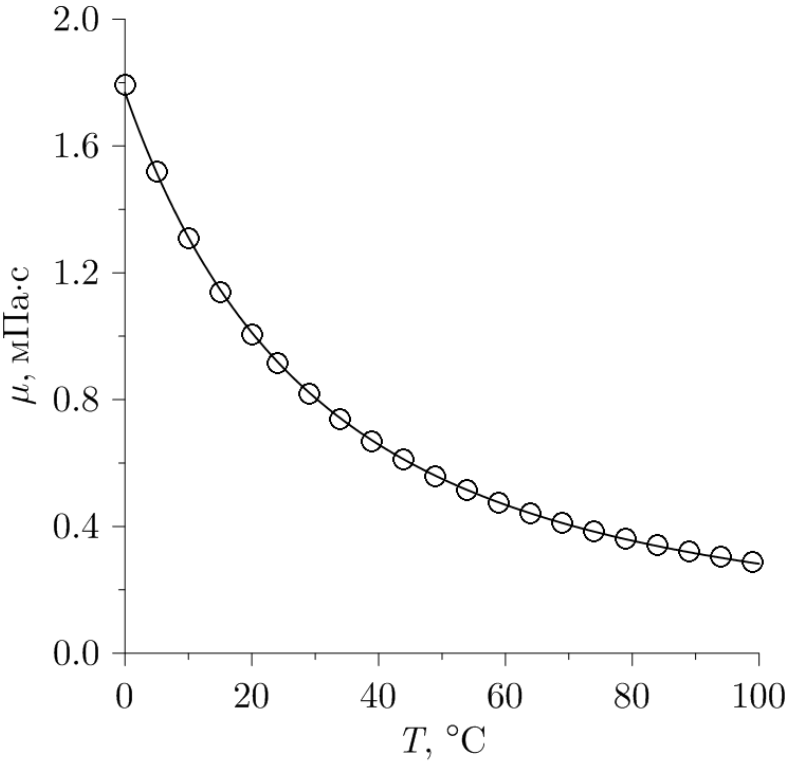

Рис. 1.1. Температурная зависимость динамической вязкости воды

Температурную зависимость $\mu(T)$ можно определить по эмпирической формуле Френкеля [92]. Однако в работе [93] показано, что в экспоненциальной зависимости появляется поправка к температуре, подобная поправкам к давлению и объему в уравнении состояния реального газа, поэтому выражение принимает следующий вид:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{T_a}{T + \tau}\right), \tag{1.7}$$

где μ_0 — константа (может быть выражена через параметры жидкости), T_a — энергия активация молекулы жидкости в единицах температуры. Приближение данных для воды [94] формулой (1.7) по методу наименьших квадратов дает значения параметров $\mu_0 = 24.2\,\text{мкПа}\cdot\text{с}$, $T_a = 570\,\text{K}$, $\tau = -140\,\text{K}$. Зависимость (1.7) и экспериментальные данные [94] (указана каждая пятая точка, чтобы не загромождать график) приведены на рис. 1.1.

Зависимость коэффициента диффузии различных газов в воде, вычисленная по формулам (1.6), (1.7), согласуется с экспериментальными значениями (см. рис. Б.1, Б.2, Б.3, Б.4).

1.3. Всюду насыщенный газом раствор

В данном параграфе мы ограничиваемся рассмотрением случая, когда раствор газа является всюду насыщенным. Такая постановка задачи, помимо теоретического интереса в связи со своей оригинальностью, обоснована и практически. Она актуальна для метана, процесс генерации которого в торфяных болотах, вследствие анаэробного разложения органических осаждений, достаточно интенсивен, чтобы поддерживать насыщение [95, 96], и для атмосферных газов. В случае последних важно, что нынешний период является теплым на фоне основного холодного состояния в ходе 100 000 летних Ледниковых циклов [97, 98]. Это означает, что массивы, где основным механизмом транспорта газа является молекулярная диффузия через водный раствор, по-прежнему содержат избыточное количество атмосферных газов, которые были растворены в массиве в ходе длительного более холодного состояния климата, благодаря высокой (по сравнению с теплым периодом) растворимости газов. Молекулярная диффузия создает потоки массы газов как направленные вниз (вглубь массива) во время холодного периода, когда грунтовые воды насыщаются атмосферными газами, так и направленные вверх во время теплого периода, когда система выделяет газы. Для выхода избыточного количества газов длительность тепло-

го периода выделения должна соответствовать длительности холодного периода насыщения. Вследствие несимметричности между холодным (длинным) и теплым (коротким) периодами грунтовые воды вблизи поверхности остаются насыщенными газами в течение теплого периода. Поэтому, для настоящего времени, наблюдается постепенное выделение ранее насыщенных газов из массива. Температурные волны с периодами, меньшими периода Ледникового цикла, могут влиять на скорость такого выделения. Таким образом, уместна постановка задачи в предположении всюду насыщенного раствора.

Для слаборастворимых твердых веществ описываемое явление может быть использовано в технологии, где необходимо обогатить пористую матрицу слаборастворимой примесью; пространственное распределение массы примесного вещества контролируется законом изменения температуры поверхности матрицы. Для природных залежей гидрата метана в донных отложениях влияние температурных волн на залежи и выброса газа из него представляет интерес в связи с природными Ледниковыми–Межледниковыми циклами температуры и потенциального глобального изменения климата [99].

В настоящем разделе аналитически вычисляется диффузионный поток газа в присутствии температурной волны, обсуждаются закономерности формирования зон роста / растворения пузырьковой фазы. Влияние периода отрицательных температур, когда часть воды замерзает, мы не рассматриваем.

Диффузионный поток (1.5) с учетом равенства молярной доли растворенного газа X_s его молярной растворимости X (1.3) запишется следующим образом:

$$\mathbf{J} = -DX\left(\frac{\nabla P}{P} - \left(1 + \frac{q}{T} - \alpha\right)\frac{\nabla T}{T}\right).$$

В силу одномерности задачи градиент имеет вид $\nabla = \nabla_z$. Так как диффузионный перенос в жидкостях на несколько порядков медленнее, чем перенос тепла[3] его можно описать в терминах средних величин за период колебаний

[3] Например, для воды температуропроводность $\chi \sim 10^{-7}\,\text{м}^2/\text{с}$ (см. выше), а коэффициент диффузии газов в воде $D \sim 10^{-9}\,\text{м}^2/\text{с}$ (см. прил. Б). Поэтому отношение характерных времен $t_D/t_T \sim 10^2$.

температуры

$$\langle J\rangle = \frac{\omega}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi/\omega} J\mathrm{d}t. \tag{1.8}$$

Разложим зависимость коэффициента диффузии от температуры, используя выражения (1.6) и (1.7), в ряд Тейлора около средней температуры с точностью до слагаемых $\sim(\Theta_0/T_0)^3$.

$$D = D_0\left\{1 + \frac{D_1}{D_0}\cdot\frac{T-T_0}{T_0} + \frac{D_2}{2D_0}\left(\frac{T-T_0}{T_0}\right)^2\right\}, \tag{1.9}$$

$$\frac{D_1}{D_0} = 1 + \frac{T_aT_0}{(\tau+T_0)^2}\cdot\frac{3\gamma^2+4\gamma+2}{(3\gamma+2)(\gamma+1)}, \tag{1.10}$$

$$\begin{aligned}\frac{D_2}{D_0} =& \frac{T_aT_0}{(\tau+T_0)^2}\left(1+\frac{\tau-T_0}{\tau+T_0}\right)\frac{3\gamma^2+4\gamma+2}{(3\gamma+2)(\gamma+1)} + \\ &+\left(\frac{T_aT_0}{(\tau+T_0)^2}\right)^2\cdot\frac{9\gamma^3+18\gamma^2+10\gamma+4}{(3\gamma+2)^2(\gamma+1)}.\end{aligned} \tag{1.11}$$

где $D_0 \equiv D(T_0)$, $D_1 \equiv T_0\left.\dfrac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_0}$, $D_2 \equiv T_0^2\left.\dfrac{\mathrm{d}^2D}{\mathrm{d}T^2}\right|_{T=T_0}$, $\gamma \equiv \dfrac{\nu}{\mu(T_0)}$.

Для рассматриваемых газов (см. табл. 1.1) введенный параметр $\gamma \sim 10^{-1}$, поэтому выражения (1.10), (1.11) допускают упрощения и с точностью до слагаемых $\sim\gamma^2$ примут вид:

$$\begin{aligned}\frac{D_1}{D_0} &= 1 + \frac{T_aT_0}{(\tau+T_0)^2}\left(1-\frac{\gamma}{2}\right), \\ \frac{D_2}{D_0} &= \frac{T_aT_0}{(\tau+T_0)^2}\left(1+\frac{\tau-T_0}{\tau+T_0}\right)\left(1-\frac{\gamma}{2}\right) + \\ &\quad + \left(\frac{T_aT_0}{(\tau+T_0)^2}\right)^2\left(1-\frac{3\gamma}{2}\right).\end{aligned}$$

Применяя разложение по малому параметру Θ_0/T_0, с учетом поля температуры (1.1) и формулы для коэффициента диффузии (1.9), выражение для среднегодового диффузионного потока с точностью до слагаемых $\sim(\Theta_0/T_0)^4$ примет вид:

$$\frac{\langle J\rangle}{D_0X_0} = -\frac{\rho g}{P_0} + \frac{\mathrm{e}^{-2kz}}{2}\left\{\left(1+\frac{\rho g z}{P_0}\right)kA_1 - \frac{\rho g}{P_0}A_2\right\}\left(\frac{\Theta_0}{T_0}\right)^2, \tag{1.12}$$

где введены обозначения

$$A_1 = \left(2 + \frac{q}{T_0} - \frac{D_1}{D_0}\right)\left(1 + \frac{q}{T_0} - \alpha\right) + \frac{q}{T_0}, \tag{1.13}$$

$$A_2 = \left(1 + \frac{q}{T_0} - \frac{D_1}{D_0}\right)\left(1 + \frac{q}{T_0}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{D_2}{D_0} - \left(\frac{q}{T_0}\right)^2\right). \tag{1.14}$$

Характерные значения D_1/D_0 и D_2/D_0, входящие в A_1, A_2, вычислим для $T_0 = 300\,\mathrm{K}$ по формулам (1.10), (1.11).

Таблица 1.2. Безразмерные параметры разложения коэффициента диффузии газов в воде при $T_0 = 300\,\mathrm{K}$

Параметр	N_2	O_2	CH_4	CO_2
γ, 10^{-1}	1.30	2.05	3.58	0.64
D_1/D_0	7.39	7.26	7.12	7.52
D_2/D_0	28.1	26.6	25.2	30.2

Примечательно, что в области, куда тепловая волна практически не проникает из-за затухания, $kz > 2$, поток постоянен по координате. Это непосредственно следует из (1.5), в силу того, что $\lim\limits_{z\to\infty} T = T_0$ и

$$\lim_{z\to\infty} J = -D_0 X_0 \frac{\rho g}{P_0}. \tag{1.15}$$

В то же время, вблизи поверхности, где волна существенна, дивергенция потока не равна нулю и мы имеем рост (либо растворение) пузырьковой фазы:

$$\frac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t} = -\frac{\partial\langle J\rangle}{\partial z},$$

где X_b — количество молей вещества в газовой фазе, приходящееся на 1 моль вещества в объеме пор. Это уравнение действует для малых объемных долей пузырей в порах, что соответствует рассматриваемой системе. Ниже приведено аналитическое выражение скорости роста пузырьковой фазы из насыщенного раствора.

$$\frac{1}{D_0 X_0}\frac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t} = k\mathrm{e}^{-2kz}\left\{\left(1 + \frac{\rho g z}{P_0}\right)kA_1 - \frac{\rho g}{P_0}\left(\frac{A_1}{2} + A_2\right)\right\}\left(\frac{\Theta_0}{T_0}\right)^2. \tag{1.16}$$

В полученных выше результатах в качестве механизма переноса рассматривалась молекулярная диффузия. В этом случае отношения D_1/D_0, D_2/D_0 порядка 10^1 (см. табл. 1.2); они вносят принципиальный вклад в константы A_1 и A_2 и играют решающую роль в эволюции системы. Как показывают расчеты, эффект термодиффузии пренебрежимо мал по сравнению с молекулярной диффузией, поэтому неопределенность значения α[4] для растворов газов в воде не является принципиальным вопросом для рассматриваемой задачи.

Однако, наряду с системами с преобладанием молекулярной диффузии, существуют системы, в которых присутствует поток горизонтальной фильтрации подземных вод. Этот поток рассматривается как горизонтальный, т. к. он параллелен поверхности и природные системы обычно более однородны в горизонтальном направлении, чем в вертикальном. Вследствие микроскопической нерегулярности геометрии пор фильтрационный поток перемешивает жидкость, что эквивалентно существованию дополнительного диффузионного механизма — «гидродинамической дисперсии» [37–39, 100]. Несмотря на то, что гидродинамическая дисперсия изучалась ранее в связи с эволюцией пузырьков атмосферных газов в затопленных почвах [38, 39], влияние температурной волны не рассматривалось.

Коэффициент молекулярной диффузии на несколько порядков меньше аналогичного коэффициента гидродинамической дисперсии[5], поэтому первым можно пренебречь [38, 39, 100]. Для гидродинамической дисперсии не существует аналога термодиффузии и мы полагаем в этом случае $\alpha = 0$. Кроме того, гидродинамическая дисперсия зависит от величины потоков и геометрии пор,

[4] На текущий момент не удалось найти в печати экспериментальных данных, либо достоверных теоретических расчетов коэффициента термодиффузии α слаборастворимых газов воде. В расчетах принята грубая теоретическая оценка $\alpha = 1.8$ [40], хотя параметрический анализ показывает, что результаты нечувствительны к конкретному значению α.

[5] Для гидродинамической дисперсии $D_{\text{гидр}} = 2 \cdot 10^{-7}\,\text{м}^2/\text{с}$, что соответствует, например, горизонтальному фильтрационному потоку подземных вод со скоростью $v = 0.02\,\text{см}/\text{с}$ сквозь среду с размером пор $l \sim 1\,\text{мм}$ [38,39]. Коэффициент молекулярной диффузии газов в воде, как отмечалось ранее, $D_{\text{мол}} \sim 10^{-9}\,\text{м}^2/\text{с}$ (см. прил. Б), поэтому $D_{\text{мол}}/D_{\text{гидр}} \sim 10^{-2}$.

но не от температуры, поэтому $D = D_0$ и $D_1 = D_2 = 0$. Окончательно, для систем с преобладанием гидродинамической дисперсии, уравнения (1.12), (1.16), дающие температурные зависимости профилей среднего потока растворенного газа и скорости роста пузырьковой фазы, остаются справедливыми, однако, с учетом сделанных приближений, примут вид:

$$\frac{\langle J\rangle}{D_0X_0} = -\frac{\rho g}{P_0} + \frac{\mathrm{e}^{-2kz}}{2}kA_0\left\{1 + \frac{\rho g}{P_0}\left(z - \frac{1}{2k}\right)\right\}\left(\frac{\Theta_0}{T_0}\right)^2, \tag{1.17}$$

$$\frac{1}{D_0X_0}\frac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t} = k^2\mathrm{e}^{-2kz}A_0\left\{1 + \frac{\rho g}{P_0}\left(z - \frac{1}{k}\right)\right\}\left(\frac{\Theta_0}{T_0}\right)^2, \tag{1.18}$$

где $A_0 \equiv 2 + 4\dfrac{q}{T_0} + \left(\dfrac{q}{T_0}\right)^2$.

На рис. 1.5–1.20 представлены профили среднего потока метана и скорости роста метановых пузырей для систем с доминирующей молекулярной диффузией (рис. 1.5 – 1.8, 1.13 – 1.16) либо гидродинамической дисперсией (рис. 1.9 – 1.12, 1.17 – 1.20). Случаю гидростатического давления отвечают рис. 1.5 – 1.12, а случаю постоянного — рис. 1.13 – 1.20. Сплошные линии использованы для графиков, построенных аналитически по формулам (1.10), (1.11), (1.12) – (1.14), (1.16); штриховые — для графиков, полученных численно.[6] Эти графики демонстрируют некоторые особенности этих случаев. Обсудим эти особенности и их происхождение подробно.

Примечательно, что при наличии молекулярной диффузии метана можно наблюдать как растворение пузырьков метана (для «низких» средних температур, рис. 1.6), так и их рост (для «высоких» средних температур, рис. 1.8). Это в первую очередь определяется параметрами D_1 и D_2, которые имеют различные значения в зависимости от газа (см. табл. 1.2). Аналитическое выражение (1.12) содержит чисто экспоненциальное слагаемое ($\propto \mathrm{e}^{-2kz}$), а также слагаемое $\propto z\mathrm{e}^{-2kz}$. В чисто экспоненциальном вкладе форма профиля скорости роста

[6] Программа через равные интервалы времени вычисляла мгновенное значение потока по формуле (1.5), используя значения полей температуры (1.1), растворимости (1.3) и коэффициента молекулярной диффузии (1.6). После численного интегрирования по формуле (1.8) определялось среднее значение потока.

пузырьков будет определяться только величиной k. Наличие второго типа вклада в (1.12) с коэффициентом, зависящим от A_1 и A_2, приводит к конкуренции между этими вкладами. В частности, на рис. 1.6 показано, что глубина проникновения зоны растворения пузырьков приблизительно в два раза больше таковой глубины для зоны роста.

Определим области значений параметров, соответствующие растворению либо росту пузырьковой фазы. Сперва необходимо решить вопрос о знакопостоянстве скорости роста пузырьковой фазы, т. е. найти действительные положительные значения вертикальной координаты z_0 при которых $\left.\dfrac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t}\right|_{z=z_0} = 0$:

$$z_0 = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{2} + \frac{A_2}{A_1}\right) - \frac{P_0}{\rho g}. \tag{1.19}$$

Параметрический анализ (1.19) показывает, что для метана существует узкий интервал значений средней температуры $T_0 = 23.1 \div 27.9°\mathrm{C}$, которому отвечают действительные положительные z_0; вне этого интервала $z_0 < 0$. Профили потока и скорости роста пузырьковой фазы для $T_0 = 23.3°\mathrm{C}$ приведены на рис. 1.2, 1.3: эти профили демонстрируют возможность совместного существования как зоны роста метановых пузырей, так и зоны их растворимости. Однако приведенный промежуточный режим характеризуется незначительными изменениями потока (рис. 1.2), что приводит к уменьшению характерных значений $\dfrac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t}$ на порядок, по сравнению со случаями средних температур вне найденного интервала (ср. рис. 1.3 и рис. 1.6, 1.8). К тому же стоит отметить два аспекта: начиная с $T_0 = 24.5°\mathrm{C}$ решение $z_0 > 4\,\mathrm{м}$ и быстро растет с увеличением T_0, что при наличии экспоненциального множителя e^{-2kz} не будет играть никакой роли; для остальных газов, приведенных в таб. 1.1, при физически допустимых значениях T_0 значение координаты оказывается отрицательным $z_0 < 0$.

Учитывая все вышесказанное, скорость роста пузырьковой фазы будем считать знакопостоянной и равной нулю в точке $z_0 < 0$ (1.19). Поэтому исходная задача сводится к определению знака $\dfrac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t}$ в какой-либо одной точке,

например $z = 0$:

$$\text{sign}\left\{\frac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t}\right\} = \text{sign}\left\{A_1 - \frac{\rho g}{P_0 k}\left(\frac{A_1}{2} + A_2\right)\right\} = -\text{sign}\left\{\frac{\rho g z_0}{P_0} A_1\right\},$$

а с учетом того, что $\text{sign}\{z_0\} = -1$, получим

$$\text{sign}\left\{\frac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t}\right\} = \text{sign}\{A_1\}.$$

Кривая $A_1 = 0$, разграничивающая области различных знаков скорости роста газовых пузырей приведена на рис. 1.4.

Из графика видно, что положение границы областей знакопостоянства определяет также значение постоянной термодиффузии α: положительные α уменьшают область роста пузырьковой фазы, отрицательные α — увеличивают.

Для систем с преобладанием гидродинамической дисперсии, в отличие от рассмотренного случая, возможен только рост пузырьковой фазы. В соответствии с уравнением (1.18) знак скорости роста газовых пузырьков определяется выражением в фигурных скобках —

$$1 + \frac{\rho g}{P_0}\left(z - \frac{1}{k}\right), \tag{1.20}$$

зависящее от величины волнового числа температурной волны $k = \sqrt{\dfrac{\omega}{2\chi}}$. Выражение (1.20) всюду положительно, если $k > \dfrac{\rho g}{P_0} = 0.1\,\text{м}^{-1}$, т. е. для глубины проникновения температурной волны менее 10 м; при $k < \dfrac{\rho g}{P_0}$ выражение становится отрицательным в зоне выше $z_* = \dfrac{1}{k} - \dfrac{P_0}{\rho g}$. Поскольку для природных систем глубина проникновения годовой температурной волны никогда не достигает 10 м [74] (для массива, заполненного водой, глубина проникновения оказывается ≈ 1.3 м), то последний случай — растворение пузырькового горизонта выше z_* и рост ниже z_* — не выполним и может соответствовать только более длительным климатическим циклам (т. к. глубина проникновения температурной волны пропорциональна корню из периода климатического цикла).

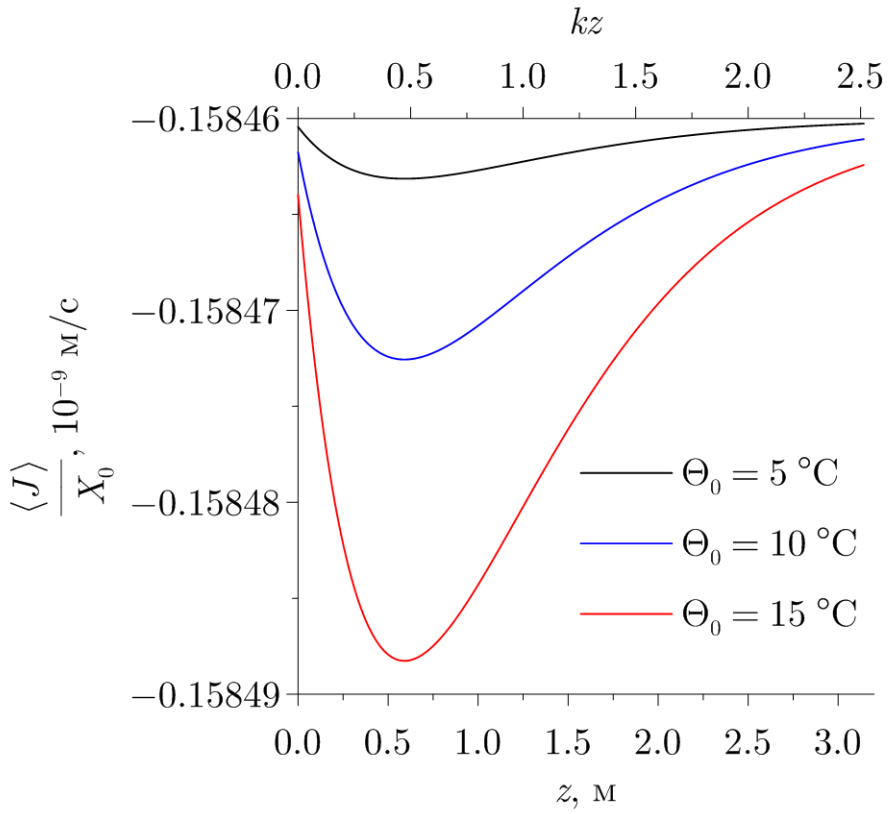

Рис. 1.2. Среднегодовой диффузионный поток метана при $T_0 = 23.3°\text{C}$. Система с преобладанием молекулярной диффузии. Поле давления гидростатическое

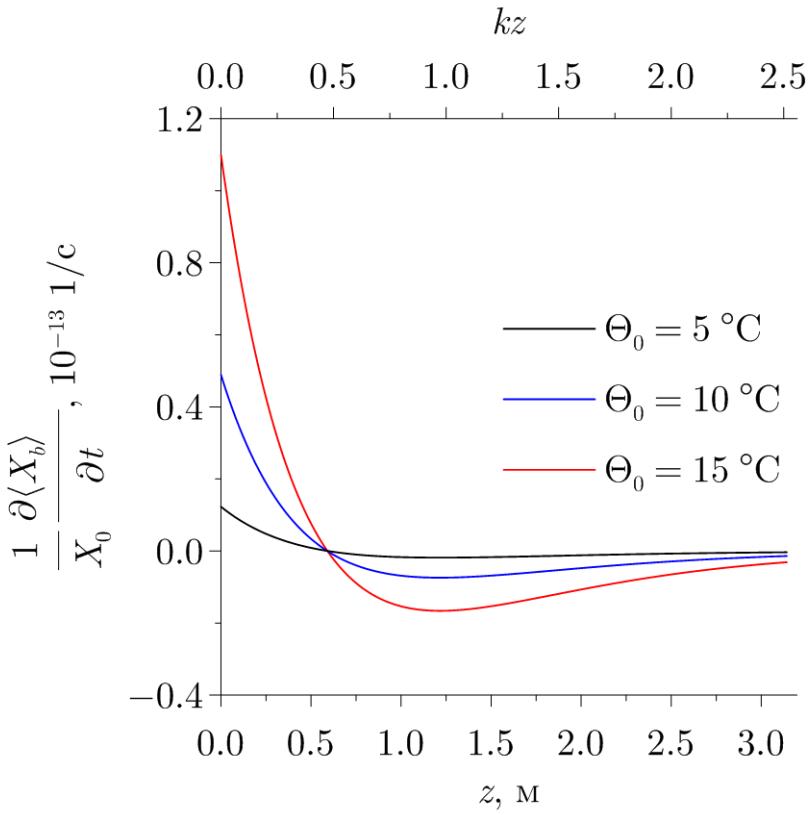

Рис. 1.3. Скорость роста пузырьковой фазы метана при $T_0 = 23.3°\text{C}$. Система с преобладанием молекулярной диффузии. Поле давления гидростатическое

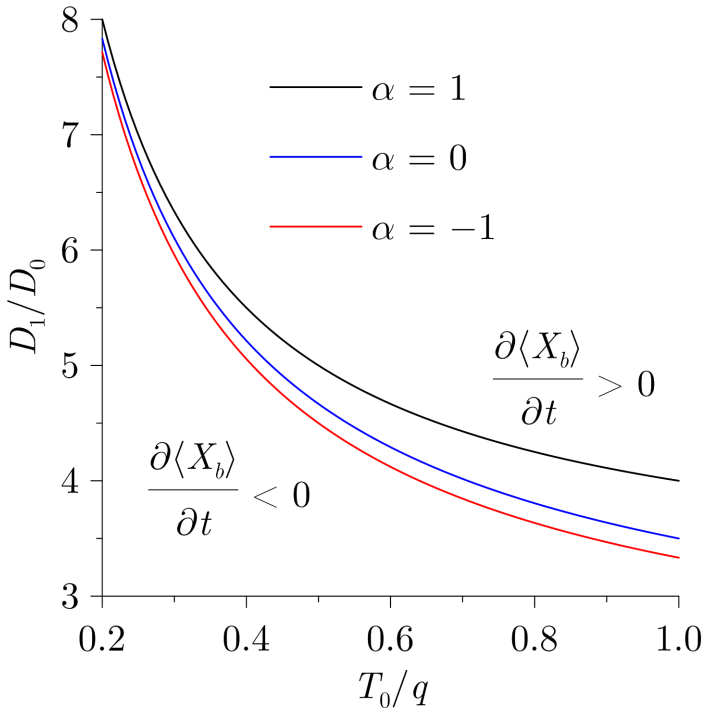

Рис. 1.4. Знак скорости роста пузырьковой фазы для различных газов

Полученные аналитические выражения относятся к геологическим системам, для которых присущи гидростатический градиент давления и годовые колебания температуры. Однако, уравнения (1.12), (1.16) – (1.18) остаются справедливыми для систем, в которых гидростатический градиент давления отсутствует, либо пренебрежимо мал. Последнее может быть реализовано, например, при суточных колебаниях температуры в грунтах, глубина проникновения которых ≈ 0.1 м, что незначительно для изменения гидростатического давления. Случай постоянного давления для систем с преобладанием молекулярной диффузии следует из уравнений (1.12) и (1.16):

$$\frac{\langle J\rangle}{D_0 X_0} = \frac{\mathrm{e}^{-2kz}}{2} k A_1 \left(\frac{\Theta_0}{T_0}\right)^2, \tag{1.21}$$

$$\frac{1}{D_0 X_0}\frac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t} = k^2 \mathrm{e}^{-2kz} A_1 \left(\frac{\Theta_0}{T_0}\right)^2, \tag{1.22}$$

а для систем с гидродинамической дисперсией — из (1.17) и (1.18):

$$\frac{\langle J\rangle}{D_0 X_0} = \frac{\mathrm{e}^{-2kz}}{2} k A_0 \left(\frac{\Theta_0}{T_0}\right)^2, \tag{1.23}$$

$$\frac{1}{D_0 X_0}\frac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t} = k^2 \mathrm{e}^{-2kz} A_0 \left(\frac{\Theta_0}{T_0}\right)^2, \tag{1.24}$$

формально полагая в них $g = 0$, как уже оговаривалось выше.

Полученные выражения показывают нетривиальное влияние температурной волны на выделение газа для различных технологических и природных систем. Для твердых тел формулы (1.21) – (1.24) соответствуют случаю постоянного давления с измененными коэффициентами A_1 и A_0:

$$A_1^{\text{тв}} = \frac{q}{T_0} + \left(1 + \frac{q}{T_0} - \frac{D_1}{D_0}\right)\left(1 + \frac{q}{T_0} - \alpha\right),$$
$$A_0^{\text{тв}} = \frac{q}{T_0} + \left(1 + \frac{q}{T_0}\right)^2,$$

следующие из закона растворимости (1.4), который отличается от такового для газов (1.3).

Как и в случае гидростатического давления, в системах с постоянным давлением с доминированием гидродинамической дисперсии возможен лишь рост фазы X_b, тогда как молекулярная диффузия позволяет также уменьшение концентрации нерастворенного вещества, причем знак $\dfrac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t}$ будет определяться знаком A_1 (1.22), т. е. величиной отношения T_0/q — рис. 1.4.

Таким образом, можно наблюдать такой же эффект пространственно распределенного роста нерастворенной фазы в пористой матрице. Обсудим эту возможность в случае твердых включений в массиве. В соответствии с уравнением (1.22), представив отклонение температуры поверхности массива от средней температуры в виде интеграла Фурье [101]

$$\Theta(t)\big|_{z=0} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \theta(\omega)\mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}\omega, \tag{1.25}$$

получим среднюю скорость роста твердой фазы

$$\frac{1}{D_0 X_0}\frac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t} = \frac{4A_1^{\text{тв}}}{T_0^2}\int\limits_0^{+\infty} k^2|\theta(\omega)|^2\mathrm{e}^{-2kz}\mathrm{d}\omega = \frac{\chi A_1^{\text{тв}}}{T_0^2}\int\limits_0^{+\infty} F(\kappa)\mathrm{e}^{-\kappa z}\mathrm{d}\kappa.$$

где $F(\kappa) \equiv \kappa^3|\theta(\kappa)|^2$, $\kappa \equiv 2k$.

Перекрестные вклады $\propto \theta(\omega)\theta(-\omega')$ с различными частотами $\omega \neq \omega'$ зануляются после усреднения. Интеграл в последнем выражении имеет форму преобразования Лапласа.[7] Если $A_1^{\text{тв}} > 0$, то имеются лишь зоны роста твердой фазы, т. к.

$$\frac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t} \propto \int\limits_0^{+\infty} F(\kappa)\mathrm{e}^{-\kappa z}\mathrm{d}\kappa$$

при $F(\kappa) \geqslant 0$, структура которых определяется законом (1.25), а Фурье образ температурных колебаний поверхности соответственно

$$\theta(\omega) = \omega^{-3/4}\sqrt{F(\omega)}.$$

Если $A_1^{\text{тв}} < 0$, то могут быть созданы зоны растворения включений, т. е. при $\dfrac{\partial\langle X_b\rangle}{\partial t} < 0$. Следовательно, необходимую структуру зон роста / растворения твердых (а также газовых) включений можно получить с помощью определенного закона колебаний температуры поверхности массива. Предположительно, это утверждение обобщается на пространственно-неоднородные температурные колебания поверхности, что позволяет производить трехмерные структуры слаборастворимых веществ в пористой матрице.

[7] Представление функции $f(z)$, определенной для аргумента $z \geqslant 0$, в форме преобразования Лапласа имеет вид $f(z) = \int\limits_0^{+\infty} F(\kappa)\mathrm{e}^{-\kappa z}\mathrm{d}\kappa$, где вещественная положительная функция $F(\kappa)$ — обратное преобразование Лапласа для функции $f(z)$ [101].

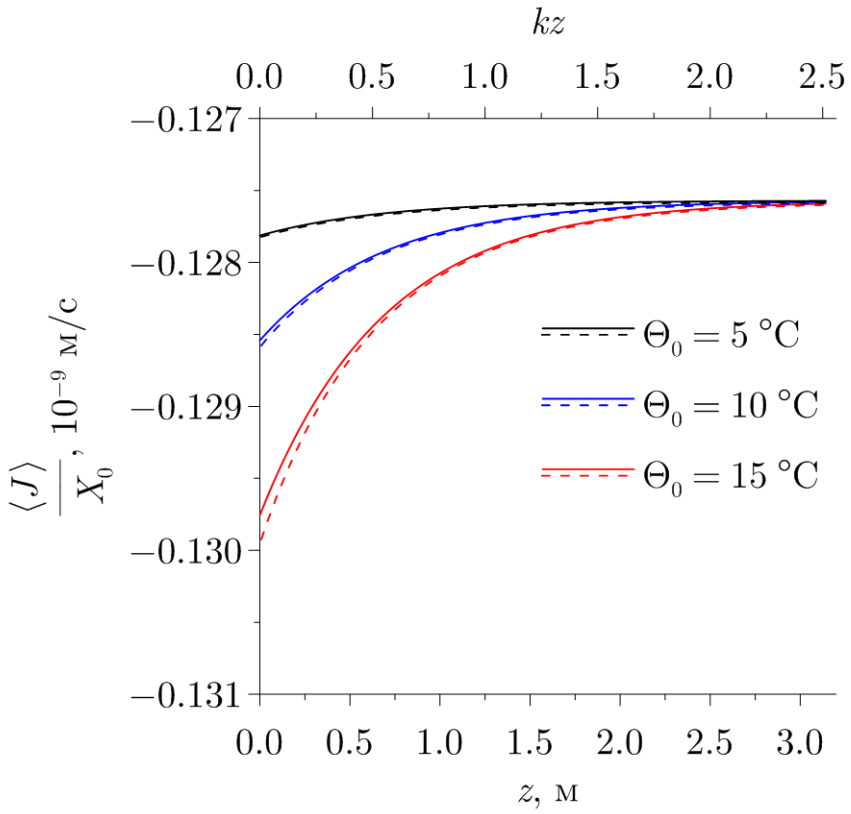

Рис. 1.5. Среднегодовой диффузионный поток метана при $T_0 = 15°$C. Система с преобладанием молекулярной диффузии. Поле давления гидростатическое

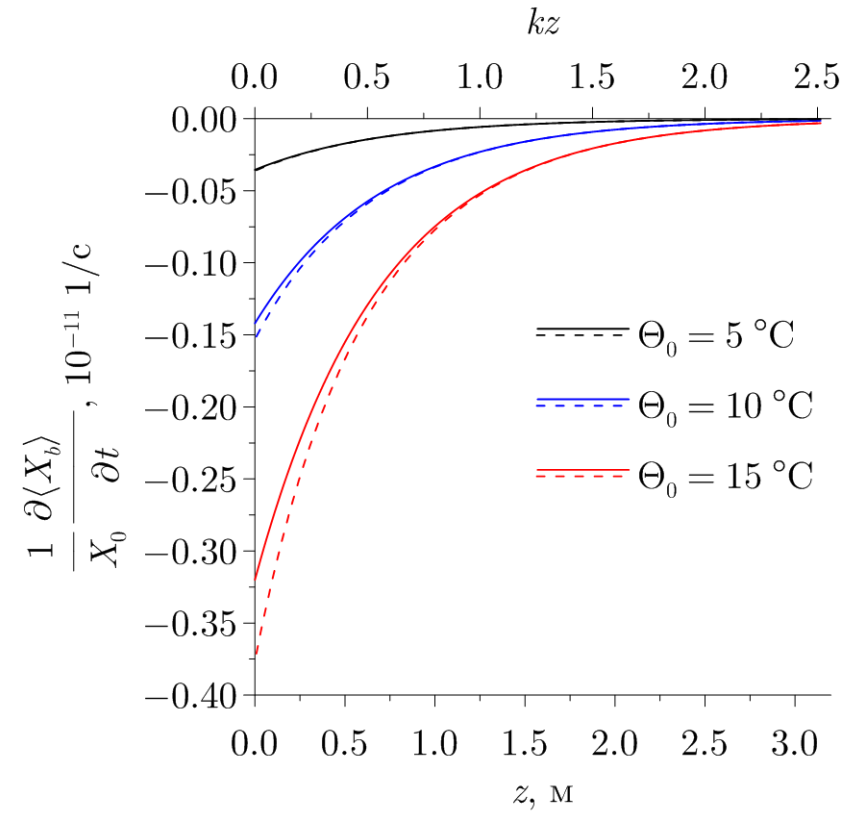

Рис. 1.6. Скорость роста пузырьковой фазы метана при $T_0 = 15°$C. Система с преобладанием молекулярной диффузии. Поле давления гидростатическое

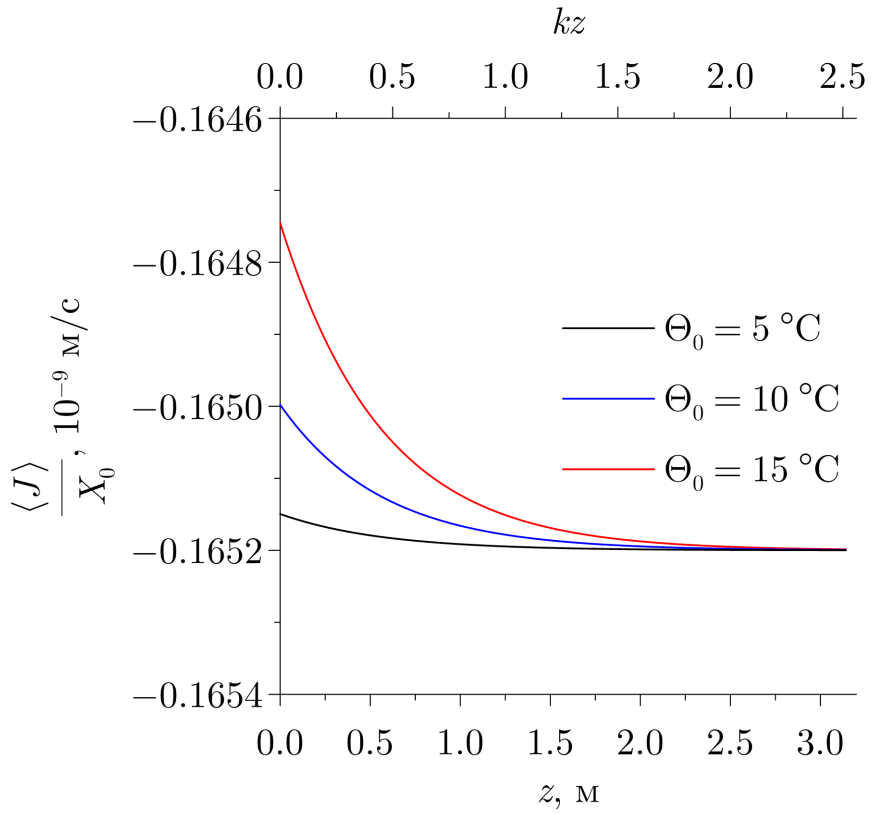

Рис. 1.7. Среднегодовой диффузионный поток метана при $T_0 = 25°$C. Система с преобладанием молекулярной диффузии. Поле давления гидростатическое

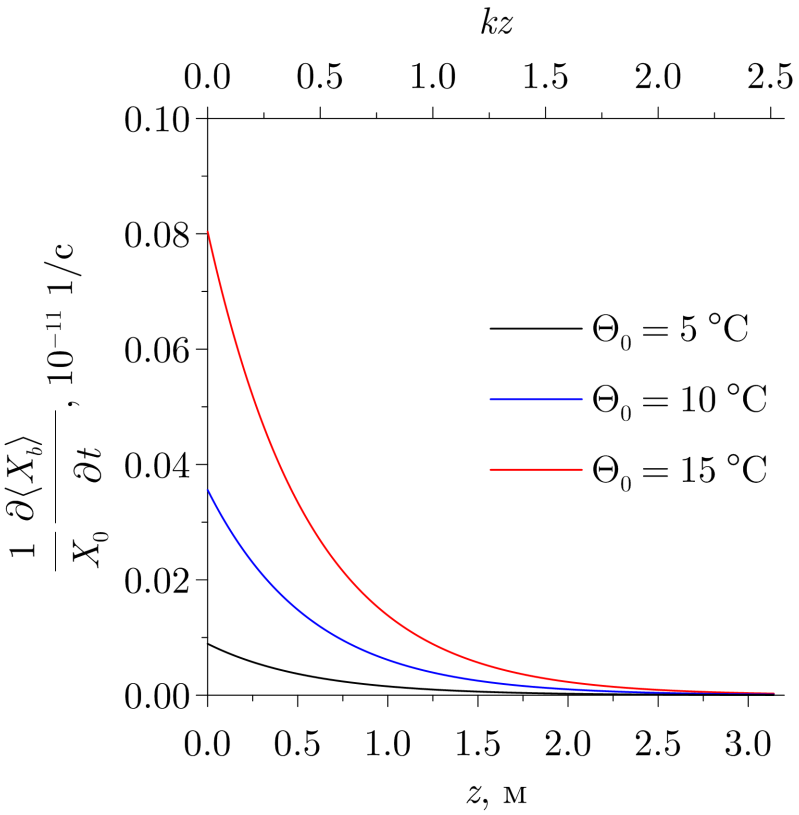

Рис. 1.8. Скорость роста пузырьковой фазы метана при $T_0 = 25°$C. Система с преобладанием молекулярной диффузии. Поле давления гидростатическое

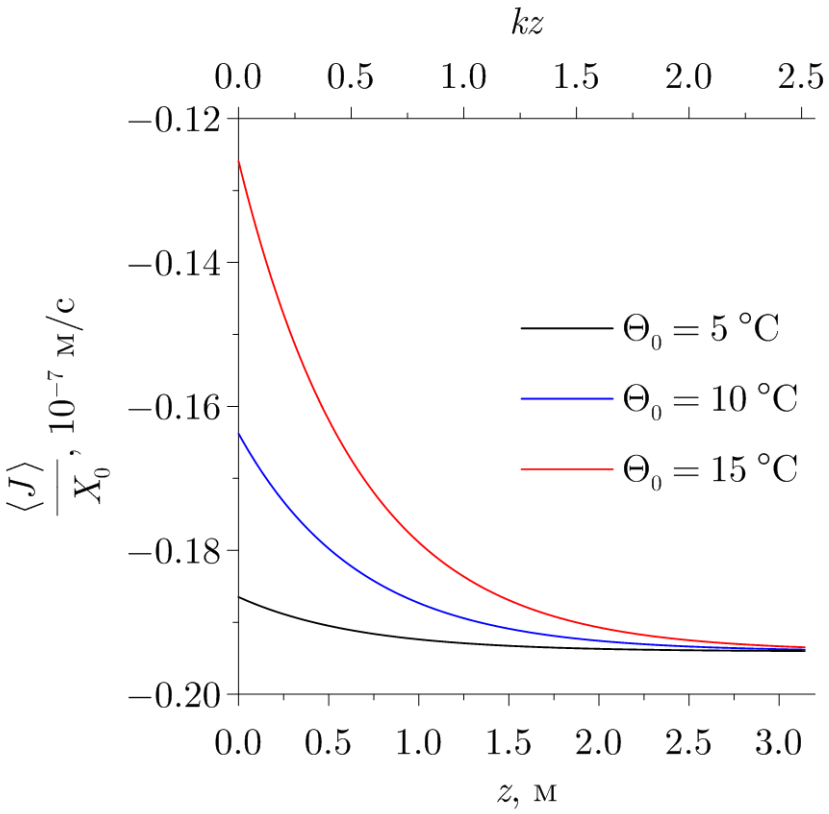

Рис. 1.9. Среднегодовой диффузионный поток метана при $T_0 = 15$°C. Система с гидродинамической дисперсией. Поле давления гидростатическое

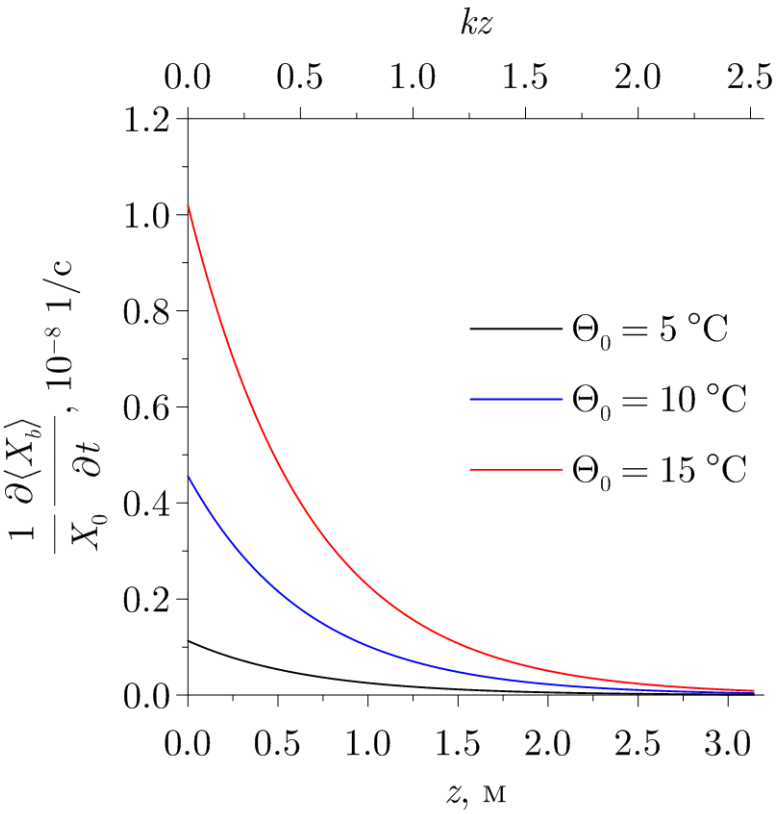

Рис. 1.10. Скорость роста пузырьковой фазы метана при $T_0 = 15$°C. Система с гидродинамической дисперсией. Поле давления гидростатическое

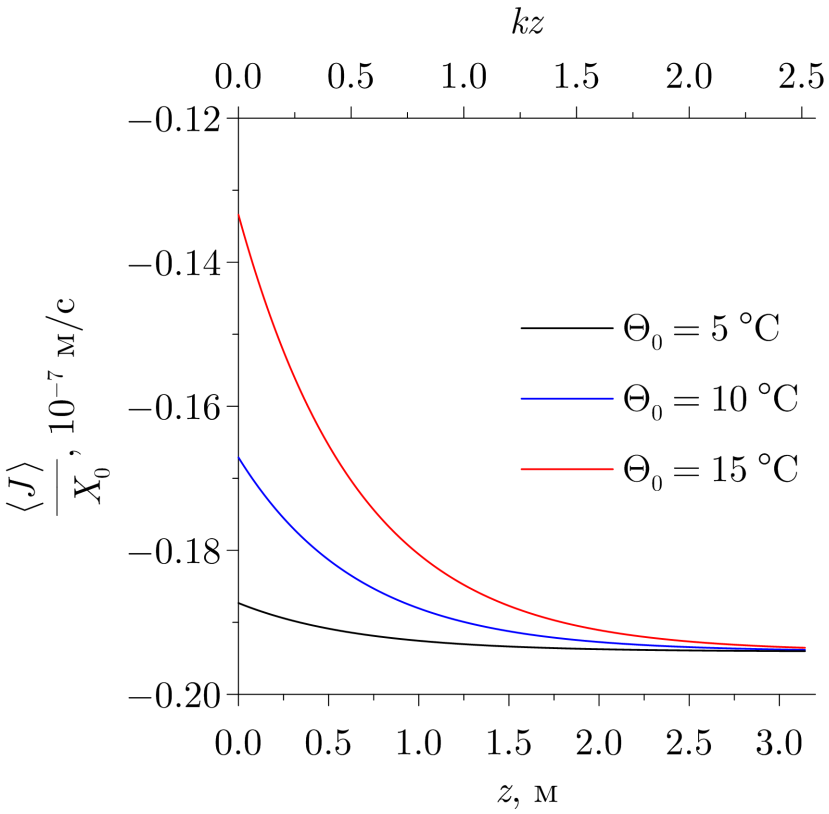

Рис. 1.11. Среднегодовой диффузионный поток метана при $T_0 = 25$°C. Система с гидродинамической дисперсией. Поле давления гидростатическое

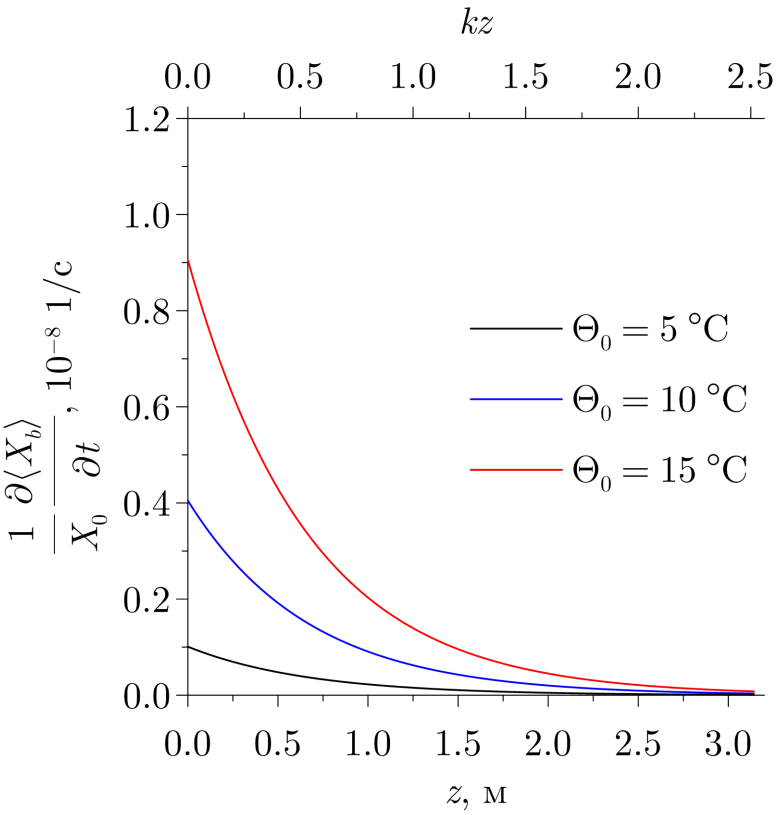

Рис. 1.12. Скорость роста пузырьковой фазы метана при $T_0 = 25$°C. Система с гидродинамической дисперсией. Поле давления гидростатическое

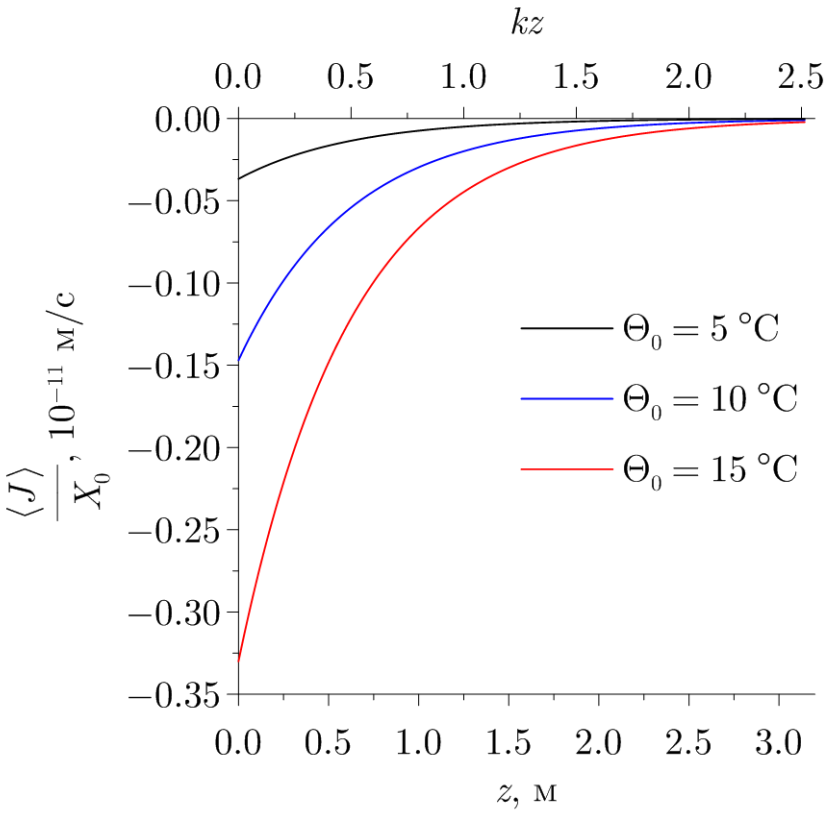

Рис. 1.13. Среднегодовой диффузионный поток метана при $T_0 = 15$°C. Система с преобладанием молекулярной диффузии. Постоянное давление

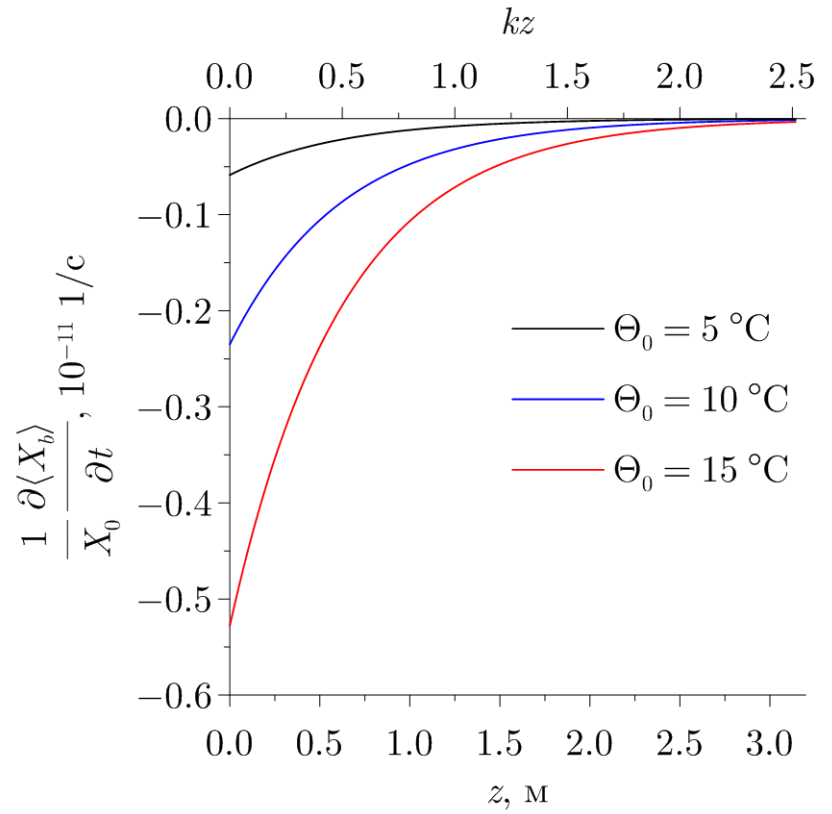

Рис. 1.14. Скорость роста пузырьковой фазы метана при $T_0 = 15$°C. Система с преобладанием молекулярной диффузии. Постоянное давление

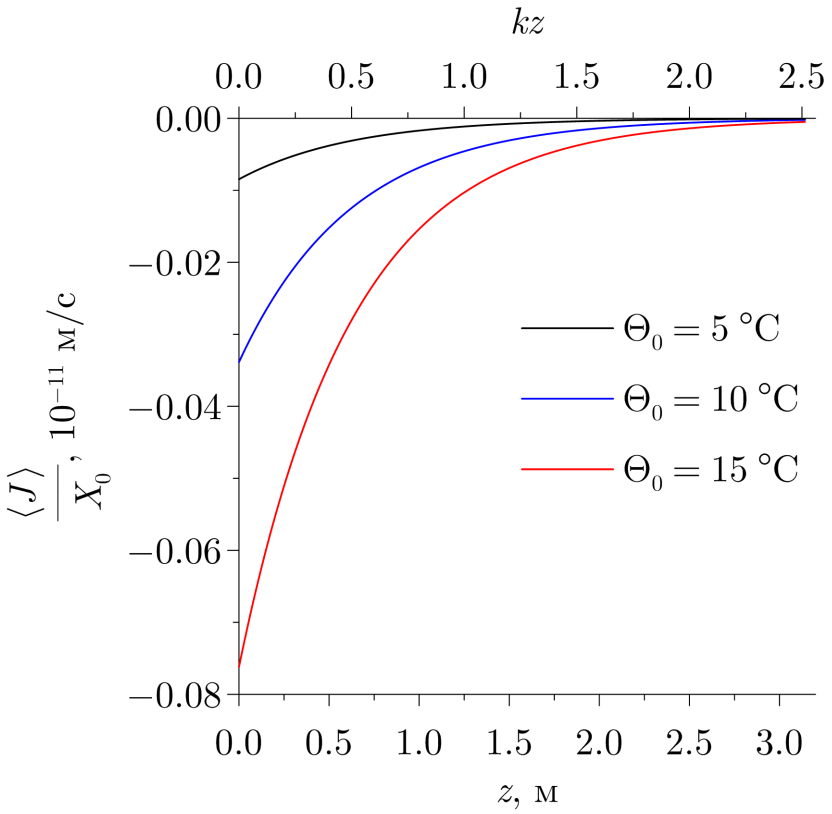

Рис. 1.15. Среднегодовой диффузионный поток метана при $T_0 = 25°$C. Система с преобладанием молекулярной диффузии. Постоянное давление

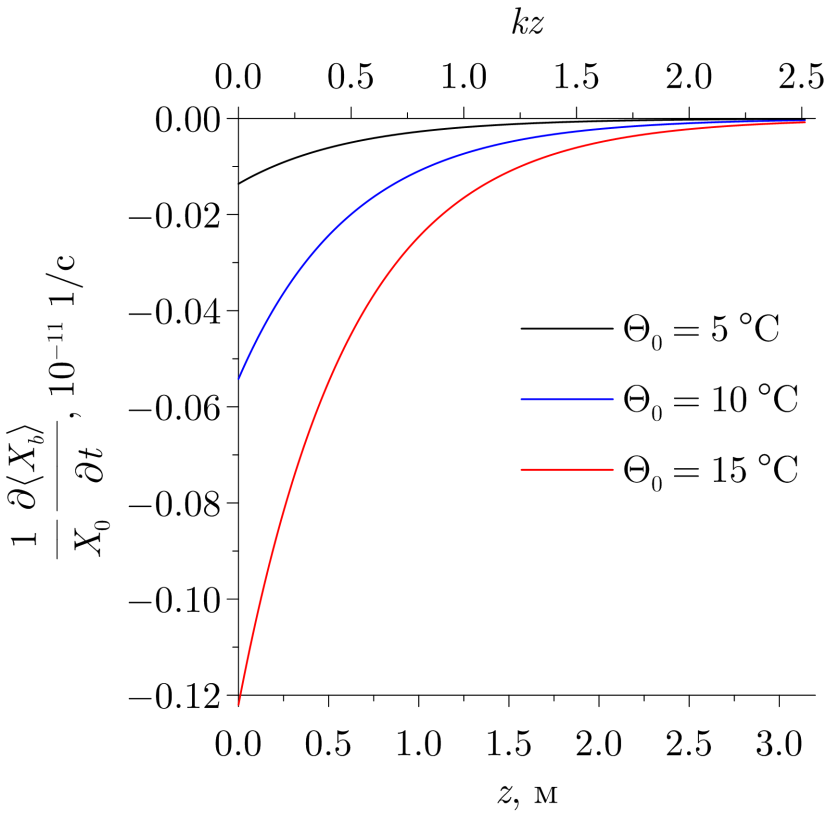

Рис. 1.16. Скорость роста пузырьковой фазы метана при $T_0 = 25°$C. Система с преобладанием молекулярной диффузии. Постоянное давление

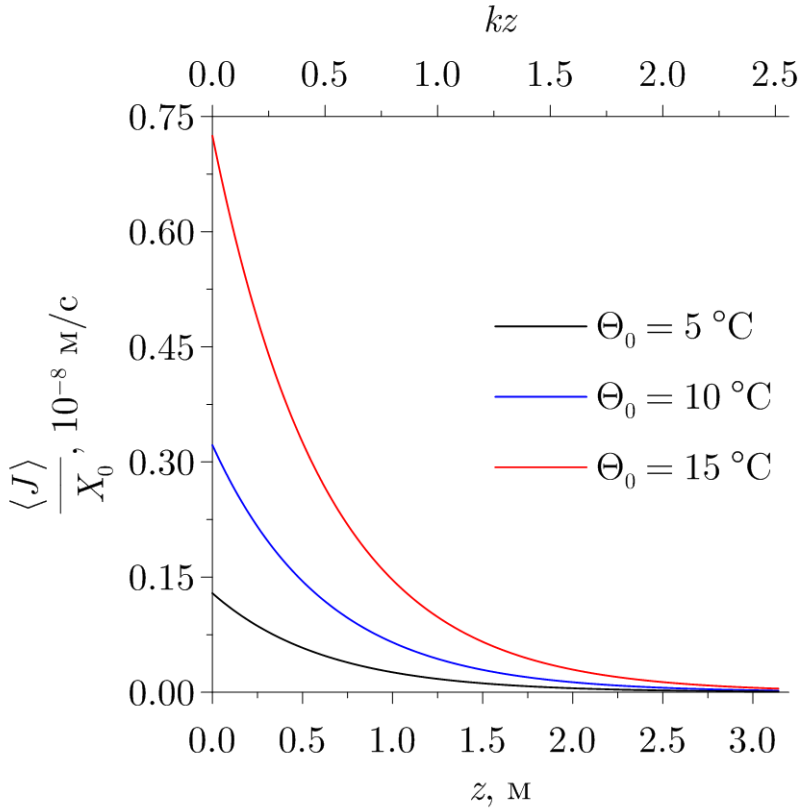

Рис. 1.17. Среднегодовой диффузионный поток метана при $T_0 = 15$°C. Система с гидродинамической дисперсией. Постоянное давление

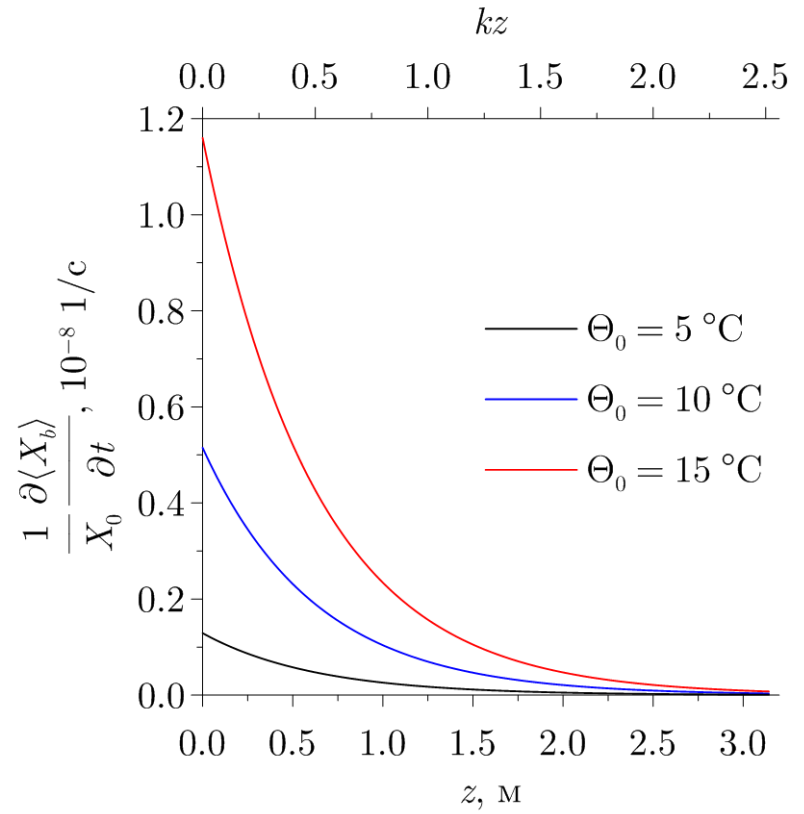

Рис. 1.18. Скорость роста пузырьковой фазы метана при $T_0 = 15$°C. Система с гидродинамической дисперсией. Постоянное давление

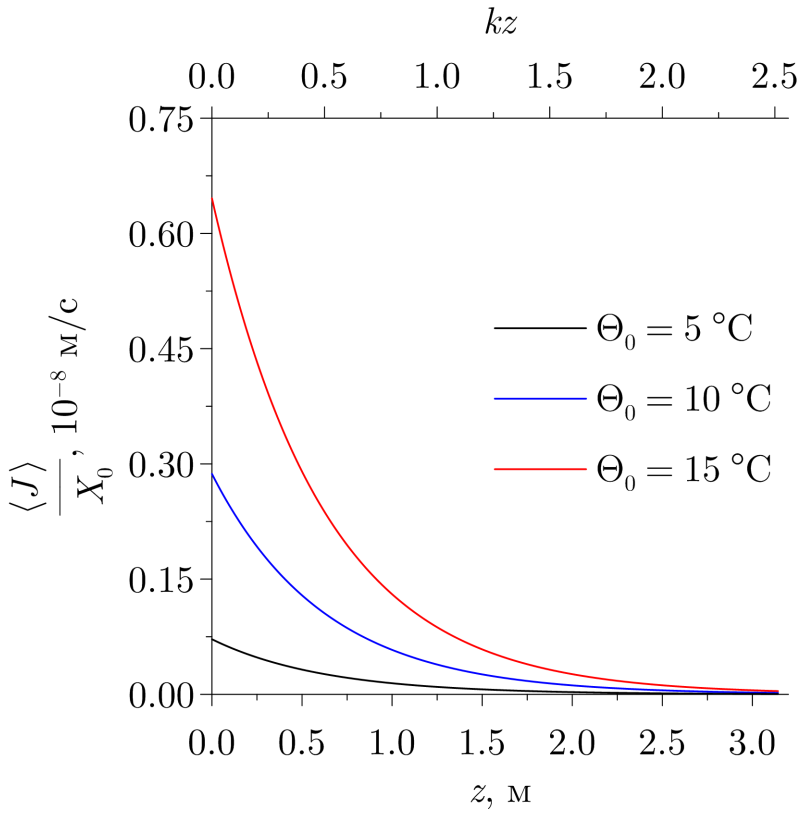

Рис. 1.19. Среднегодовой диффузионный поток метана при $T_0 = 25$°C. Система с гидродинамической дисперсией. Постоянное давление

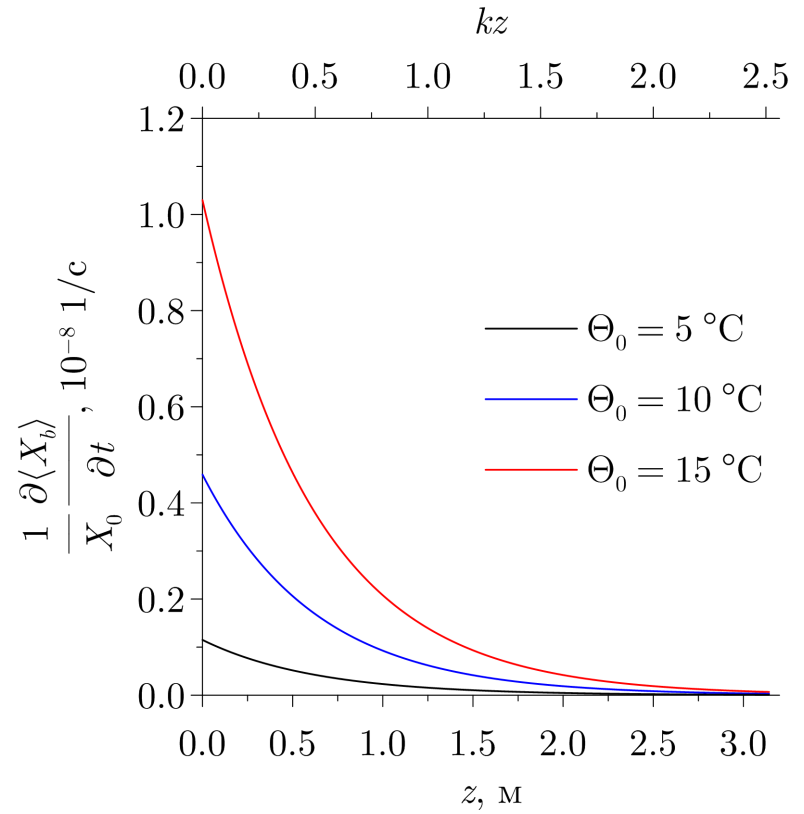

Рис. 1.20. Скорость роста пузырьковой фазы метана при $T_0 = 25$°C. Система с гидродинамической дисперсией. Постоянное давление

1.4. Раствор с областями, недонасыщенными газом

Рассмотрим аналогичные процессы диффузионного транспорта газа в пористой среде при наличии в массиве областей раствора, недонасыщенных данным газом. Источником газа теперь является атмосфера в однокомпонентном приближении — в качестве газа, образующего атмосферу, рассматриваем азот (преобладающий газ в составе воздуха).

В данном случае не удается получиться аналитические выражения для диффузионных потоков — они становятся нестационарными. Для исследования такой системы необходимо прямое численное моделирование эволюции концентрации газа в массиве.

1.4.1. Численный расчет

Эволюцию концентрации X_s растворенного азота в воде, заполняющей массив, и долю азота X_b, находящегося в пузырьковой фазе, определим из следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial X_s}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z} - \frac{\partial X_b}{\partial t},\\
&\frac{\partial X_b}{\partial t} = \frac{F}{t_s},\\
&t = 0 : X_b = 0, X_s = X_0,\\
&z = 0 : X_s = X,\\
&z \to \infty : J = 0, X_b = 0.
\end{aligned} \tag{1.26}$$

Здесь диффузионный поток **J** определяется формулой (1.5), а его дивергенция (в одномерной постановке задачи)

$$\frac{\partial J}{\partial z} = -\frac{\partial D}{\partial z}\frac{\partial X_s}{\partial z} - D\frac{\partial^2 X_s}{\partial z^2} - \alpha\left\{\frac{\partial T}{\partial z}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{DX_s}{T}\right) + \frac{DX_s}{T}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right\},$$

а поля температуры $T(t,z)$ и коэффициента молекулярной диффузии $D_{\text{мол}}(t,z)$ определяются, соответственно, выражениями (1.1) и (1.6). Таким образом, пер-

вое уравнение в (1.26) представляет собой одномерное уравнение диффузии с учетом законом сохранения массы газа.

Заметим, что при $z \to \infty$ необходимо поставить два граничных условия, а при $z = 0$ вследствие специфики системы достаточно одного граничного условия. Действительно, на поверхности пористого массива для всего рассматриваемого диапазона температур $T \in [T_0 - \Theta_0, T_0 + \Theta_0]$ будем считать атмосферное давление P_0 достаточным, чтобы поверхностный слой раствора оставался всегда насыщенным, т. е. концентрация растворенного газа была равна его растворимости при данной температуре — $X_s = X$. Поэтому значение X_b в точке $z = 0$ не влияет на динамику системы, и условие для этой точки является излишним.

Функция F во втором уравнении в системе (1.26) описывает переход газа в пузырьковую фазу из пересыщенного раствора и обратный процесс в случае наличия газовой фазы и недонасыщенного раствора. Если величина дискретизации времени h_t при численном решении уравнения превышает характерное время растворения газа t_s (даже для твердых веществ t_s составляет несколько часов [102]), то процесс растворения представляется «мгновенным», и функцию F определяется следующим образом

$$F = \begin{cases} X_s - X, & \text{если } X_b > 0, \\ X_s - X, & \text{если } X_b = 0, X_s > X, \\ 0, & \text{если } X_b = 0, X_s \leqslant X. \end{cases} \tag{1.27}$$

Как видно из (1.27) при наличии пузырьковой фазы возможен как ее рост (при превышении концентрации растворенного газа над растворимостью $X_s > X$), так и уменьшение (в обратном случае, $X_s < X$). Если пузырьковой фазы нет, то она может лишь образоваться из пересыщенного газом раствора.

Процесс растворения сопровождается выделением или поглощением тепла. Количество тепла, поглощающееся при растворении газа в одном моле растворителя, согласно [52], вычисляется по формуле

$$Q = k_{\mathrm{B}} N_{\mathrm{A}} X T^2 \frac{\partial \ln X}{\partial T},$$

где N_A — число Авогадро. Вычислив логарифмическую производную растворимости $X(T,P)$ (1.3), получим тепловой эффект растворения:

$$Q = -k_\mathrm{B} N_\mathrm{A} X (q + T).$$

Следовательно, относительное изменение температуры моля растворителя вследствие растворения газа до насыщения определяется выражением

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{Q}{CT} = -\frac{k_\mathrm{B} N_\mathrm{A} X}{C} \left(1 + \frac{q}{T}\right). \tag{1.28}$$

Здесь C — молярная теплоемкость растворителя. Для оценки влияния теплового эффекта растворения, рассмотрим растворение азота в воде. Значение $\Delta T/T$ растет с увеличением давления. Для природных систем примем максимальное значение давления примем $P/P_0 = 2$ — на таких глубинах температурная волна практически не проникает в массив, поэтому температура принимает среднее значение $T = T_0$, отсюда $X = 2X_0$. Подставляя необходимые табличные значения в (1.28), для $T_0 = 15°\mathrm{C}$ получим

$$\max\left\{\frac{\Delta T}{T}\right\} \sim 10^{-5},$$

поэтому в дальнейшем тепловым эффектом растворения мы пренебрегаем.

В начальный момент времени ($t = 0$ соответствует середине лета годового цикла) считаем концентрацию газа в массиве соответствующей стационарному нахождению системы при средней температуре T_0: пузырьковая фаза отсутствует $X_b = 0$, а концентрация растворенного газа равна постоянному значению растворимости $X_s = X_0$.

При удалении от поверхности вглубь массива температурная волна затухает, а поток растворенного газа стремится к определенному значению. В случае рассмотрения всюду насыщенного газом раствора предельное значение потока определялось линейным ростом растворимости с глубиной и было отлично от нуля — (1.15). В текущей постановке задачи, раствор может быть насыщенным лишь до определенной глубины. Поэтому предельное значение потока $\lim\limits_{z\to\infty} J = 0$.

Система уравнений (1.26) решалась численно, методом сеток с классической явной схемой [103]. Нижняя граница выбиралась на глубине $H \approx 2.5/k$; увеличение расчетной границы не приводило к изменениям результатов. Использовался второй порядок аппроксимации по z и первый по t.

Размер расчетной области по пространственной координате $N_j = \left[\dfrac{H}{h_z}\right]$, где h_z — сеточный шаг, выбирался из соображений детализации получаемых профилей концентраций. В соответствии с этим, определялось количество узлов по времени $N_i = \left[\dfrac{2\pi}{\omega h_t}\right]$, обеспечивающее устойчивость численной схемы. Для доказательства сходимости решения проводились численные расчеты с различными размерами сеток, результаты которых представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3. Значение средней величины аккумулированного азота $\dfrac{1}{H}\displaystyle\int_0^H \left(\frac{X_s + X_b}{X_0} - 1\right) \mathrm{d}z$ при $T_0 = 15^\circ$ C в зависимости от параметров расчетной сетки

N_j	N_i	$\Theta_0 = 5°\mathrm{C}$	$\Theta_0 = 10°\mathrm{C}$	$\Theta_0 = 15°\mathrm{C}$
50	100	$2.539 \cdot 10^{-3}$	$0.8262 \cdot 10^{-2}$	$1.581 \cdot 10^{-2}$
100	400	$2.557 \cdot 10^{-3}$	$0.8300 \cdot 10^{-2}$	$1.590 \cdot 10^{-2}$
200	2 000	$2.563 \cdot 10^{-3}$	$0.8313 \cdot 10^{-2}$	$1.593 \cdot 10^{-2}$
400	10 000	$2.565 \cdot 10^{-3}$	$0.8317 \cdot 10^{-2}$	$1.594 \cdot 10^{-2}$

Введем среднеквадратичное изменение профилей концентраций X_s, X_b за годовой период:

$$\Delta_{s,b} = \sqrt{\frac{\displaystyle\sum_{j=0}^{N_j} \left(X_{s,b_i^j} - X_{s,b_{i+N_i}^j}\right)^2}{N_j}}.$$

Для определенности будем следить за временной точкой $t = \dfrac{2\pi}{\omega} n$, $n = 0, 1, 2, \ldots$. На рис. 1.23 приведена зависимость $\ln \Delta_{s,b}$ от расчетного временного интервала, откуда следует, что после $N \approx 1200$ годовых циклов (для максимальной амплитуды температуры $\Theta_0 = 15°\mathrm{C}$ при $T_0 = 15°\mathrm{C}$) изменения профилей концентраций X_s, X_b по порядку сравнимы с машинной точностью ε. Таким об-

разом, после определенного числа годовых циклов эволюция величин X_s, X_b принимает установившийся характер. Рассмотрим подробнее этот режим.

На рис. 1.26, 1.28 приведены стационарные профили относительных концентраций растворенного азота и азота в пузырьковой фазе от размерной и безразмерной глубины при различных амплитудах годовой волны температуры и среднем значении $T_0 = 15°\mathrm{C}$.

Колебания профиля растворимости (см. рис. 1.22) приводят к образованию практически постоянного во времени профиля суммарной молярной концентрации азота — рис. 1.29. Максимальное значение этой концентрации достигается в момент максимального значения растворимости (середина зимы) на поверхности массива, где пузырьковая фаза (рис. 1.25) существует почти весь год, за исключением непродолжительного «самого холодного» интервала времени. Кроме того, суммарная молярная доля азота монотонно убывает с глубиной, наряду с уменьшением интервалов времени, когда присутствует пузырьковая фаза. Ниже уровня, где никогда не появляется пузырьковая фаза, суммарная молярная концентрация азота лишь незначительно изменяется в течение года, и неоднородность профиля концентрации быстро убывает с глубиной. Асимптотическое значение $\lim\limits_{z\to\infty} X_s$ близко значению растворимости газа при средней годовой температуре на поверхности массива. Эту особенность режима демонстрирует рис. 1.27.

Постоянство профиля суммарной молярной концентрации в течение года объясняется тем фактом, что коэффициент молекулярной диффузии D на 2–3 порядка меньше коэффициента температуропроводности χ, а это в свою очередь приводит к медленному диффузионному перераспределению массы на фоне быстрого колебания температуры (и, следовательно, растворимости). Такое ярко выраженное разделение временных масштабов дает возможность разработать аналитическую теорию процесса, что позволяет выяснить механизмы формирования пузырькового горизонта. К тому же в контексте этой теории возможно более глубокое понимание результатов численного моделирования.

Таким образом, годовая температурная волна, проникающая в почву, существенно изменяет профиль растворимости атмосферных газов. Низкие температуры позволяют насытить приповерхностные слои вод газом, а повышение температуры приводит к переходу избыточной части газа из раствора в газовую фазу, формированию пузырьков. Тепловая волна может не только насыщать воду азотом (а также кислородом), но и приводить к «накачке» этих газов в пузырьковые слои (рис. 1.26). Второй обнаруженный эффект — это понижение количества растворенного азота на глубине массива, или, другими словами, «вентиляция» массива (рис. 1.24), причем величина отклонения от значения при среднегодовой температуре оказывается квадратичной по амплитуде температурных колебаний.

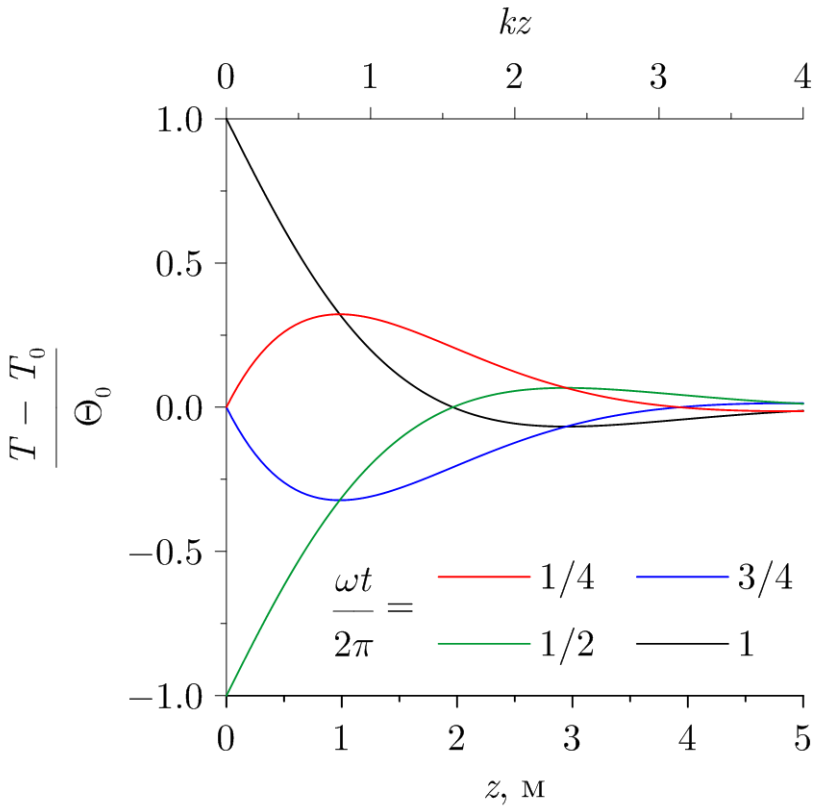

Рис. 1.21. Относительное изменение температуры массива в различные моменты времени

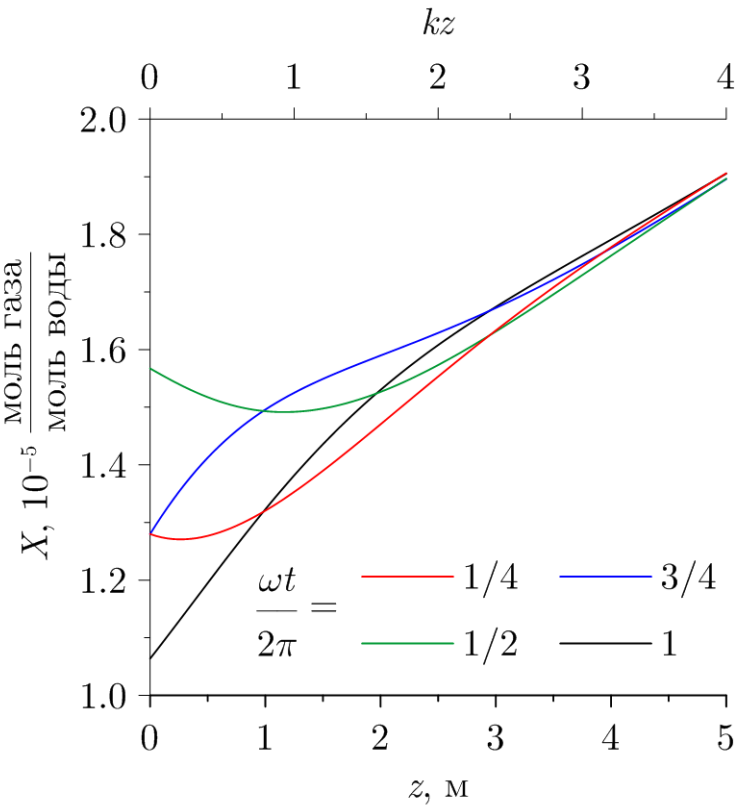

Рис. 1.22. Профили растворимости азота в воде в различные моменты времени ($T_0 = 15°\text{C}$, $\Theta_0 = 15°\text{C}$)

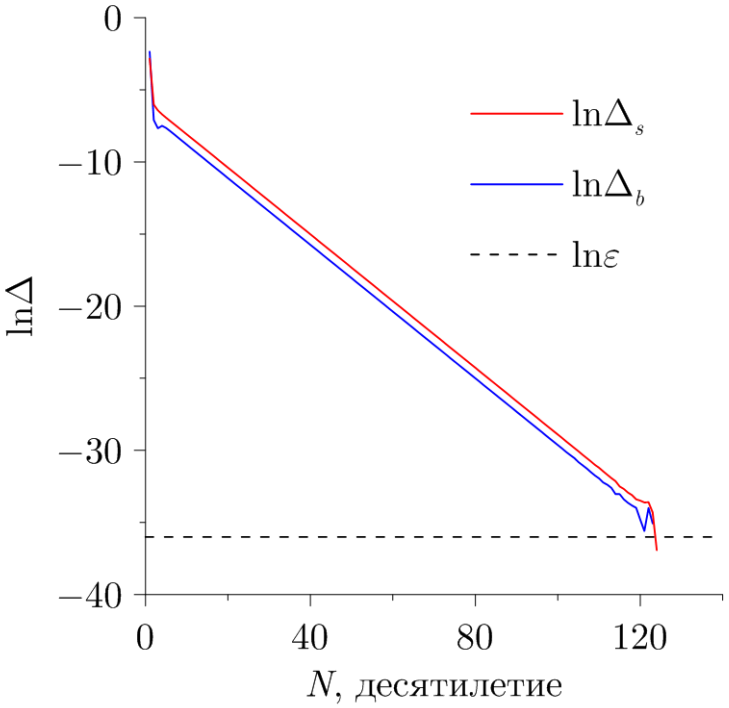

Рис. 1.23. Среднеквадратичное изменение профилей концентраций азота за годовой период ($T_0 = 15°\mathrm{C}$, $\Theta_0 = 15°\mathrm{C}$)

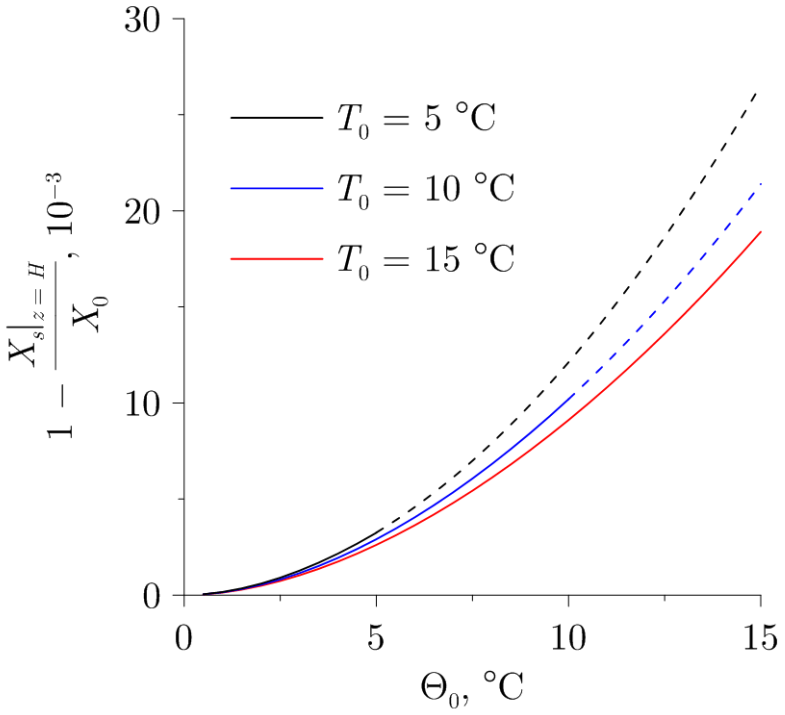

Рис. 1.24. Величина «вентиляционного» эффекта для азота (случай гидростатического давления)

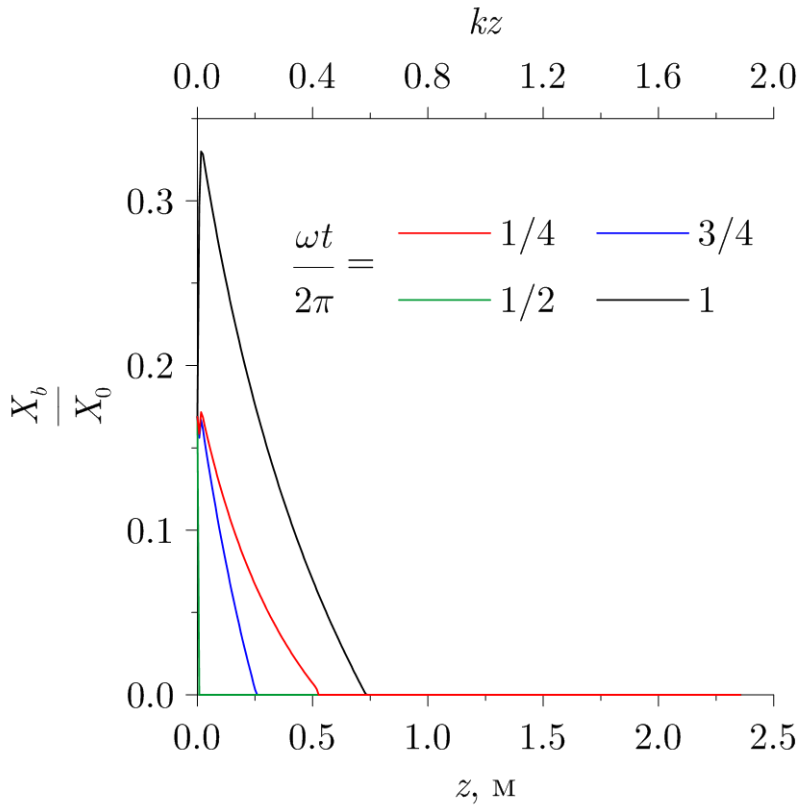

Рис. 1.25. Молярная доля азота, находящегося в пузырьковой фазе, в различные моменты времени при установившемся режиме ($T_0 = 15°\text{C}$, $\Theta_0 = 15°\text{C}$)

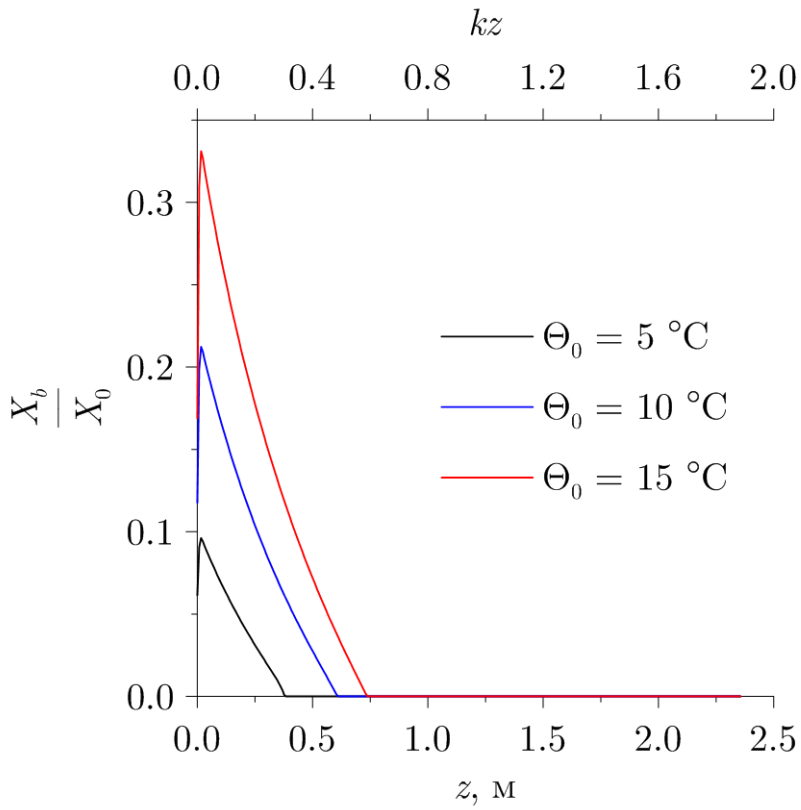

Рис. 1.26. Молярная доля азота, находящегося в пузырьковой фазе ($t = 0$, $T_0 = 15°\text{C}$)

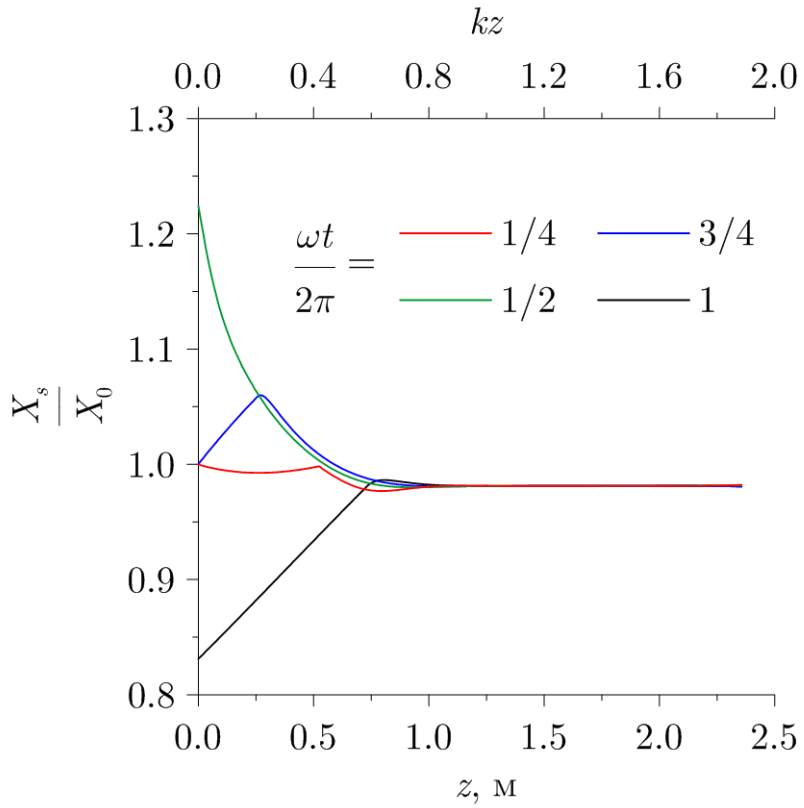

Рис. 1.27. Молярная доля растворенного азота в различные моменты времени при установившемся режиме ($T_0 = 15°\text{C}$, $\Theta_0 = 15°\text{C}$)

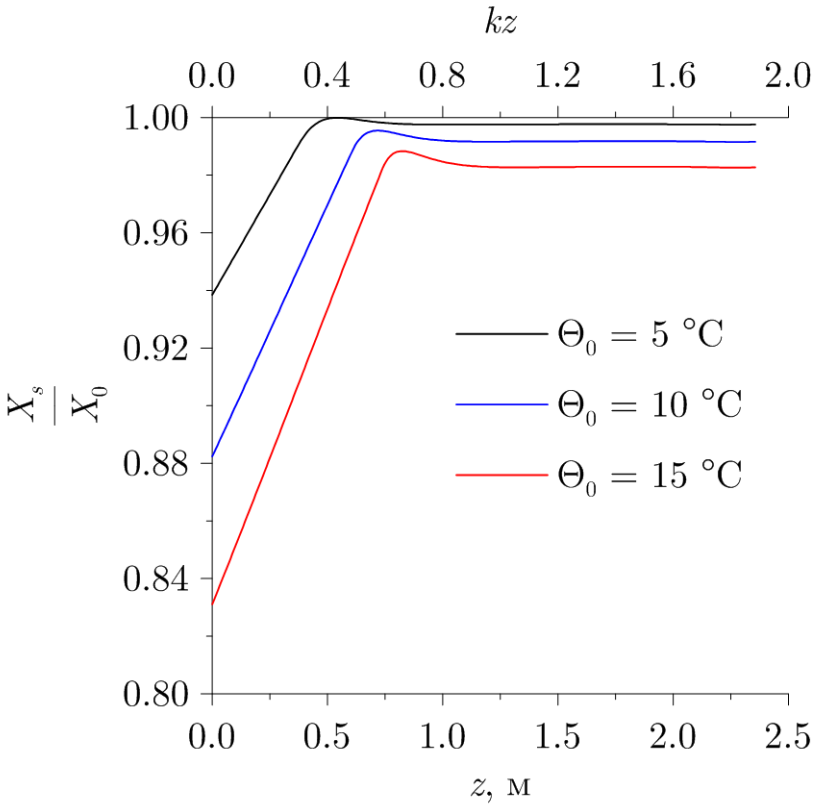

Рис. 1.28. Молярная доля растворенного азота ($t = 0$, $T_0 = 15°\text{C}$)

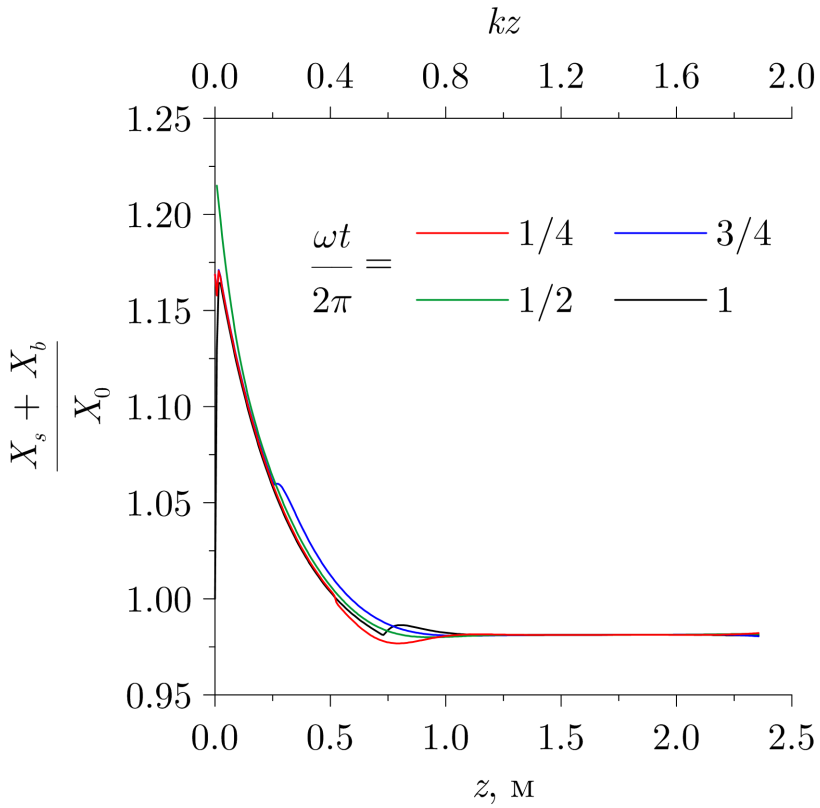

Рис. 1.29. Суммарная молярная доля азота в различные моменты времени при установившемся режиме ($T_0 = 15°\text{C}$, $\Theta_0 = 15°\text{C}$)

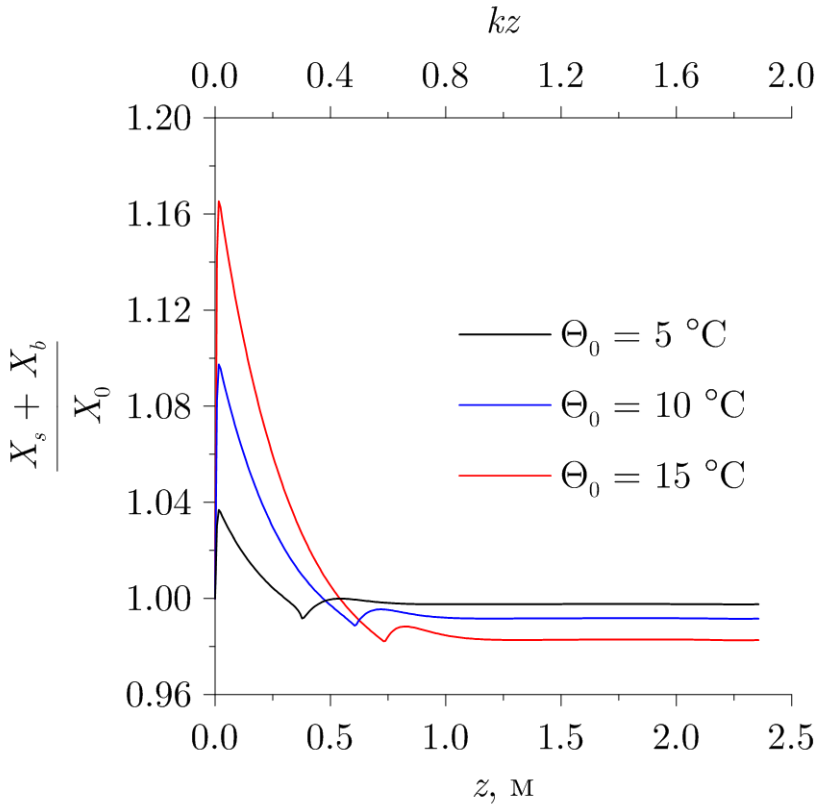

Рис. 1.30. Суммарная молярная доля азота ($t = 0$, $T_0 = 15°\text{C}$)

1.4.2. Аналитическое описание

Получим качественное аналитическое описание исследуемого процесса. Основное допущение для построения теории состоит в том, что профиль суммарной молярной доли газа «заморожен» в течение одного годового цикла, и среднегодовой диффузионный поток обеспечивает медленный диффузионный перенос растворенного вещества.

Разложим растворимость газа (1.3) в ряд Тейлора около средней температуры T_0:

$$\begin{aligned}\frac{X}{X_0} =& \frac{T_0 P}{T P_0} \exp\left[q\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right] \approx \left(1+\frac{\rho g z}{P_0}\right)\times \\ &\times\left(1+\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{T_0}{T}\exp\left[q\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]\right)\Big|_{T=T_0}(T-T_0)\right) = \\ &= (1+bz)(1-a\mathrm{e}^{-kz}\cos\varphi),\end{aligned}$$

где $b \equiv \dfrac{\rho g}{P_0} \approx 0.1\,\text{м}^{-1}$ (для воды), $a \equiv \dfrac{q+T_0}{T_0}\cdot\dfrac{\Theta_0}{T_0}$, $\varphi \equiv \omega t - kz$. Как отмечалось выше, мы рассматриваем относительные амплитуды температурных колебаний, не превышающие $5\,\%$, поэтому введенная величина a оказывается малым параметром.

В приповерхностной области, где возможна пузырьковая фаза, разобьем годовой цикл на два временных периода: $-t_0 \leqslant t < t_0$ — «теплый», во время которого растворимость газа мала, поэтому его концентрация в растворе равна растворимости $X_s = X$, а избыточная растворенная масса образует пузырьковый горизонт $X_b \neq 0$; $t_0 \leqslant t < (2\pi/\omega - t_0)$ — «холодный», во время которого растворимость достигает значений, позволяющих всей массе газа находиться в растворе, поэтому $X_b = 0$, а концентрацию газа в растворе считаем равной $X_s = X(t_0)$. В более глубокой части массива, вследствие того, что растворимость линейно растет с давлением, реализуется только второй тип временной области, т. е. $X_b = 0$ при $0 \leqslant t < 2\pi/\omega$ ($t_0 = 0$).

В установившемся состоянии среднегодовая масса газа, запасенного в си-

стеме неизменна (см. рис. 1.29), поэтому средний диффузионный поток газа отсутствует. Тогда для приповерхностной области массива, где $t_0 \neq 0$, имеем:

$$\langle J \rangle = -\left\langle D\frac{\partial X_s}{\partial z}\right\rangle = -\frac{1}{2\pi}\left(\int\limits_{-\varphi_0}^{\varphi_0} D\frac{\partial X_s}{\partial z}\mathrm{d}\varphi + \int\limits_{\varphi_0}^{2\pi-\varphi_0} D\frac{\partial X_s}{\partial z}\mathrm{d}\varphi\right) = 0,$$

где $\varphi_0 \equiv \omega t_0 - kz$. Явление термодиффузии здесь не рассматривается.

Таким образом мы приходим к уравнению:

$$\int\limits_{-\varphi_0}^{\varphi_0} D\frac{\partial X}{\partial z}\mathrm{d}\varphi + \int\limits_{\varphi_0}^{2\pi-\varphi_0} D\frac{\partial X(\varphi_0)}{\partial z}\mathrm{d}\varphi = 0. \tag{1.29}$$

Разложение коэффициента молекулярной диффузии до первого порядка малости по a имеет вид:

$$D = D_0(1 + ac\cos\varphi), \tag{1.30}$$

где $c \equiv \dfrac{D_1}{D_0}\cdot\dfrac{T_0}{q+T_0}$. Производные от растворимости, входящие в подынтегральные выражения (1.29) —

$$\begin{aligned}
\frac{\partial X}{\partial z} &= bX_0\left\{1 + a\left(\frac{\sqrt{2}k}{b}\cos\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right) - \cos\varphi\right)\right\},\\
\frac{\partial X(\varphi_0)}{\partial z} &= bX_0\left\{1 + a\left(\cos\varphi_0\left(\frac{k}{b} - 1\right) + \frac{\sin\varphi_0}{b}\cdot\frac{\mathrm{d}\varphi_0}{\mathrm{d}z}\right)\right\},
\end{aligned} \tag{1.31}$$

Интегрирование (1.29) с учетом (1.30)–(1.31) дает

$$\begin{aligned}
&\int\limits_{-\varphi_0}^{\varphi_0} D\frac{\partial X}{\partial z}\mathrm{d}\varphi = 2bX_0D_0\left\{\varphi_0 + a\sin\varphi_0\left(\frac{k}{b} + c - 1\right)\right\},\\
&\int\limits_{\varphi_0}^{2\pi-\varphi_0} D\frac{\partial X(\varphi_0)}{\partial z}\mathrm{d}\varphi = 2bX_0D_0\left\{\pi - \varphi_0 - ac\sin\varphi_0 + a(\pi-\varphi_0)\times\right.\\
&\qquad\left.\times\left(\cos\varphi_0\left(\frac{k}{b} - 1\right) + \frac{\sin\varphi_0}{b}\cdot\frac{\mathrm{d}\varphi_0}{\mathrm{d}z}\right)\right\}.
\end{aligned}$$

Делая подстановку полученных выражений в уравнение (1.29), получим дифференциальное уравнение

$$\frac{\mathrm{d}\varphi_0}{\mathrm{d}z} = -\frac{b}{\sin\varphi_0}\left(\frac{\pi}{a(\pi-\varphi_0)} + \left(\frac{\sin\varphi_0}{\pi-\varphi_0} + \cos\varphi_0\right)\left(\frac{k}{b} - 1\right)\right),$$

которое упрощается в силу малости a —

$$\mathrm{d}z = -\frac{a}{b}\sin\varphi_0\left(1-\frac{\varphi_0}{\pi}\right)\mathrm{d}\varphi_0 \tag{1.32}$$

с граничным условием $z=0$: $\varphi_0 = \omega t_0|_{z=0}$. С другой стороны, на поверхности концентрация растворенного газа всегда равна растворимости $X_s = X$, т. е. по определению $t_0|_{z=0} = \pi/\omega$ и $z=0$: $\varphi_0 = \pi$.

Таким образом мы получаем связь между граничной фазой колебания φ_0, начиная с которой вся масса газа находится в растворе в отсутствии пузырьковой фазы, и безразмерной глубиной $\xi \equiv \dfrac{b}{a}z$ (рис. 1.31):

$$\xi = \cos\varphi_0\left(1-\frac{\varphi_0}{\pi}\right) + \frac{\sin\varphi_0}{\pi}. \tag{1.33}$$

Суммарная концентрация газа в массиве $X_s + X_b$ в установившемся режиме постоянна во времени, поэтому ее можно вычислить как концентрацию растворенного газа, когда пузырьковый горизонт отсутствует. Следовательно, превышение суммарной концентрации газа над растворимостью при средней температуре и атмосферном давлении, отнесенное к этой растворимости, будет определяться выражением

$$x \equiv \frac{X_s + X_b}{X_0} - 1 = \frac{X(\varphi_0)}{X_0} - 1 = \frac{a}{\pi}\big(\sin\varphi_0 - \varphi_0\cos\varphi_0\big). \tag{1.34}$$

Исследуем поведение функции (1.34) вблизи поверхности ($\xi = 0$) и около граничного значения — $\xi = 1$. Уравнение (1.33) не позволяет выразить зависимость $\varphi_0(\xi)$ явным образом, поэтому проведем разложение обратной функции $\xi(\varphi_0)$ в окрестности соответствующих точек: $\varphi_0 = \pi$ и $\varphi_0 = 0$.

$$\xi|_{\varphi_0\approx\pi} \approx \frac{(\pi-\varphi_0)^3}{3\pi},$$
$$\xi|_{\varphi_0\ll 1} \approx 1 - \frac{\varphi_0^2}{2}.$$

Разрешая эти равенства относительно ξ,

$$\varphi_0|_{\xi\ll 1} \approx \pi - \sqrt[3]{3\pi\xi},$$
$$\varphi_0|_{\xi\approx 1} \approx \sqrt{2(1-\xi)},$$

получим приближения профиля суммарной концентрации газа в массиве

$$x|_{\xi\ll 1} \approx a\left(1-\frac{\sqrt[3]{(3\pi\xi)^2}}{2}\right),$$
$$x|_{\xi\approx 1} \approx a\frac{2\sqrt{2(1-\xi)^3}}{3\pi}.$$

Отметим также то обстоятельство, что касательная к графику функции $x(z)$ на границе пузырькового горизонта $\xi = 1$ ($z = a/b$) горизонтальна. Действительно, согласно (1.34) и (1.32)

$$\left.\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}z}\right|_{z=a/b} = \frac{a}{\pi}\left(\varphi_0 \sin\varphi_0 \frac{\mathrm{d}\varphi_0}{\mathrm{d}z}\right)\Bigg|_{\varphi_0=0} = -\left(\frac{b\varphi_0}{\pi-\varphi_0}\right)\Bigg|_{\varphi_0=0} = 0. \qquad (1.35)$$

На рис. 1.32 черной сплошной кривой изображена теоретическая зависимость (1.34) для азота при средней температуре $T_0 = 15°\mathrm{C}$ и амплитуде $\Theta_0 = 5°\mathrm{C}$ (параметр $a = 0.064$). Для сравнения приведены результат численного расчета (сплошная синяя кривая). Штриховая синяя кривая получена смещением результата численного расчета на определенную величину так, чтобы на границе расчетной области $z = H$ значение величины x оказалось равным нулю.

Из рис. 1.32 следует, что предложенная аналитическая модель процесса не описывает «вентиляционный» эффект — уменьшение концентрации растворенного газа на глубине, т. к. не включает в себя диффузионное «размывание» профиля концентрации: X_s считается постоянным и равным $X(t_0)$ в течение периода времени отсутствия пузырьковой фазы (однако растворимость $X(t_0)$ зависит от вертикальной координаты z). Отсюда следует ограничение снизу на амплитуду температурных колебаний: граница $z = \dfrac{a}{b}$ безразмерного суммарного профиля концентрации x должна превышать характерное диффузионное расстояние: $\dfrac{a}{b} \gg \sqrt{\dfrac{2\pi}{\omega}D_0}$, иначе приближение «замороженного» профиля оказывается неверным. Ограничение же сверху на амплитуду температурных колебаний определяется малостью параметра a, по которому проводились разложения в степенные ряды. Объединяя эти условия для азота и средней температуре

$T_0 = 15°\mathrm{C}$ имеем: $4°\mathrm{C} < \Theta_0 < 7°\mathrm{C}$. Если амплитуда температурных колебаний лежит в указанном интервале мы имеем качественное согласие аналитического результата и прямого численного моделирования (см. рис. 1.32).

Подчеркнем, что наличие ограничения на минимальное значение амплитуды температурной волны, навязанного физической постановкой задачи, выносит предельный случай $\Theta_0 \to 0$ за рамки построенной приближенной теории. Однако, если выполнить численное моделирование для уменьшенного коэффициента молекулярной диффузии D_*, то это обеспечит правильность аналитического приближения и для малых значений Θ_0. На рис. 1.34 видно совпадение результатов численного моделирования и теории для $\Theta_0 = 0.5°\mathrm{C}$ и $D_* = 10^{-4}D$. Отметим, что такое уменьшение коэффициента диффузии приводит к исчезновению излома вблизи границы между пузырьковым горизонтом и зоной недонасыщенного раствора, который показан на рис. 1.30 для «нормального» значения коэффициента диффузии. Таким образом, можно сделать вывод, что этот излом связан с конечностью отношения D/χ, а профиль суммарной молярной концентрации газа не полностью «заморожен» на временных масштабах температурных колебаний. В точке разрыва градиента концентрации растворенного вещества даже малое значение коэффициента диффузии может привести к наблюдаемому искажению профиля суммарной концентрации газа.

«Ослабление» диффузии может иметь физический смысл для пористых сред, где сеть пор не связана глобально, и диффузионный перенос обязательно включает диффузию через твердый матричный скелет, разделяющей различные соединенные кластеры пор друг от друга. В этом случае эффективный коэффициент диффузии D_* будет уменьшен на несколько порядков по сравнению с коэффициентом диффузии D в жидкости, заполняющей поры.

Для более детальной верификации аналитического приближения введем безразмерную интегральную величину запасенного в массиве газа в установив-

шемся режиме:

$$X_\Sigma \equiv \frac{4b}{a^2}\int\limits_0^{a/b} x\mathrm{d}z = \frac{4}{\pi}\int\limits_0^{\pi}(\sin\varphi_0 - \varphi_0\cos\varphi_0)\sin\varphi_0\left(1-\frac{\varphi_0}{\pi}\right)\mathrm{d}\varphi_0 = 1.$$

Как видно, в рамках построенной модели она оказалась постоянная, независящая ни от средней температуры, ни от амплитуды температурных колебаний. На рис. 1.35 приведены результаты аналитики (штриховая линия) и численного расчета (сплошные линии).

Для годовой температурной волны согласно (1.1) глубина проникновения $1/k$ составляет приблизительно 1 м; на этой глубине увеличение гидростатического давления (1.2) сравнимо с атмосферным давлением, что в значительной степени влияет на растворимость газа. При более высоких частотах колебаний температуры в природе (например, суточные колебания) и технологических системах гидростатическим увеличением давления с глубиной проникновения температурной волны можно пренебречь. Рассмотрение растворов твердых тел и жидкостей качественно подобно случаю отсутствия гидростатического градиента давления, так как растворимость конденсированного вещества практически не зависит от давления (1.4). Поэтому представляет интерес обсуждение условия постоянного давления в системе: $P = P_0$.

Сперва проанализируем выражение (1.33) в предельном переходе $b \to 0$, соответствующему $P \to P_0$, а затем проведем необходимые выкладки в той же последовательности, как и для случая гидростатического давления.

Таким образом, предел

$$z = \lim_{b\to 0}\left\{\frac{a}{b}\left(\frac{\sin\varphi_0}{\pi} + \cos\varphi_0\left(1-\frac{\varphi_0}{\pi}\right)\right)\right\}$$

расходится для всех значений граничной фазы φ_0, кроме значения $\varphi_0 = \pi$. Поэтому при условии, что формула (1.33) остается справедливой и в случае постоянного давления, граничная фаза φ_0 равна π и не зависит от вертикальной координаты z. Второй вывод, который можно сделать, основываясь лишь на

предыдущих результатах, это отсутствие зоны в массиве, в которой на протяжении всего времени пузырьковая фаза не возникает, т. к. координата, определяющая границу этой зоны, стремится к бесконечности: $\lim\limits_{b\to 0}\dfrac{a}{b}\to+\infty$.

Получим связь $z(\varphi_0)$ следуя методу, изложенному выше, когда в системе существует гидростатический градиент давления. Разложение растворимости газа имеет вид

$$\frac{X}{X_0}=\frac{T_0}{T}\exp\left[q\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]=1-a\mathrm{e}^{-kz}\cos\varphi.$$

Тогда факторы, входящие в подынтегральные выражения уравнения (1.29), запишутся следующим образом:

$$\frac{\partial X}{\partial z}=\sqrt{2}akX_0\mathrm{e}^{-kz}\cos(\varphi-\pi/4),$$
$$\frac{\partial X(\varphi_0)}{\partial z}=akX_0\mathrm{e}^{-kz}\left(\cos\varphi_0+\frac{\sin\varphi_0}{k}\cdot\frac{\mathrm{d}\varphi_0}{\mathrm{d}z}\right),$$

а сами интегралы равны соответственно

$$\int\limits_{-\varphi_0}^{\varphi_0}D\frac{\partial X}{\partial z}\mathrm{d}\varphi=2akX_0D_0\mathrm{e}^{-kz}\sin\varphi_0,$$
$$\int\limits_{\varphi_0}^{2\pi-\varphi_0}D\frac{\partial X(\varphi_0)}{\partial z}\mathrm{d}\varphi=2akX_0D_0\mathrm{e}^{-kz}(\pi-\varphi_0)\times$$
$$\times\left(\cos\varphi_0+\frac{\sin\varphi_0}{k}\cdot\frac{\mathrm{d}\varphi_0}{\mathrm{d}z}\right).$$

Полученные выражения дают дифференциальное уравнение

$$-\frac{1}{k}\cdot\frac{(\pi-\varphi_0)\sin\varphi_0}{\sin\varphi_0+(\pi-\varphi_0)\cos\varphi_0}\mathrm{d}\varphi_0=\mathrm{d}z,$$

решение которого с граничным условием $z=0$: $\varphi_0=\pi$ дает

$$kz=\ln\left(\sin\varphi_0+(\pi-\varphi_0)\cos\varphi_0\right)-\ln 0.$$

Требование отсутствие расходимости $\langle\infty-\infty\rangle$ приводит к решению: $\varphi_0=\pi$ — этот результат мы получили ранее, исходя из применения предельного перехода

к выводу в случае гидростатического давления в системе. Тогда превышение суммарной концентрации газа над растворимостью при средней температуре и атмосферном давлении, отнесенное к этой растворимости $x = a\mathrm{e}^{-kz}$.

На рис. 1.33 приведены результаты теоретической модели (черная кривая), непосредственно результаты численного расчета (красная сплошная кривая), а также численные расчеты с поправкой (красная штриховая кривая). Как и в случае наличия в системе гидростатического градиента давления, результаты показывают качественно согласуются друг с другом. Отметим, что профиль растворимости затухает с глубиной экспоненциально, и несмотря на то, что пузырьковый горизонт формально не ограничен снизу, объемная доля пузырьковой фазы в порах экспоненциально стремится к нулю на глубине.

Определим безразмерную интегральную величину запасенного в массиве газа в установившемся режиме:

$$X_\Sigma \equiv \frac{k}{a}\int\limits_0^{+\infty} x\mathrm{d}z = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{e}^{-kz}\mathrm{d}(kz) = 1.$$

Как и предыдущем случае она оказалась постоянная, независящая ни от средней температуры, ни от амплитуды температурных колебаний. На рис. 1.36 приведены результаты аналитики (штриховая линия) и численного расчета (сплошные линии).

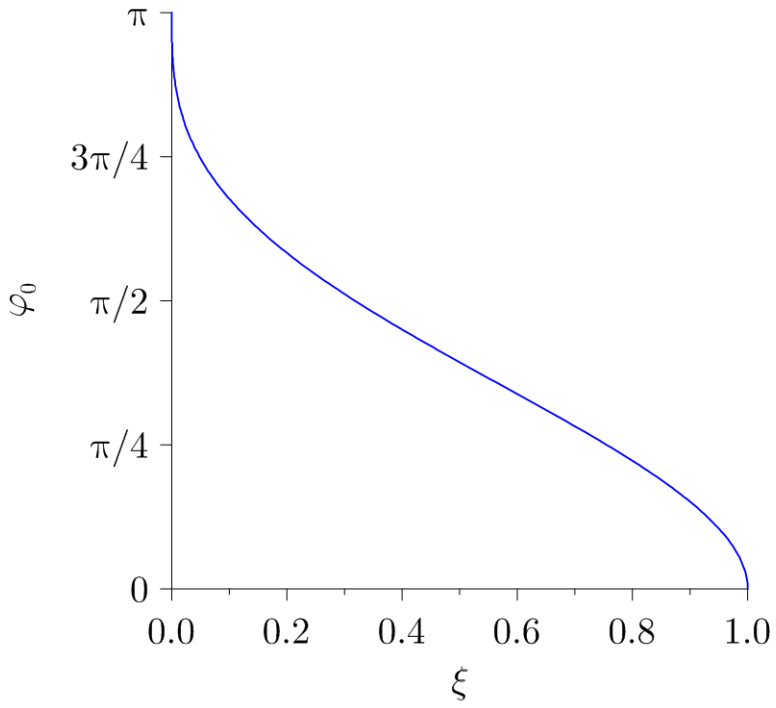

Рис. 1.31. Зависимость граничной фазы от безразмерной глубины в случае гидростатического давления

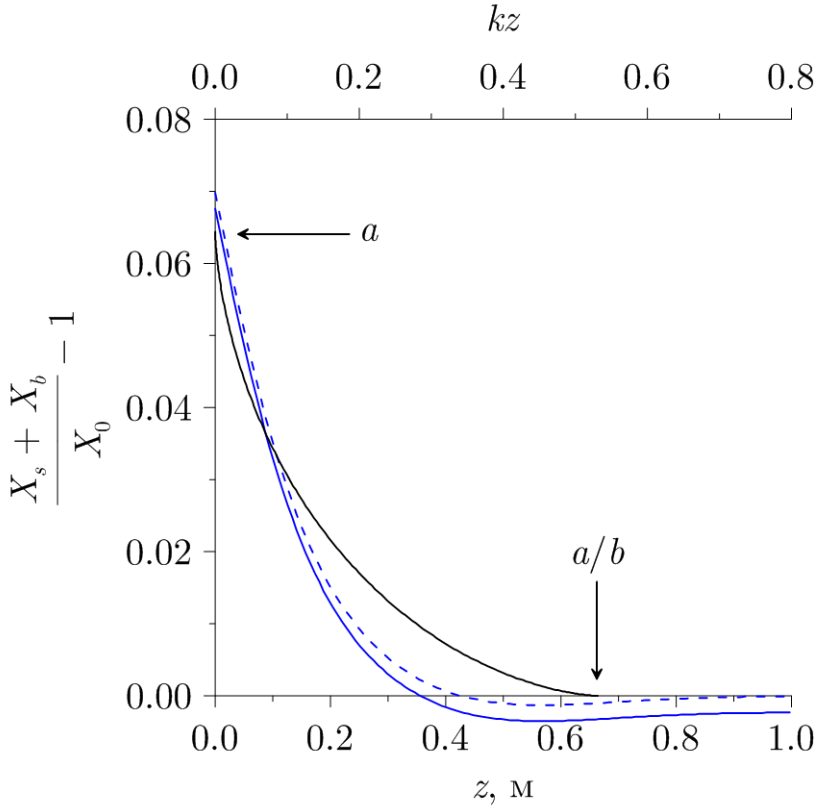

Рис. 1.32. Сравнение численного расчета с результатом, полученным аналитически для азота ($T_0 = 15°\mathrm{C}$, $\Theta_0 = 5°\mathrm{C}$) в случае гидростатического давления

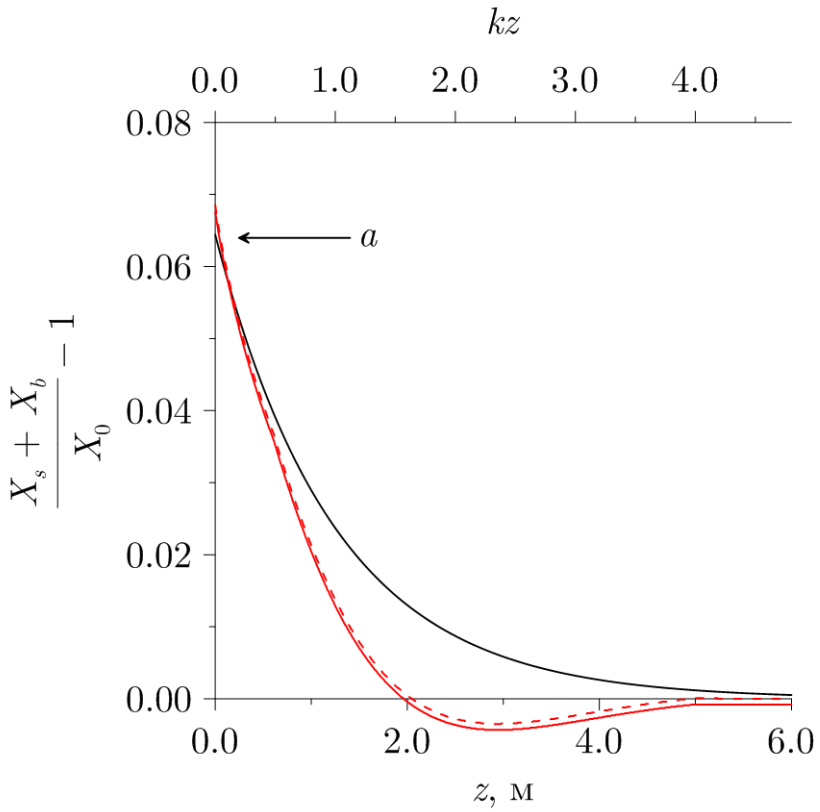

Рис. 1.33. Сравнение численного расчета с результатом, полученным аналитически для азота ($T_0 = 15°\text{C}$, $\Theta_0 = 5°\text{C}$) в случае постоянного давления

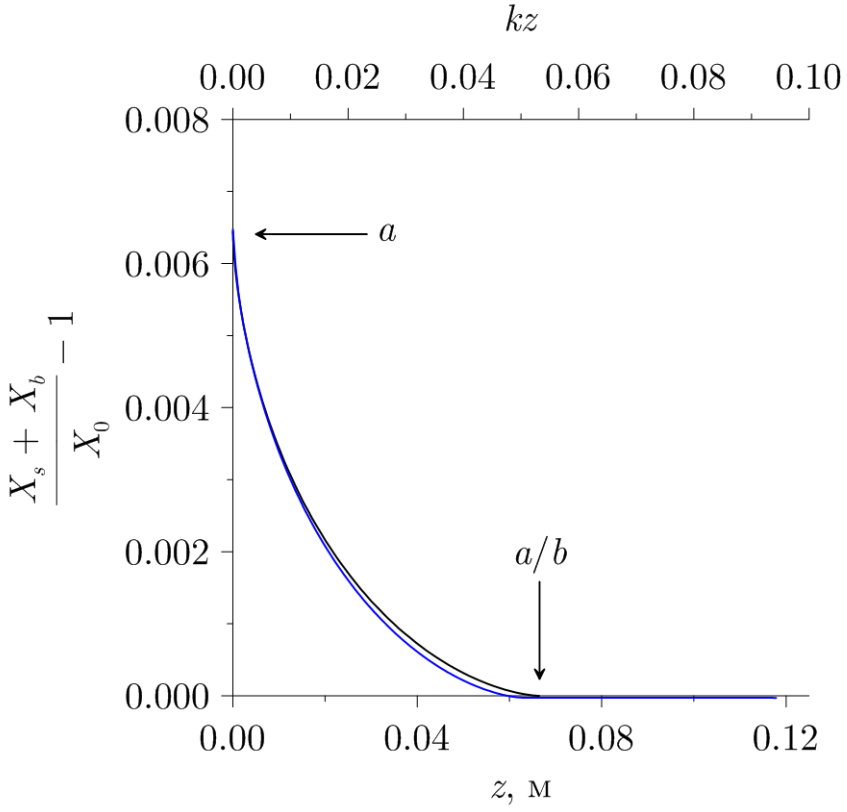

Рис. 1.34. Сравнение численного расчета с результатом, полученным аналитически для азота ($T_0 = 15°\text{C}$, $\Theta_0 = 0.5°\text{C}$) в случае гидростатического давления и коэффициента диффузии $D_* = 10^{-4}D$

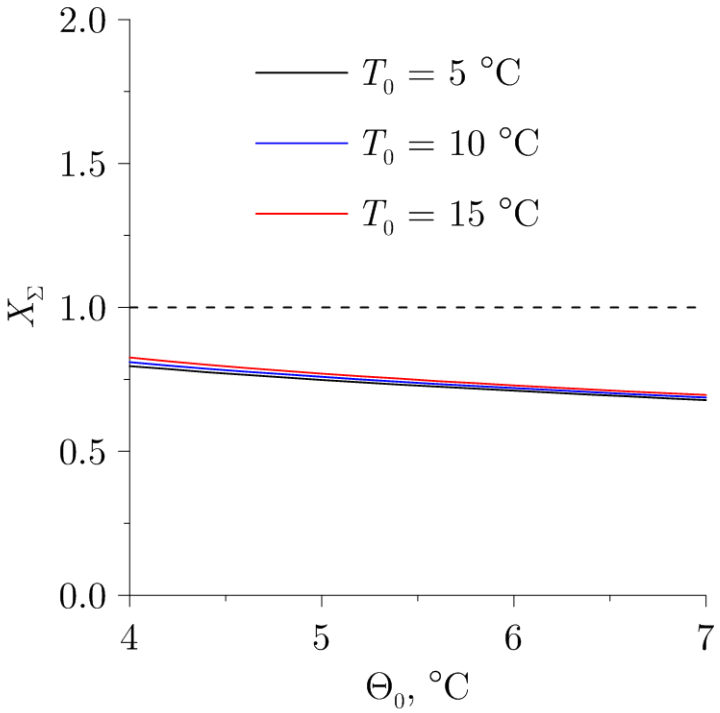

Рис. 1.35. Интегральная характеристика аккумулированного азота $X_\Sigma = \dfrac{4b}{a^2}\displaystyle\int_0^{a/b}\left(\frac{X_s + X_b}{X_0} - 1\right)\mathrm{d}z$ (случай гидростатического давления)

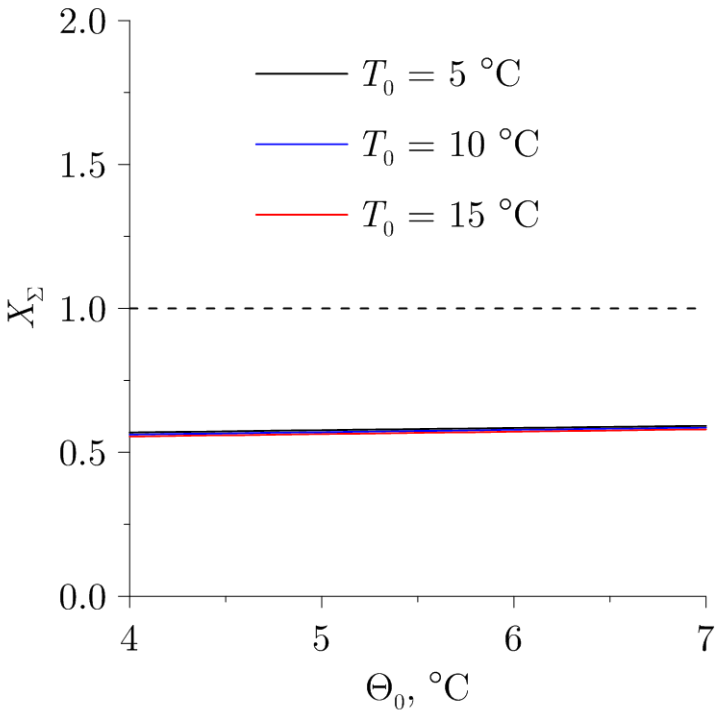

Рис. 1.36. Интегральная характеристика аккумулированного азота $X_\Sigma = \dfrac{k}{a}\displaystyle\int_0^{+\infty}\left(\frac{X_s + X_b}{X_0} - 1\right)\mathrm{d}z$ (случай постоянного давления)

Глава 2

Диффузионный транспорт двухкомпонентных газов в пористых средах, насыщенных жидкостью

2.1. Введение. Постановка задачи

Макроскопические диффузионные процессы в пузырьковых средах примечательны тем, что, во-первых, в пространстве всюду представлен источник/сток вещества, а, во-вторых, концентрация раствора равна растворимости газа и не является свободным параметром. Две эти особенности способны приводить к нетривиальным эффектам, таким как формирование пузырьковых горизонтов в присутствии неоднородностей температуры и давления, порождающих неоднородности поля растворимости [40].

Особый интерес представляет влияние волн растворимость на транспортные процессы в пузырьковых средах. Примером системы, где такое можно наблюдать, являются затопленные почвы, в которых прохождение годовой температурной волны вызывает волну растворимости, приводящую к формированию приповерхностной области насыщения поровой жидкости атмосферными газами [6]. Примечательно, что тот же эффект будет иметь место не только в природных, но и технологических системах, где есть колебания температуры поверхности пористого массива (фильтра, реактора и т. п.). Учет многокомпонентности газа усложняет задачу: различия в коэффициенте молекулярной диффузии и растворимости различных компонент воздуха (или иного газа) могут вызывать процессы перераспределения газа, и ответ на вопрос даже о качественном долевом составе газового горизонта оказывается неочевидным.

В данной главе мы обращаемся к проблеме о процессах транспорта различ-

ных компонент газа в насыщенном жидкостью пористом массиве и интересуемся случаем генерирования двух компонент газа в массиве при изотермических условиях.

2.2. Всюду насыщенный газом раствор

Рассматривается случай насыщенного смесью газов раствора, т. е. в пористом массиве всюду имеются пузырьки газовой фазы. Если характерный размер пор $l < \sqrt{\sigma/(\rho g)}$ (σ и ρ — коэффициент поверхностного натяжения и плотность жидкости, заполняющей массив, соответственно; g — ускорение свободного падения), то газовые пузырьки оказываются обездвижены в пористой матрице силами поверхностного натяжения. Вместе с тем крупные уединенные пузырьки при движении всегда неустойчивы к расщеплению [69]. Таким образом, транспорт газа в системе оказывается связан с его раствором в жидкости — механического переноса самих пузырьков нет.

При наличии гидродинамической дисперсии ($D_{\text{гидр}} \sim 10^{-7}\,\text{м}^2/\text{с}$) [38, 39, 100], не зависящей от природы газов, молекулярным транспортом газов ($D_{\text{мол}} \sim 10^{-9}\,\text{м}^2/\text{с}$) через раствор можно пренебречь: $D \approx D_{\text{гидр}}$. Величины потоков газов будут определяться профилями концентраций газов, растворенных в жидкости — $X_s^{(i)}$:

$$J^{(i)} = -D\frac{\mathrm{d}X_s^{(i)}}{\mathrm{d}z}. \tag{2.1}$$

Здесь и далее индекс $i = 1, 2$ нумерует компоненты газовой смеси; вертикальная координата z отсчитывается от поверхности вглубь массива. Концентрации $X_s^{(i)}$ в свою очередь определяются законом Генри [35]:

$$X_s^{(i)} = \frac{P^{(i)}}{K_{\text{Н}}^{(i)}}, \tag{2.2}$$

где $K_{\text{Н}}^{(i)}$ — константы Генри ($K_{\text{Н}}^{(i)} \sim 10^4\,P_{\text{атм}}$ [104]), $P^{(i)}$ — парциальные давления

газов. Из (1.3) следует, что

$$K_{\text{Н}}^{(i)} = \frac{TP_0}{T_0 X_0} \exp\left[q\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right].$$

Если $X_b^{(i)}$ — молярные доли газов, находящихся в пузырьковой фазе, то

$$P^{(i)} = \frac{X_b^{(i)}}{X_b^{(1)} + X_b^{(2)}} P. \tag{2.3}$$

Здесь P — гидростатическое поле давления, т. е. $P = P_{\text{атм}} + \rho g z$. Закон Генри справедлив для идеальных газов, что соответствует описанию пузырьковой фазы на глубинах до $H \approx 40$ м. Обозначив за $Q^{(i)}$ источники газов, запишем уравнения диффузии:

$$\frac{\partial X_b^{(i)}}{\partial t} = -\frac{\mathrm{d}J^{(i)}}{\mathrm{d}z} + Q^{(i)}. \tag{2.4}$$

В дальнейшем будем интересоваться установившимся ростом газовой фазы в порах и, соответственно, рассматривать решения (2.4) вида $X_b^{(i)} = v^{(i)} t$. Вводя безразмерную координату $\xi = \rho g z / P_{\text{атм}}$ и подставляя (2.1)–(2.3) в (2.4), получим

$$v^{(i)} = Q^{(i)}\left(\alpha^{(i)} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}\left((1+\xi)\frac{v^{(i)}}{v^{(1)} + v^{(2)}}\right) + 1\right), \tag{2.5}$$

где $\alpha^{(i)} = \dfrac{D(\rho g)^2}{P_{\text{атм}} K_{\text{Н}}^{(i)} Q^{(i)}}$.

Пусть $y = v^{(1)}/(v^{(1)} + v^{(2)})$ — относительная скорость формирования пузырьковой фазы первого газа. Делая подстановку в равенство $yv^{(2)} = (1-y)v^{(1)}$ выражений для $v^{(1)}$ и $v^{(2)}$ из (2.5), приходим к уравнению

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}\big((1+\xi)y\big) = \frac{1}{\alpha^{(1)}} \frac{y(q+1) - 1}{y(k-1) + 1}, \tag{2.6}$$

где $q = Q^{(2)}/Q^{(1)}$, $k = K_{\text{Н}}^{(1)}/K_{\text{Н}}^{(2)}$. Индексом 1 будем обозначать менее растворимую компоненту смеси, тогда $k > 1$.

Имея решения уравнения (2.6), можно возвращаться к исходным функци-

ям $v^{(i)}$, используя формулы

$$v^{(1)} = Q^{(1)} \left(\frac{y(q+1)-1}{y(k-1)+1} + 1 \right), \tag{2.7}$$

$$v^{(2)} = v^{(1)} \frac{1-y}{y}. \tag{2.8}$$

Дифференциальное уравнение (2.6) не имеет решения в элементарных функциях. Для дальнейшего анализа рассмотрим предельные случаи.

Отсутствие гидростатического давления. Физически такой постановке задачи отвечает случай малой глубины пузырькового горизонта ($\xi \ll 1$). Такая ситуация может реализовываться и в технологических задачах с произвольной ориентацией поверхности пористого массива в пространстве.

Преобразованное уравнение (2.6) после понижения порядка примет вид

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\zeta} = \pm\sqrt{2}\sqrt{C + \frac{q+1}{k-1}y - \frac{k+q}{(k-1)^2}\ln\left(1+(k-1)y\right)}, \tag{2.9}$$

где $\zeta \equiv \dfrac{\xi}{\sqrt{\alpha^{(1)}}}$, C — константа интегрирования.

Фазовый портрет уравнения (2.9) изображен на рис. 2.2.

Поскольку физически допустимым является интервал $0 \leqslant y \leqslant 1$, а движению по фазовым траекториям параметризует переменная $\zeta \propto z$, то физическому решению в полупространстве $\zeta \in [0, +\infty)$ соответствуют лишь сепаратрисы (выделены жирной линией), входящие в седловую точку на фазовой плоскости, — остальные фазовые траектории выходят за пределы области допустимых значений y. Положение седловой точки может быть найдено из условия

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}\zeta^2} = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\zeta} = 0,$$

откуда $y_s = 1/(1+q)$. Подстановка y_s в (2.9) позволит определить C для сепаратрисы, уравнение которой будет иметь вид

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\zeta} = \pm\sqrt{\frac{2}{(k-1)}}\sqrt{\frac{y}{y_s} - 1 - \left(1 + \frac{1}{y_s(k-1)}\right)\ln\left(\frac{1+y(k-1)}{1+y_s(k-1)}\right)}. \tag{2.10}$$

Выражение (2.10) заметно упрощается для случая $k \approx 1$:

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\zeta} = \pm\frac{y - y_s}{\sqrt{y_s}}. \tag{2.11}$$

Отбрасывая расходящееся решение (2.11), получим искомую зависимость

$$y = y_s + (y_0 - y_s)\exp\left(-\frac{\zeta}{\sqrt{y_s}}\right),$$

$y_0 = y(0)$.

Для значений $k > 1$ уравнение (2.10) требует численного анализа. Варьируя параметры q и k, получим различные решения $y(\xi)$, отвечающие различным y_0. На рис. 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 можно видеть, что k отвечает за скорость приближения y к своему равновесному значению на глубине ($k_3 > k_2 > k_1 = 1$), а q, как показано выше, определяет это равновесное значение y_s. Кривые представлены для двух различных значений y_0: $y_0^* < y_s$ и $y_0^{**} > y_s$.

Аналогичным образом ведут себя и $v^{(1)}$, $v^{(2)}$: начиная с некоторого значения на поверхности при возрастании ξ стремятся, как следует из формул (2.7) и (2.8), к своим предельным значениям $Q^{(1)}$ и $Q^{(2)}$, соответственно.

Большие пространственные масштабы процесса. Данная постановка задачи оказывается актуальна, когда процесс генерирования газов происходит в области существенно толще 10 м. В этом случае можно полагать линейную зависимость давления от глубины, пренебрегая отличием его от нуля на поверхности, что уменьшает число управляющих параметров в задаче. Математически этому случаю соответствует предел больших $\xi \gg 1$.

В этом случае уравнение (2.6) будет иметь вид:

$$\frac{\mathrm{d}^2(\xi y)}{\mathrm{d}\xi^2} = \frac{1}{\alpha^{(1)}}\frac{y/y_s - 1}{y(k-1)+1}. \tag{2.12}$$

Стоит отметить, что уравнение (2.12) также можно получить и без ограничения на величину ξ, проводя замену $\xi \to \xi - 1$, что означает перенос начала координат в точку $\xi = 1$. Поэтому решение (2.12) относится и к полной постановке задачи, задающей уравнение (2.6).

Случай $k \approx 1$ допускает аналитическое решение (2.12), удовлетворяющее условию ограниченности y при $\xi \to \infty$.

$$y = y_s + \frac{y_1 - y_s}{\sqrt{\eta}} \mathrm{K}_1\left(\frac{2}{\sqrt{y_s}}\sqrt{\eta}\right) \Big/ \mathrm{K}_1\left(\frac{2}{\sqrt{y_s}}\right),$$

где $\eta \equiv \xi\alpha^{(1)}$, K_1 — модифицированная функция Бесселя второго рода первого порядка, $y_1 \equiv y(\zeta = 1)$.

Примечательно, что, хотя в глубине массива отношение массовых долей компонентов газа равно отношению скоростей генерации их массы, в приповерхностном слое возможно отклонение состава формирующегося пузырькового горизонта от такового на глубине. Полученные профили долевого состава формирующихся пузырьков (рис. 2.3– 2.6) свидетельствуют о том, что толщина приповерхностного переходного слоя тем больше, чем сильнее отличаются растворимости газов в жидкости (минимальная толщина наблюдается при одинаковой растворимости).

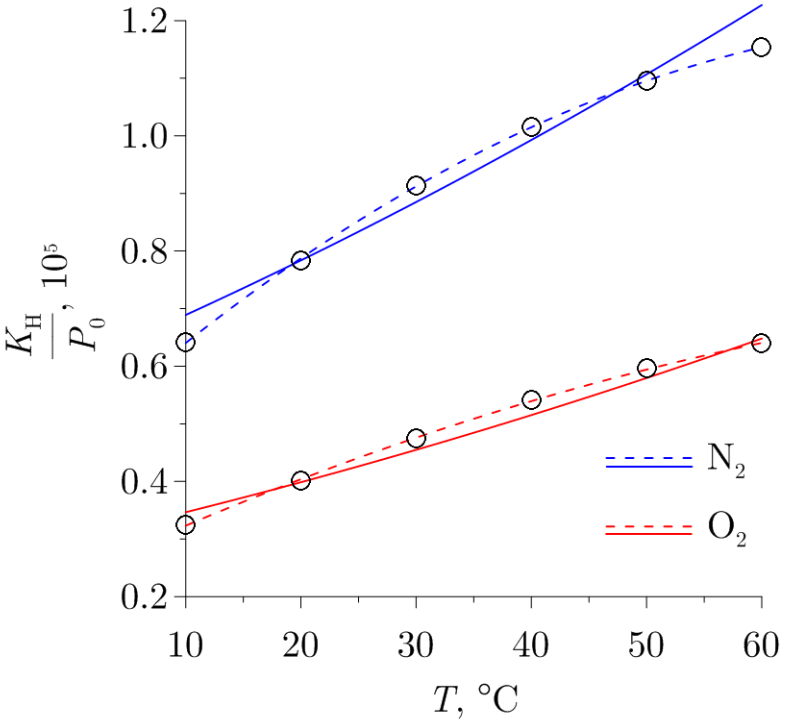

Рис. 2.1. Температурная зависимость константы Генри

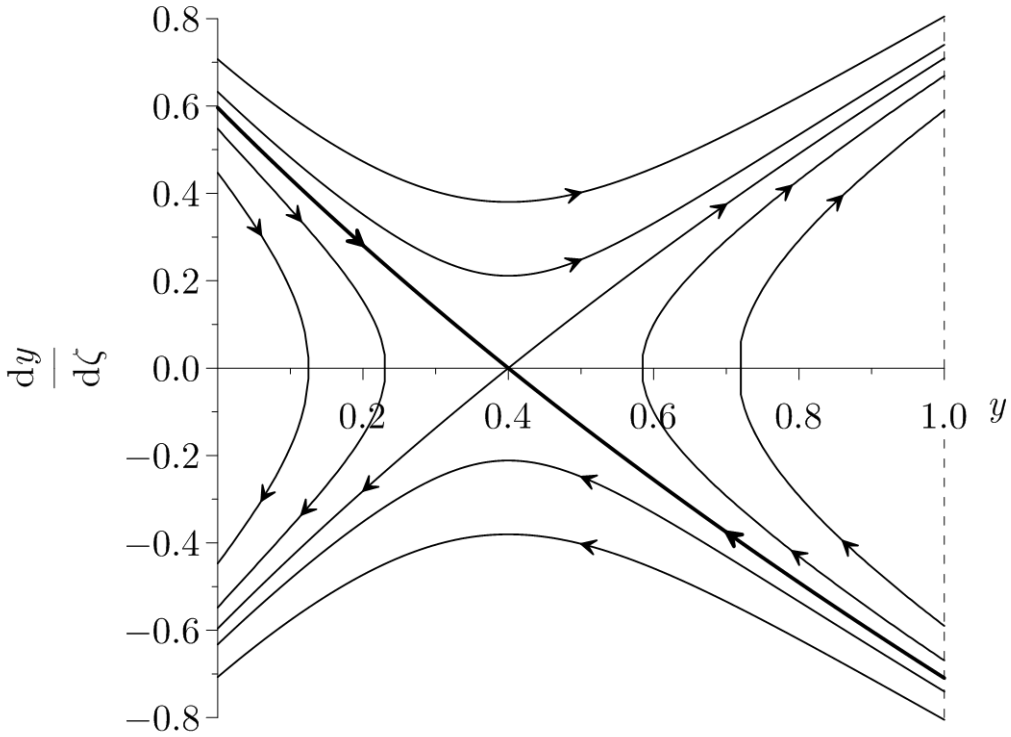

Рис. 2.2. Фазовый портрет для значений $q = 1.5$, $k = 2$

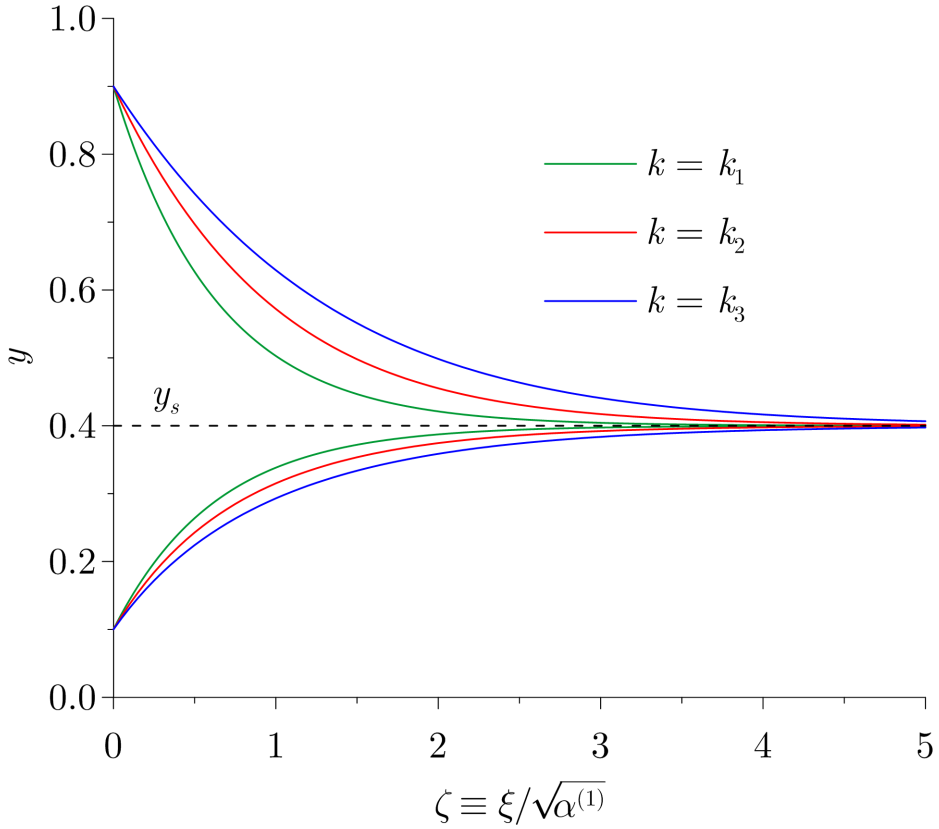

Рис. 2.3. Относительная скорость генерации пузырьковой фазы при $q = 3/2$

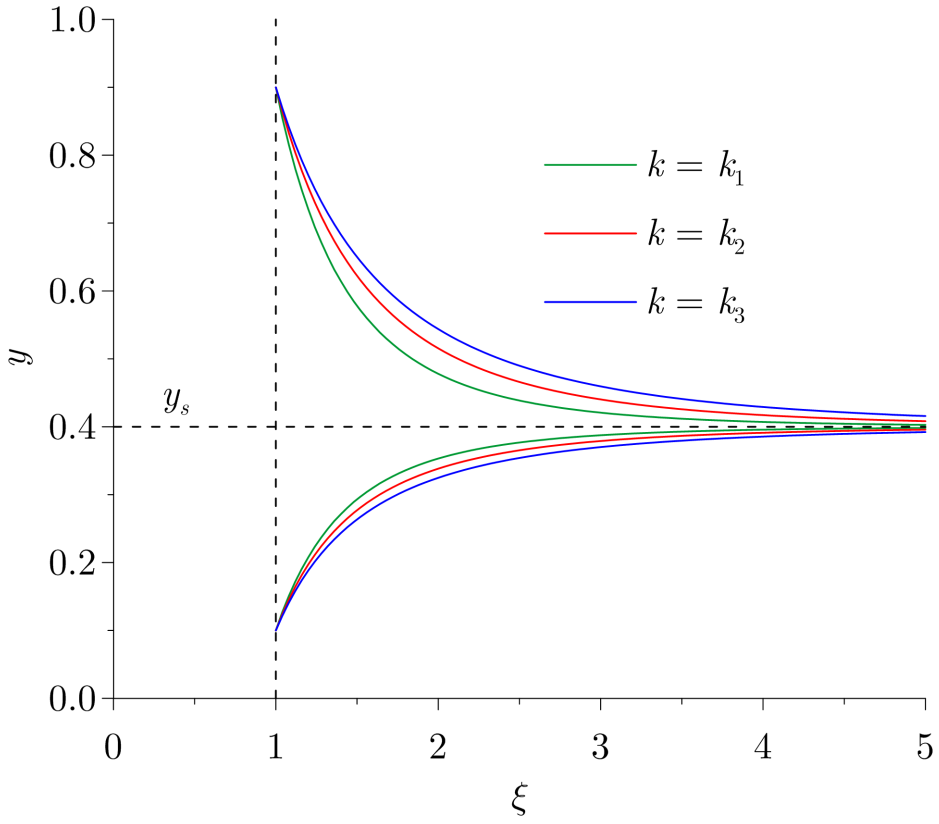

Рис. 2.4. Относительная скорость генерации пузырьковой фазы при $q = 3/2$

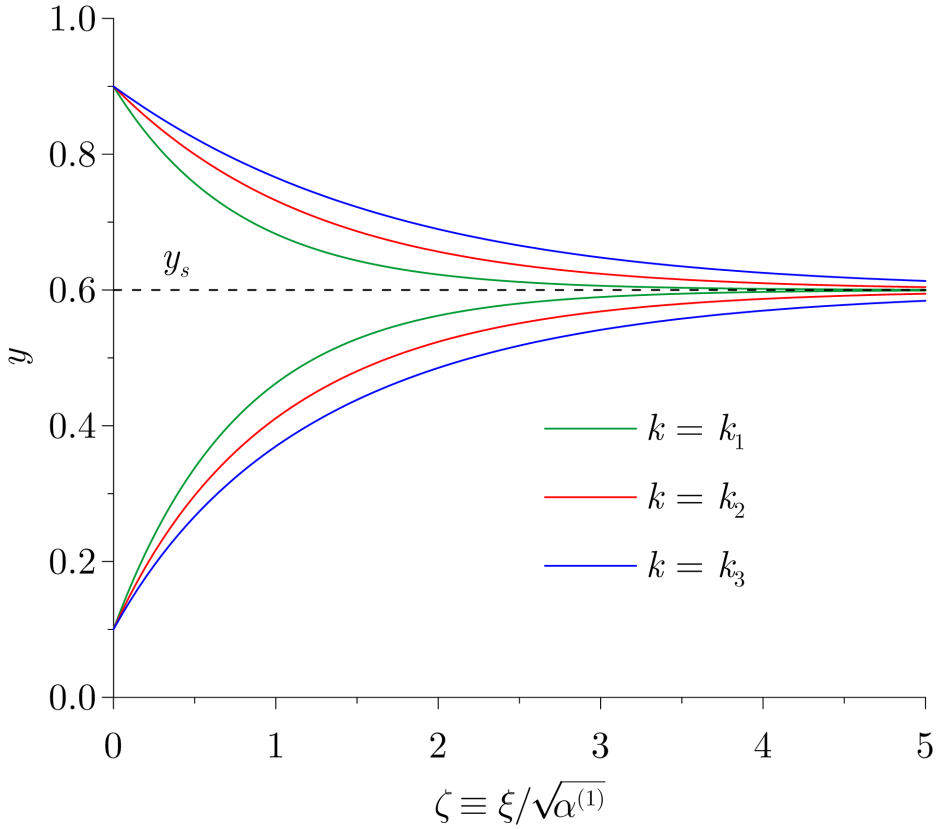

Рис. 2.5. Относительная скорость генерации пузырьковой фазы при $q = 2/3$

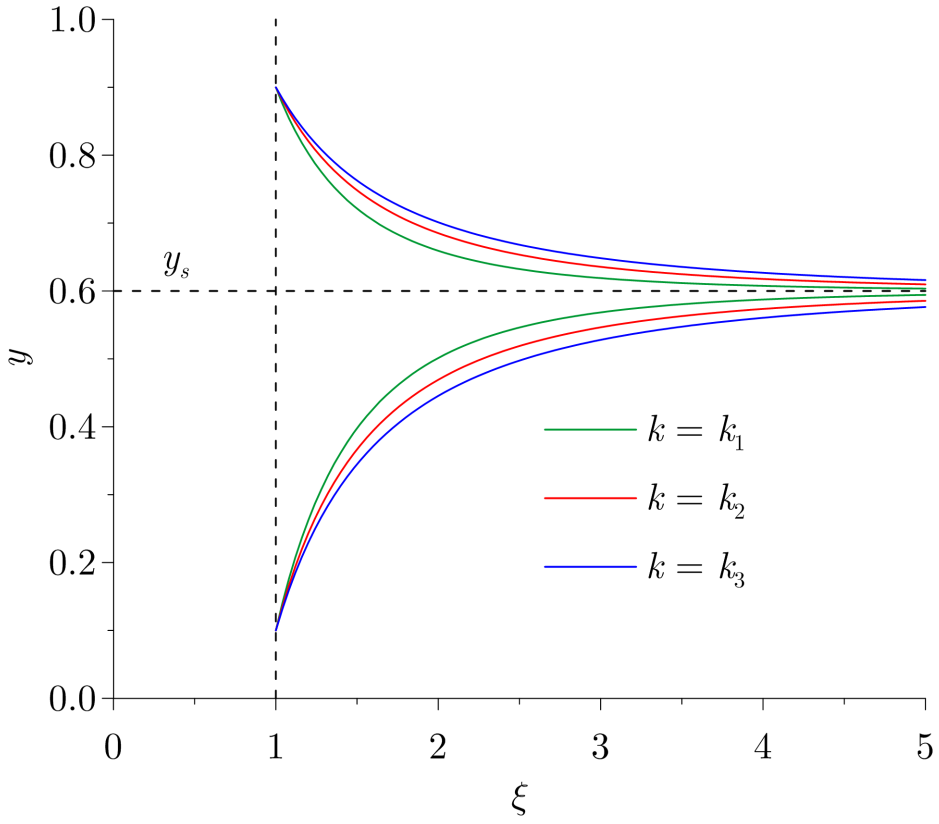

Рис. 2.6. Относительная скорость генерации пузырьковой фазы при $q = 2/3$

2.3. Раствор с областями, недонасыщенными газом

Уравнения, описывающие эволюцию концентраций растворенных газов $X_s^{(1,2)}$, а также концентраций газов, находящиеся в пузырьковой фазе $X_b^{(1,2)}$, аналогичны системе (1.26):

$$\frac{\partial X_s^{(1,2)}}{\partial t} = -\frac{\partial J^{(1,2)}}{\partial z} - \frac{\partial X_b^{(1,2)}}{\partial t},$$
$$\frac{\partial X_b^{(1,2)}}{\partial t} = \frac{F^{(1,2)}}{t_s^{(1,2)}},$$
$$t = 0 : X_b^{(1,2)} = 0, X_s = X_0,$$
$$z = 0 : X_s^{(1,2)} = X^{(1,2)},$$
$$z \to \infty : J^{(1,2)} = 0, X_b^{(1,2)} = 0.$$

Однако существенным отличием от рассмотренного выше случая однокомпонентного газа будет вид функций $F^{(1,2)}$, отвечающие за рост/уменьшение пузырьковых фаз. Пусть $\overline{X}_f^{(1,2)} \equiv \overline{X}_s^{(1,2)} + \overline{X}_b^{(1,2)}$ — полная концентрация каждой из компонент газа, полученная на предыдущем временном шаге численной схемы. При растворении газа/выделении его из пузырьковой фазы сохранение массы газа можно записать в виде: $X_f^{(1,2)} = \overline{X}_f^{(1,2)}$, где $X_f^{(1,2)}$ — аналогично определенная величина для текущего момента времени. Рассмотрим выражение $\Pi \equiv K_{\text{Н}}^{(1)} X_f^{(1)} + K_{\text{Н}}^{(2)} X_f^{(2)}$. В силу принятых обозначений, а также формулы для парциальных давлений компонент (2.3) с учетом закона Генри (2.2), получим

$$\Pi = P + K_{\text{Н}}^{(1)} X_b^{(1)} + K_{\text{Н}}^{(2)} X_b^{(2)}. \tag{2.13}$$

Если давление на определенной глубине в массиве таково, что $P \geqslant \Pi$, то согласно выражению (2.13) такое условие отвечает отсутствию пузырьковой фазы: $X_b^{(1)} = X_b^{(2)} = 0$ и, соответственно, $F^{(1,2)} = -\overline{X}_b^{(1,2)}$. В противном случае, когда

$P > \Pi$, функции $F^{(1,2)}$ задаются выражениями

$$F^{(1,2)} = \gamma^{(1,2)} \left(1 - \sqrt{1 \mp \frac{\beta \overline{X}_f^{(1,2)}}{\gamma^{(1,2)2}}} \right) - \overline{X}_b^{(1,2)},$$
$$\gamma^{(1)} = \frac{1}{2} \left(X_f^{(1)} + \beta + \frac{K_{\text{H}}^{(2)}/K_{\text{H}}^{(1)} P}{K_{\text{H}}^{(1)} - K_{\text{H}}^{(2)}} \right),$$
$$\gamma^{(2)} = \frac{1}{2} \left(X_f^{(2)} - \beta + \frac{K_{\text{H}}^{(1)}/K_{\text{H}}^{(2)} P}{K_{\text{H}}^{(2)} - K_{\text{H}}^{(1)}} \right),$$

где $\beta = \dfrac{\overline{\Pi} - P}{K_{\text{H}}^{(1)} - K_{\text{H}}^{(2)}}$,

Численные расчеты выполнялись для смеси азот–кислород, что составляет 99% массового состава воздуха. Результаты моделирования представлены на рис. 2.7–2.10, обсудим их некоторые особенности. Профили суммарных концентраций растворенных газов почти не имеют «излома»[1] (рис. 2.8), в отличие от профиля однокомпонентного растворенного газа (рис. 1.30), в то время как зависимости молярных долей газов в пузырьковых фазах от глубины (рис. 2.9) аналогичны случаю однокомпонентного газа (рис. 1.26). Отметим, что несмотря на различие растворимости рассматриваемых газов практически вдвое (рис. 2.1), долевой состав пузырьковой фазы оказывается однороден, а его величина определяется отношением парциальных давлений газов. Чтобы выяснить, является ли этот эффект присущ лишь рассматриваемой смеси газов, или же он обладает универсальностью, были проведены дополнительные расчеты с двумя модельными газами 1 и 2 с сильно различающимися свойствами. Так, параметры $\nu^{(1)} = \nu^{(2)} = 0$, $R^{(1)} = 10\,\text{Å}$, $R^{(2)} = 2\,\text{Å}$ определили температурные зависимости коэффициентов молекулярной диффузии (1.6) — рис. 2.11. Константы $X_0^{(2)}/X_0^{(1)} = 2$, $q^{(2)}/T_0 = 3$ в свою очередь отвечали за величину растворимости. На рис. 2.12 показаны пределы изменения профилей растворимости модельных газов в течение года. Профили концентраций установившегося режима показаны на рис. 2.13–2.15. Здесь примечательно немонотонное пове-

[1] Как указывалось ранее, разрыв производной $\dfrac{\partial X_s}{\partial z}$ связан с конечностью отношения D/χ.

дение молярных долей газов в пузырьковых фазах. Отношение же этих долей, не превышает 6% для $q^{(1)}/T_0 = 1$ и 8% для $q^{(1)}/T_0 = -1$, причем максимальное отклонение от значения $1/2$, навязанного условием на поверхности массива $z = 0 : P^{(1)} = P^{(2)} = P_0/2$, наблюдается в окрестности максимумов концентраций пузырьковых фаз. Профили молярных долей растворенных газов еще больше «деформируются» по отношению к таковым для смеси азот–кислород.

Таким образом, температурная волна приводит к формированию в приповерхностной зоне пористой среды, насыщенной жидкостью, пузырькового горизонта двухкомпонентной смеси газов (что было показано в главе 1 для однокомпонентных слаборастворимых веществ) однородного состава.

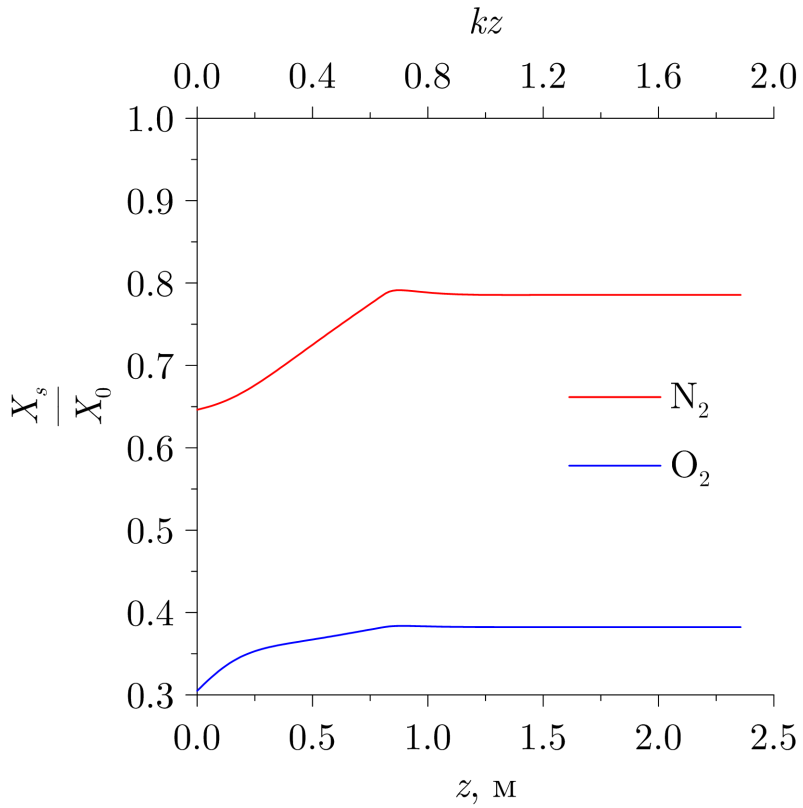

Рис. 2.7. Молярные доли растворенных азота и кислорода при установившемся режиме ($t = 0, T_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$, $\Theta_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$)

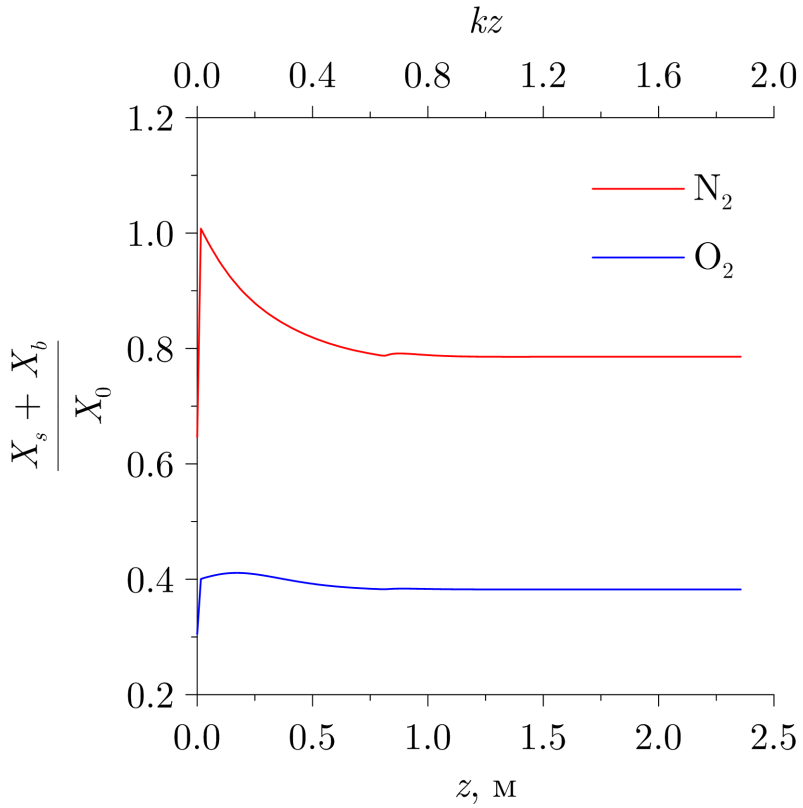

Рис. 2.8. Суммарные молярные доли азота и кислорода при установившемся режиме ($t = 0, T_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$, $\Theta_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$)

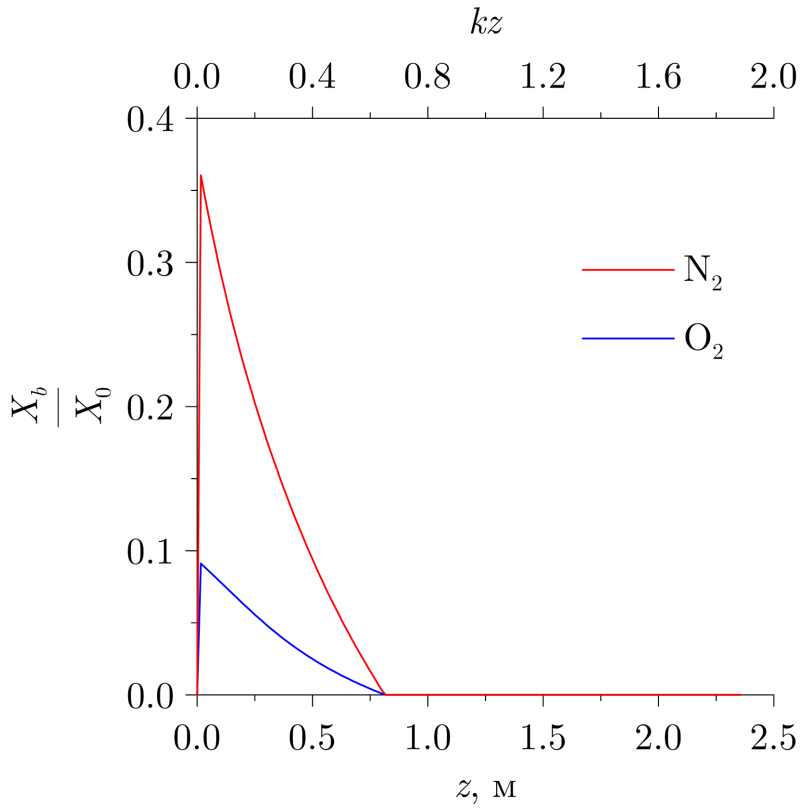

Рис. 2.9. Молярные доли азота и кислорода, находящихся в пузырьковых фазах ($t = 0$, $T_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$)

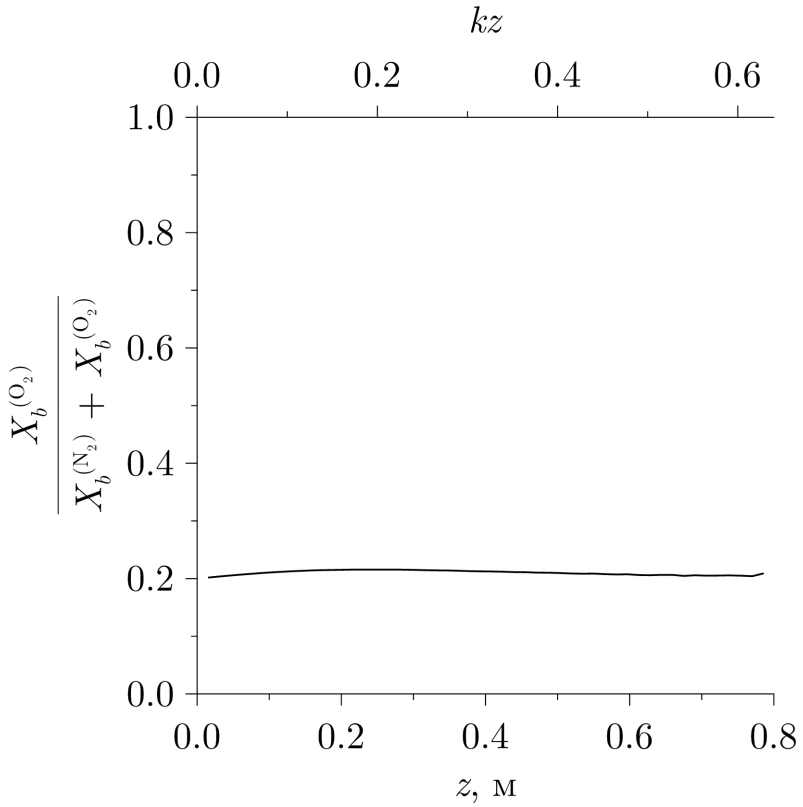

Рис. 2.10. Отношение молярной доли кислорода к суммарной молярной доли газов, находящихся в пузырьковых фазах ($t = 0$, $T_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$)

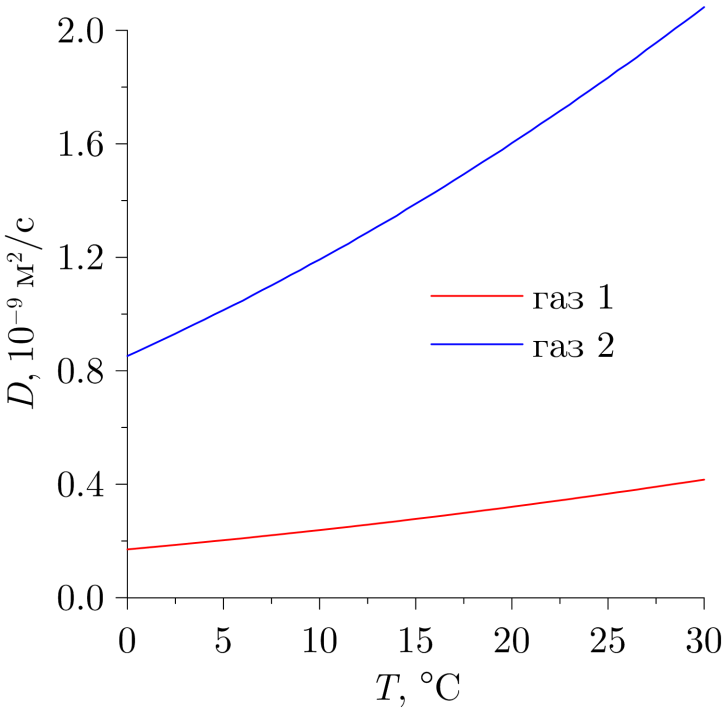

Рис. 2.11. Температурные зависимости коэффициентов молекулярной диффузии в воде модельных газов

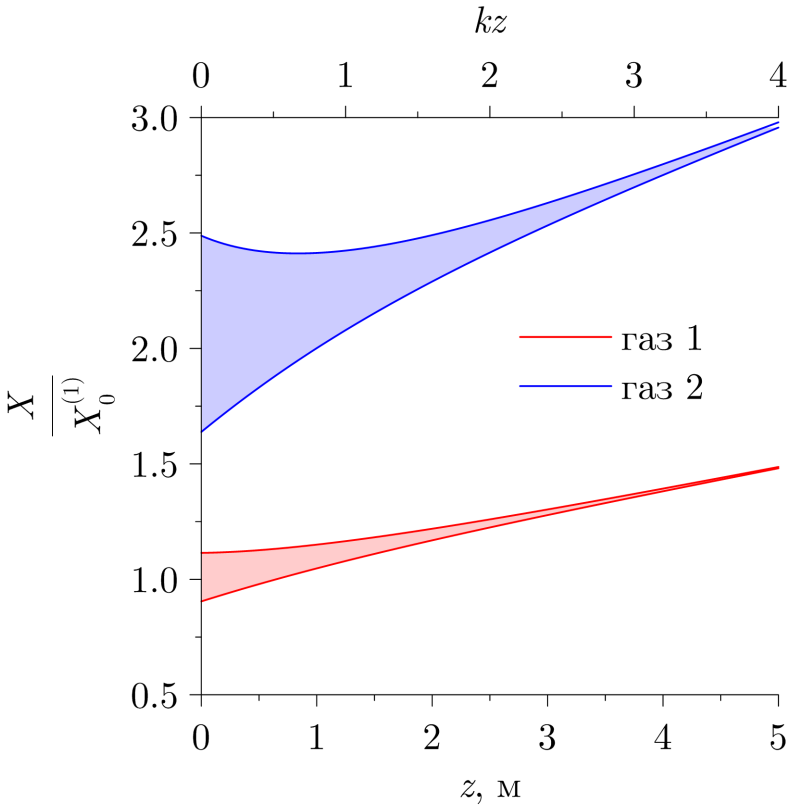

Рис. 2.12. Пределы изменения температурных профилей растворимости модельных газов в воде

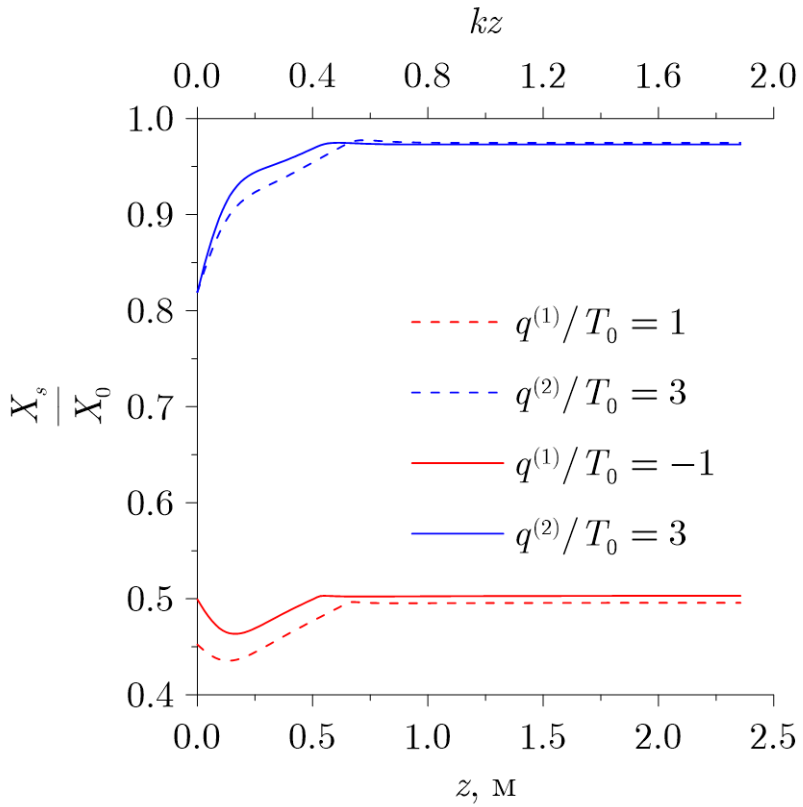

Рис. 2.13. Молярные доли растворенных модельных газов при установившемся режиме ($t = 0, T_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$, $\Theta_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$)

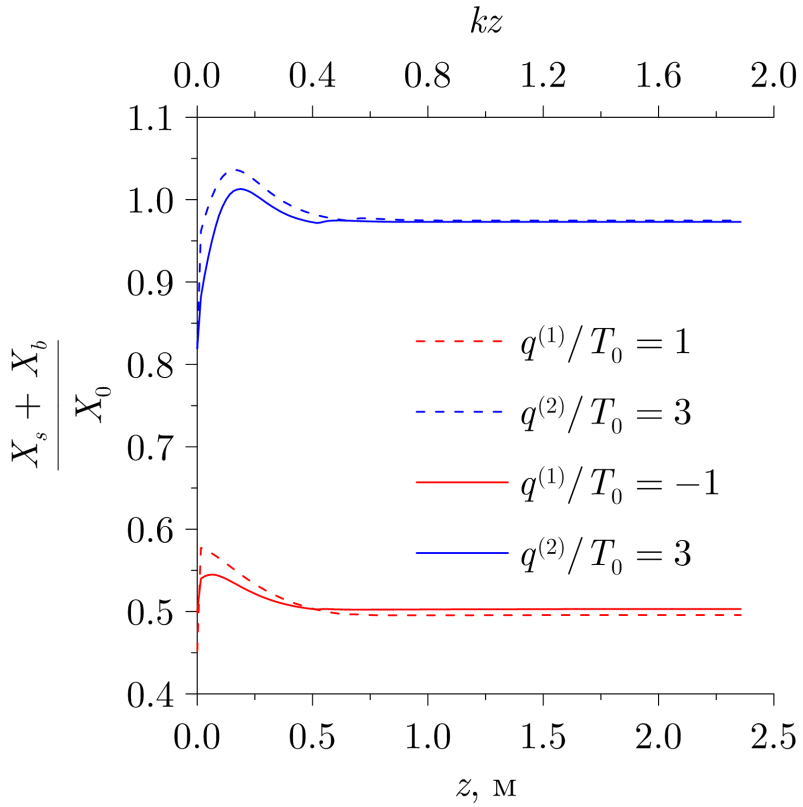

Рис. 2.14. Суммарные молярные доли модельных газов при установившемся режиме ($t = 0, T_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$, $\Theta_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$)

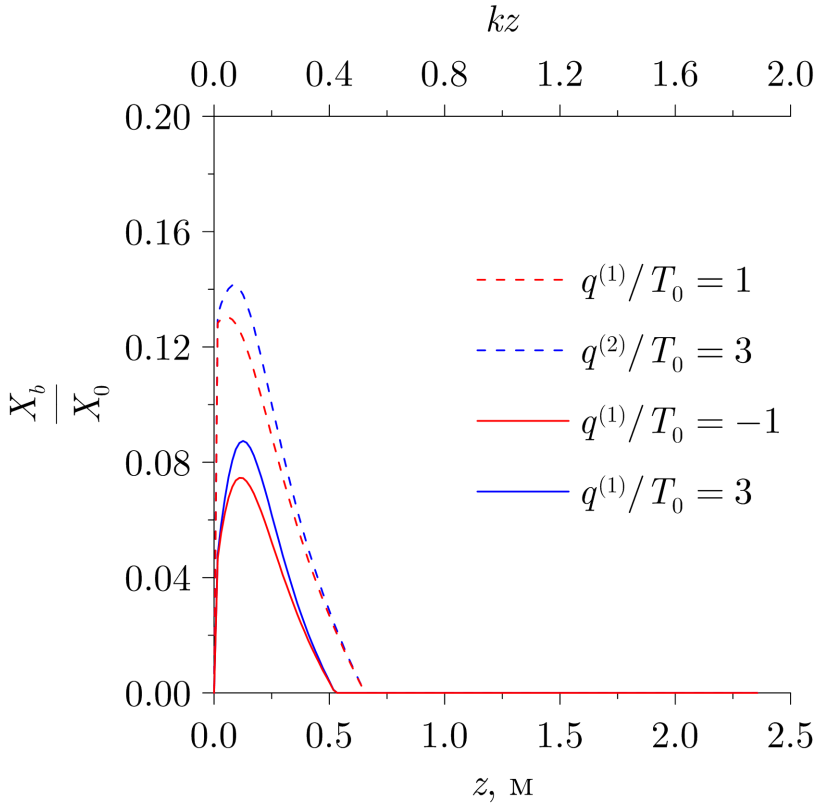

Рис. 2.15. Молярные доли модельных газов, находящихся в пузырьковых фазах ($t = 0$, $T_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$)

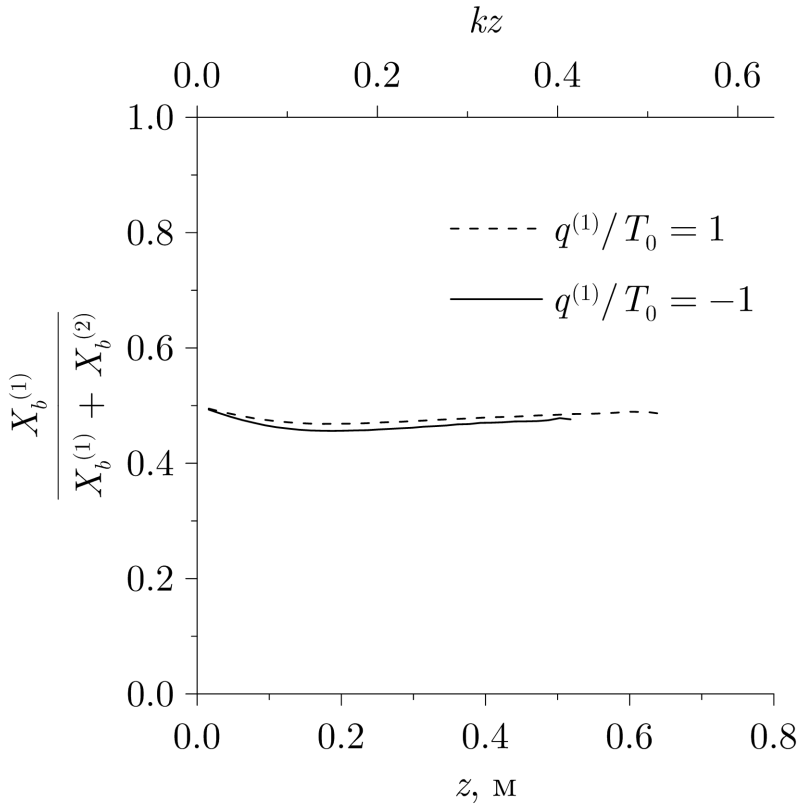

Рис. 2.16. Отношение молярной доли газа-1 к суммарной молярной доли модельных газов, находящихся в пузырьковых фазах ($t = 0$, $T_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$)

Глава 3

Электропроводность гранулированных сред

3.1. Введение. Постановка задачи

В геофизике представляет интерес восстановление параметров пористой структуры пород из данных легкодоступных для измерения, таких как электропроводность. Необходимость такого восстановления может быть связана как с задачами геологоразведки [105] так и с вопросами прогнозирования и / или моделирования динамики геологических систем [106]. При том, что одной из самых удобных для измерения в скважинах характеристик является электропроводность, восстановление на ее основе прочих данных не является полностью решенной задачей [105]. Более того, следует иметь в виду, что для морского дна, где отложения насыщены соленой водой, и суши с пресными грунтовыми водами механизмы и свойства макроскопической электропроводности существенно отличается. Это связано с тем, что морская вода является электролитом и ее электропроводность достаточно велика, чтобы электрический ток протекал преимущественно в объеме жидкости в порах; в этом случае справедлива теория, построенная в [107] для тока через объем пор, и приблизительные законы подобия, полученные в [106]. В случае пресной воды, которая является почти изолятором, становится существенна поверхностная проводимость [108]. Величина поверхностной проводимости применяется при описании залежей углеводородов [109], а также тесно связана с электрокинетическими параметрами [110], использующимися при мониторинге вулканических процессов.

Результаты полевых экспериментов с песчаными массивами обнаруживают, что электропроводность массива, насыщенного водой, практически не отличается от электропроводности ненасыщенного массива (в условиях полевых измерений сделать массив абсолютно сухим невозможно — ненасыщенный массив

в действительности остается влажным) [111]. В работе [108] были исследованы три возможных механизма поверхностной проводимости:

1. электропроводность в жидкости, в диффузном слое с носителями зарядов, возникающем из-за ионизации на поверхности минерала;

2. проводимость слоя Штерна, присутствующего в связи с тем, что пресная вода не абсолютно свободна от электролитов;

3. поток носителей зарядов (например, протонов) непосредственно по поверхности минерала.

Согласно результатам работы [108], механизм 1 всегда дает пренебрежимо малый вклад в поверхностную проводимость, а механизмы 2 и 3 различимы по отношению к солености воды, насыщающей гранулированную среду. Так, для кварцевого песка, проводимость слоя Штерна близка к нулю при солености $10^{-7} \div 10^{-6}$ моль/л, затем растет с увеличением солености и при значениях солености $> 10^{-3}$ моль/л принимает значение $6.5 \cdot 10^{-9}$ Ом$^{-1}$ оставаясь практически постоянной. Значение собственно поверхностной проводимости кварца не зависит от величины солености воды и равно $2.4 \cdot 10^{-9}$ Ом$^{-1}$. Таким образом, при малой солености воды механизм 2 несущественен для кварца и доминирующим оказывается последний механизм, который связан со слоем практически нулевой толщины (меньше диаметра атомов минерала).

Следовательно, задача об электропроводности естественных пористых сред существенно отличается от аналогичных задач, связанных с технологическими системами, в которых гранулы являются проводниками, и типична важная роль туннельных переходов на контактах гранул [112–115].

В связи с поверхностным характером проводимости важно, что зоны контакта между зернами песка имеют наибольшее сопротивление и фактически определяют макроскопическую электропроводность системы. Ключевой характеристикой контакта, определяющей сопротивление, оказывается его периметр.

Задача о соприкосновении двух упругих твердых тел была решена Герцем [116, 117] и учитывается при исследовании механики гранулированных систем (например, [118]). На основе приведенных данных может быть поставлена задача об установлении зависимости электропроводности от механических свойств гранул и механических напряжений в системе (например, давления покоящихся выше слоев грунта).

Следует отметить, что механические напряжения в гранулированной среде имеют сложное, «древовидное» распределение [46]. Причем характерная неоднородность напряжений очень велика: напряжения вдоль «цепочек напряжений» (*force chain*) превосходят средние напряжения на порядок и более. Данную особенность следует принимать во внимание — корректная теория не может быть построена в приближении однородного распределения напряжений на микроскопических масштабах.

Рассматриваемая в настоящей главе задача, как и практикуемые методы измерений, предполагает случай постоянных токов с целью исключения дополнительного влияния электрической емкости контактов гранул.

Рис. 3.1. Пример типичного песка (пустыня Гоби, Монголия)

3.2. Скейлинг электропроводности

3.2.1. Произвольная упаковка гранул

Рассмотрим контакт двух соприкасающихся гранул с радиусами кривизны R и R' в точке контакта (рис. 3.2), сдавливаемых силой $\mathbf{F}$[1]. Данная задача теории упругости была решена Герцем [116, 117], который показал, что область соприкосновения есть круг с радиусом a:

$$a = \sqrt[3]{DF\frac{RR'}{R+R'}}, \quad D \equiv \frac{3}{2}\frac{1-\mu^2}{E}, \tag{3.1}$$

где μ и E — коэффициент Пуассона и модуль Юнга материала гранул, соответственно.

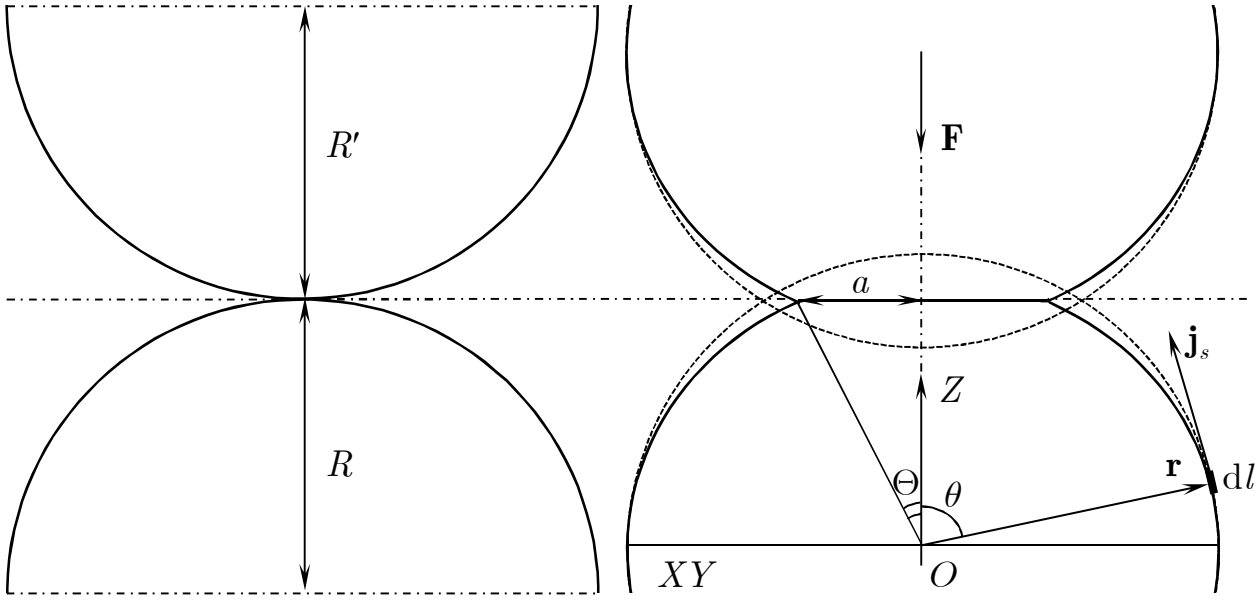

Рис. 3.2. Сдавливание гранул. Система координат

Введем декартовую систему координат так, чтобы плоскость XY лежала в экваториальной плоскости гранулы, а ось Z была направлена в сторону контакта (рис. 3.2).

[1] Эллипсоидность поверхностей в зоне контакта приводит к изменению геометрических коэффициентов, но не свойств скейлинга, и для простоты рассмотрения кривизна каждой поверхности здесь описывается одним радиусом, а не двумя.

Основной вклад в сопротивление для электрического тока по поверхности двух гранул вносит окрестность контакта, где ток протекает через самый узкий участок, и для реалистичных ситуаций, когда радиус зоны контакта мал по сравнению с размером гранул, требуется аккуратный учет именно непосредственной окрестности зоны контакта. В этой окрестности можно полагать осесимметричное растекание тока по поверхности полупространства от окружности.

При силе тока i, протекающем по грануле, и поверхностной проводимости материала гранул σ_s поверхностную плотность тока j_s, с одной стороны, можно найти по определению

$$j_s = \frac{i}{2\pi r \sin\theta}, \tag{3.2}$$

а, с другой стороны, из закона Ома

$$j_s = \sigma_s \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}l}, \tag{3.3}$$

где r — модуль радиус-вектора, соединяющего центр гранулы с точкой на ее поверхности, θ — угол между радиус-вектором $\mathbf{r}$ и осью Z, φ — электрический потенциал, $\mathrm{d}l$ — длина элемента меридиана сферы (рис. 3.2), вычисляемая по формуле

$$\mathrm{d}l = \sqrt{r^2 + \left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\theta}\right)^2}\,\mathrm{d}\theta. \tag{3.4}$$

Приравнивая (3.2) и (3.3) с учетом (3.4), получим

$$\mathrm{d}\varphi = \frac{i}{2\pi\sigma_s}\sqrt{1 + \left(\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\theta}\right)^2}\,\frac{\mathrm{d}\theta}{\sin\theta}. \tag{3.5}$$

Для дальнейшего вывода найдем зависимость $r(\theta)$. Рассмотрим треугольник, образованный векторами $\mathbf{r}$, $\mathbf{R}$ и $\mathbf{u}$, где $\mathbf{R}$ — радиус-вектор недеформированной гранулы, $\mathbf{u}$ — вектор деформации (рис. 3.3). Тогда по теореме косинусов получим:

$$\frac{r}{R} = \sqrt{1 - 2\frac{u}{R}\cos\eta + \left(\frac{u}{R}\right)^2}, \tag{3.6}$$

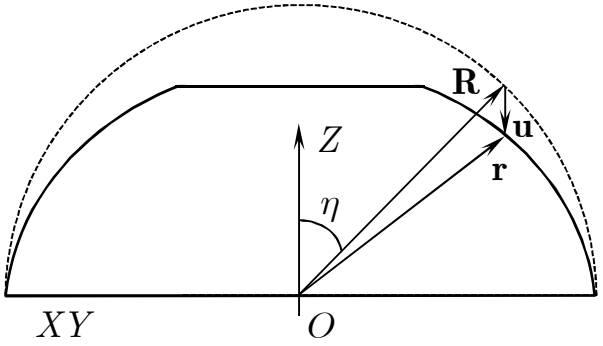

Рис. 3.3. К определению $r(\theta)$

где η — угол между радиус-вектором $\mathbf{R}$ и осью Z, причем выполняется соотношение

$$R\sin\eta = r\sin\theta. \tag{3.7}$$

Модуль вектора деформации определяется формулой [117]

— *в декартовой системе координат*:

$$u(x,y) = \frac{2}{\pi^2 R}\int\limits_{-a}^{a}\mathrm{d}x' \int\limits_{-\sqrt{a^2-x'^2}}^{\sqrt{a^2-x'^2}} \sqrt{\frac{a^2-(x'^2+y'^2)}{(x-x')^2+(y-y')^2}}\mathrm{d}y';$$

— *в полярной системе координат*:

$$u(\rho) = \frac{2}{\pi^2 R}\int\limits_{0}^{2\pi}\mathrm{d}\phi \int\limits_{0}^{a} \sqrt{\frac{a^2-\rho'^2}{\rho^2-2\rho\rho'\cos\phi+\rho'^2}}\rho'\mathrm{d}\rho',$$

где $\rho \equiv \sqrt{x^2+y^2}$.

Вводя обозначения $\xi \equiv \rho/a$, $\xi' \equiv \rho'/a$ перепишем выражения для $u(\rho)$:

$$\begin{aligned} u(\xi) &= \frac{2a^2}{\pi^2 R}\int\limits_{0}^{2\pi}\mathrm{d}\phi \int\limits_{0}^{1} \frac{\sqrt{1-\xi'^2}\xi'\mathrm{d}\xi'}{\sqrt{\xi^2-2\xi\xi'\cos\phi+\xi'^2}} = \\ &= \frac{8a^2}{\pi^2 R}\int\limits_{0}^{1} \mathrm{K}\left(\frac{2\sqrt{\xi\xi'}}{\xi+\xi'}\right)\frac{\sqrt{1-\xi'^2}\xi'}{\xi+\xi'}\mathrm{d}\xi', \end{aligned} \tag{3.8}$$

где K — полный эллиптический интеграл первого рода [2]. При $k \leqslant 1$ имеет место

[2] Полный эллиптический интеграл первого рода определяется как $\mathrm{K}(k) = \int\limits_0^1 \frac{\mathrm{d}t}{\sqrt{(1-t^2)(1-k^2t^2)}}$, где k^2 — параметр [119].

равенство:

$$\mathrm{K}(k) = \mathrm{K}\left(\frac{2\sqrt{k}}{1+k}\right)\frac{1}{1+k}. \tag{3.9}$$

В этом можно убедиться, записав $\mathrm{K}(k)$ в виде

$$\mathrm{K}(k) = \frac{1}{2}\int\limits_{-\pi/2}^{\pi/2}\frac{\mathrm{d}\phi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\phi}},$$

а затем сделав замену

$$\operatorname{tg}\phi = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{1-k}{1+k}}\operatorname{tg}\psi - \sqrt{\frac{1+k}{1-k}}\operatorname{ctg}\psi\right),$$

$\psi \in [0, \pi/2]$.

Поскольку $0 \leqslant \xi' \leqslant 1$ и нас интересует область $\rho \geqslant a$ (т. е. $\xi \geqslant 1$), то при замене $k \equiv \xi'/\xi \leqslant 1$ справедлива формула (3.9). В этом случае интеграл (3.8) примет вид:

$$\begin{aligned} u(\xi) &= \frac{8a^2}{\pi^2 R}\int\limits_0^1 \mathrm{K}\left(\frac{\xi'}{\xi}\right)\frac{\xi'}{\xi}\sqrt{1-\xi'^2}\mathrm{d}\xi' = \\ &= \frac{a^2}{\pi R}\left(\sqrt{\xi^2-1} + (2-\xi^2)\arcsin\frac{1}{\xi}\right). \end{aligned} \tag{3.10}$$

Возвращаясь к соотношению (3.6) и полагая $a/R \ll 1$ (обоснованность этого приближения будет обсуждена далее), получим

$$\frac{r}{R} = 1 - u\left(\frac{r\sin\theta}{a}\right)\frac{\cos\eta}{R} + \mathrm{O}\left(\left(\frac{u}{R}\right)^2\right), \tag{3.11}$$

или, после разложения по степеням a/R:

$$\frac{r}{R} = 1 - \alpha(\theta)\left(\frac{a}{R}\right)^n + \mathrm{O}\left(\left(\frac{a}{R}\right)^{n+1}\right). \tag{3.12}$$

Тогда выражения (3.7) и (3.10) с учетом (3.12) перепишутся следующим образом

$$\begin{aligned} \cos\eta &= \cos\theta\left\{1 + \alpha(\theta)\operatorname{tg}^2\theta\left(\frac{a}{R}\right)^n + \mathrm{O}\left(\left(\frac{a}{R}\right)^{n+1}\right)\right\}, \\ u\left(\frac{r\sin\theta}{a}\right) &= \frac{a^2}{\pi R}\left\{\frac{4}{3\sin\theta}\frac{a}{R} + \mathrm{O}\left(\left(\frac{a}{R}\right)^{n-1}\right)\right\}. \end{aligned}$$

при подстановке которых в (3.11), получим

$$n = 3,$$
$$\alpha = \frac{4}{3\pi \operatorname{tg}\theta}.$$

С точностью до слагаемых $\mathrm{O}\left(\left(\frac{a}{R}\right)^3\right)$, из формулы (3.5) разность потенциалов между контактом и точкой на поверхности, описываемой радиус-вектором $\mathbf{r}$, дается выражением

$$\int\limits_{\varphi(\theta)}^{\varphi(\Theta)} \mathrm{d}\varphi = \frac{i}{2\pi\sigma_s} \int\limits_{\theta}^{\Theta} \frac{\mathrm{d}\psi}{\sin\psi} = \frac{i}{2\pi\sigma_s} \ln\left(\frac{\operatorname{tg}(\Theta/2)}{\operatorname{tg}(\theta/2)}\right). \tag{3.13}$$

Здесь Θ — угол, под которым виден радиус контакта из центра гранулы, причем

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\Theta}{2}\right) = \frac{a}{2R} + \mathrm{O}\left(\left(\frac{a}{R}\right)^3\right).$$

При характере зависимости разности потенциалов от угла θ (3.13) основной вклад в разность потенциалов вносит величина Θ, а вклад удаленных участков поверхности, где начинается окрестность следующего контакта, достаточно оценивать по порядку величины, т. е. принимать для перепада напряжения на «полуконтакте» $\theta \approx \pi/2$ в уравнении (3.13). Таким образом, разность потенциалов на контакте оказывается

$$\delta\varphi \approx \frac{i}{\pi\sigma_s} \ln\left(\frac{2\sqrt{RR'}}{a}\right). \tag{3.14}$$

С учетом выражения (3.1) уравнение (3.14) дает сопротивление контакта при поверхностном механизме проводимости

$$\mathcal{R} = \frac{1}{3\pi\sigma_s} \ln\left(\frac{8(R+R')\sqrt{RR'}}{DF}\right). \tag{3.15}$$

Рассмотрим преобразование изменения пространственного масштаба системы

$$R_n \to k_R R_n \tag{3.16}$$

без изменения ее формы (а, следовательно, статистических свойств упаковки) и при сохранении макроскопических параметров системы: макроскопической плотности тока и давления; индекс n нумерует гранулы.

Поскольку деформации гранул полагаются малыми по сравнению с их размерами, влиянием деформаций на форму упаковки можно пренебречь. Следовательно, можно полагать, что перераспределение сил, сдавливающих гранулы, не произойдет: при преобразовании (3.16) все силы изменяются в одинаковое число раз. При заданном макроскопическом давлении p и преобразовании пространственных размеров (3.16) это означает $F_n \to k_R^2 F_n$. Таким образом, выражение под логарифмом в уравнении (3.15) не изменится, как и сопротивление отдельного контакта $\mathcal{R}_n$. Сохранение распределения сопротивлений контактов означает, что сохраняется и распределение токов по графу контактов в системе (рис. 3.4)[3] при заданной силе тока, т. е. $i_n \to k_R^2 i_n$ и (в силу сохранения $\mathcal{R}_n$) $\delta\varphi_n \to k_R^2 \delta\varphi_n$.

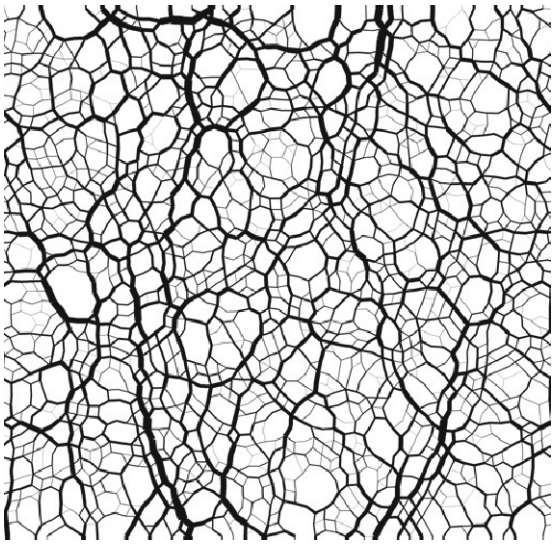

Рис. 3.4. Граф контактов гранулированной среды

Макроскопические плотность тока $\mathbf{J}$ и поле электрического напряжения Φ связаны соотношением

$$\mathbf{J} = -\sigma \nabla \Phi,$$

[3] Взято из [120]. Толщина линий пропорциональна силе давления вдоль контакта соседних гранул.

где σ — макроскопическая удельная электропроводность. При преобразовании (3.16) и сохранении плотности тока на отрезке δL, переходящем в $k_R\delta L$, $\delta\Phi \to k_R^2\delta\Phi$, т. е. $\nabla\Phi \to k_R\nabla\Phi$. Таким образом, при поверхностном механизме проводимости

$$\sigma \to k_R^{-1}\sigma. \tag{3.17}$$

Аналогичным образом можно показать, что, если бы преобразование пространственного масштаба (3.16) сопровождалось преобразованием сопротивлений контактов $\mathcal{R}_i \to k_{\mathcal{R}}\mathcal{R}_i$, то макроскопическая удельная электропроводность менялась бы по закону $\sigma \to \dfrac{\sigma}{k_R k_{\mathcal{R}}}$. Рассмотрим один из таких случаев на примере объемного механизма проводимости материала гранул.

Задача о распределении плотности тока через контакт радиуса a с точностью до коэффициента совпадает с задачей распределения заряда уединенного проводящего диска того же радиуса. Если полный заряд диска равен q, то поверхностная плотность заряда вычисляется по формуле [121]

$$\lambda = \frac{q}{2\pi a\sqrt{a^2-\rho^2}}.$$

Поэтому для плотности тока на контакте гранул мы вправе записать аналогичное выражение

$$j_{\text{гр}} = \frac{i}{2\pi a\sqrt{a^2-\rho^2}}. \tag{3.18}$$

Докажем, что формула (3.18) действительно дает постоянное значение электрического потенциала φ на контакте. Воспользуемся теоремой теории потенциалов, которая утверждает, что гармоническая функция g, обращающаяся на бесконечности в ноль и обладающая заданной нормальной производной $\dfrac{\partial g}{\partial z}$ на плоскости $z = 0$, определяется формулой [122]

$$g(x,y,z) = -\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \left.\frac{\partial g(x',y',z)}{\partial z}\right|_{z=0} \frac{\mathrm{d}x'\mathrm{d}y'}{\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+z^2}}. \tag{3.19}$$

Введем цилиндрическую систему координат так, чтобы контакт лежал в плоскости $z = 0$. В наших рассуждениях $g \equiv \varphi$, а нормальная производная $\frac{\partial\varphi}{\partial z}$

определяется из (3.18)

$$\left.\frac{\partial\varphi(\rho',z)}{\partial z}\right|_{\substack{z=0,\\ 0\leqslant\rho\leqslant a}} = -\frac{i}{2\pi a\sigma_{\text{гр}}\sqrt{a^2-\rho'^2}}, \tag{3.20}$$

$$\left.\frac{\partial\varphi(\rho',z)}{\partial z}\right|_{\substack{z=0,\\ \rho\geqslant a}} = 0, \tag{3.21}$$

где $\sigma_{\text{гр}}$ — удельная объемная проводимость материала гранул.

Таким образом, с учетом (3.20) и (3.21), а также принятых ранее обозначений, формула (3.19) запишется следующим образом

$$\varphi(\xi,\phi)|_{z=0} = \frac{i}{(2\pi)^2 a\sigma_{\text{гр}}}\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{1}\frac{\mathrm{d}\phi'\xi'\mathrm{d}\xi'}{\sqrt{1-\xi'^2}\sqrt{\xi^2+\xi'^2-2\xi\xi'\cos(\phi-\phi')}}. \tag{3.22}$$

Выражение (3.22) позволяет численно определить значение электрического потенциала φ, для удобства нормированного на величину $\dfrac{i}{4a\sigma_{\text{гр}}}$. На рис. 3.5 представлен результат расчета в безразмерных декартовых координатах, откуда следует, что контакт, действительно, является эквипотенциальной поверхностью, а значение потенциала на контакте согласуется с таковым в упомянутой выше задаче проводящего заряженного диска при формальном соответствии параметров $q = \dfrac{i}{2\pi\sigma_{\text{гр}}}$ [121].

Сопротивление контакта оказывается $\mathcal{R} = \dfrac{1}{2\sigma_{\text{гр}}a}$, и с учетом выражения (3.1) можно получить $\mathcal{R} \sim \dfrac{1}{R}\Big/\sqrt[3]{\dfrac{F}{R^2}}$. В этом случае при постоянном макроскопическом давлении $k_{\mathcal{R}} = \dfrac{1}{k_R}$ и, вместо закона (3.17), получается независимость удельной электропроводности массива от размера гранул. Закон скейлинга (3.17) характерен именно для чисто поверхностного механизма проводимости.

Следует обратить внимание, что если в выражении (3.14) под знаком логарифма при преобразовании масштаба получится отличный от единицы множитель, то сопротивления контактов будут меняться на слагаемое, а не на множитель. Это приведет к перераспределению токов в системе и невозможности

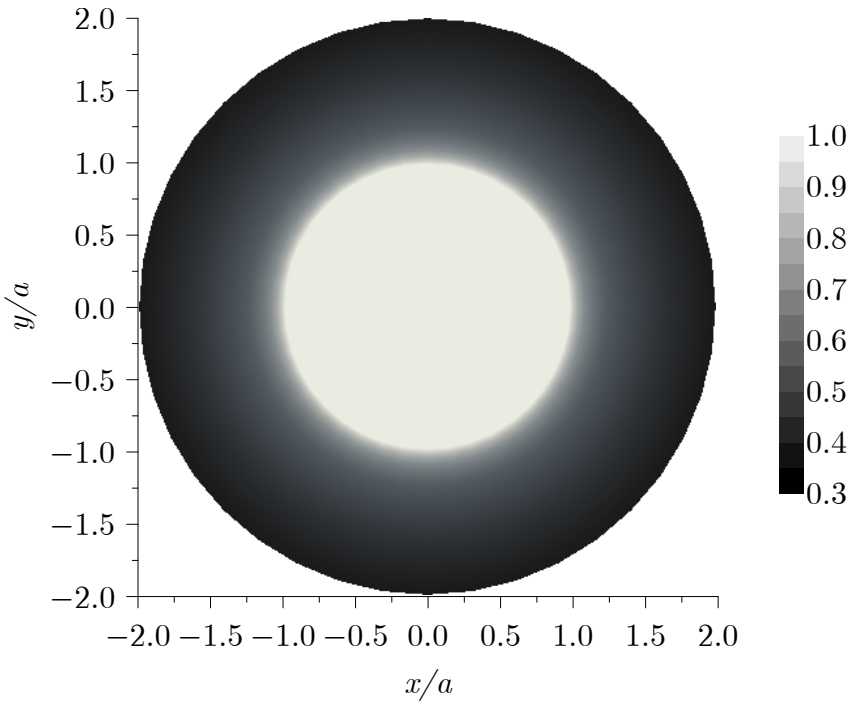

Рис. 3.5. Нормированный электрический потенциал вблизи и на самом контакте гранул

свести описание изменений в системе к преобразованиям подобия. Скейлинг будет невозможен. Тот факт, что множитель под логарифмом не появляется, обусловлен «герцевским» характером контакта гранул, который связывает a с силой сдавливания F и радиусами R и R' определенным образом и приводит к выражению (3.15). Так, например, если иметь дело с ситуацией, где a, по каким-либо причинам фиксировано, то уравнение (3.14) не приведет к скейлингу. Таким образом, возможность скейлинга при поверхностном механизме проводимости существенно привязана к герцевскому характеру контактов гранул.

В случае нерегулярных упаковок зерен сложной формы важно, что изменение размера всех зерен не приводит к изменению распределения напряжений в системе при заданном среднем напряжении, т. е. механическое напряжение на каждом контакте меняется на один и тот же множитель для всех контактов. Для того чтобы иметь закон скейлинга, сопротивление контактов должно меняться на множитель общий для всех контактов. В противном случае изменится распределение токов в системе и будет невозможно сделать выводы об

изменении макроскопической удельной электропроводности для нерегулярных упаковок гранул сложной формы.

3.2.2. Регулярные упаковки гранул

Результат (3.17) можно сопоставить с электропроводностями некоторых регулярных упаковок шаров, которые могут быть вычислены аналитически.

Для ряда регулярных упаковок одинаковых шаров (ПК — примитивная кубическая, ОЦК — объемно-центрированная кубическая, ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка, см. рис. 3.6) удельная электропроводность является шаровым тензором (величина электропроводности не зависит от направления) и электропроводность характеризуется единственным скаляром, как для изотропной среды.

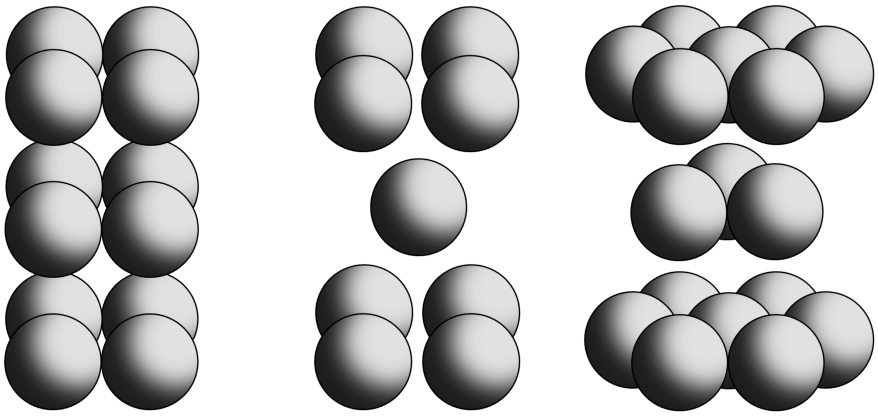

Рис. 3.6. Модели регулярных упаковок шаров

Можно в явном виде выписать $\sigma(c_1, c_2, c_3, c_4)$, где c_q, $q = 1, \ldots, 4$ — геометрические константы для каждого типа упаковки. Если в каждом слое N шаров, то количество контактов между двумя слоями вычисляется по формуле $c_1 N + \mathrm{O}(\sqrt{N})$ (в дальнейшем будем пренебрегать слагаемыми $\sim \sqrt{N}$, отвечающим за поверхностные эффекты); площадь многоугольника Вороного [4] s, построенного в плоскости слоя, определяется как $c_2 R^2$ (рис. 3.7); расстояние

[4] Многоугольник Вороного — многоугольник, сторонами которого являются серединные перпендикуляры отрезков, соединяющие центр рассматриваемого сечения шара плоскостью слоя с центрами сечений ближайших шаров; двумерный аналог ячейки Вигнера–Зейтца [123].

между соседними плоскостями h, проведенными через центры шаров одного слоя, равно c_3R; нормальная к плоскости слоя компонента сдавливающей силы f на каждом контакте равна c_4F (рис. 3.8). Значения констант c_q приведены в табл. 3.1.

Для макроскопической плотности тока имеем

$$J = \frac{c_1}{c_2}\frac{i}{R^2} = \frac{c_1}{c_2}\frac{\delta\varphi}{\mathcal{R}R^2},$$

где макроскопические величины $I = c_1Ni$ и $S = Ns$ определены в силу введенных геометрических параметров.

Таблица 3.1. Геометрические константы регулярных упаковок

Параметр	ПК	ОЦК	ГПУ
c_1	1	4	3
c_2	4	$\frac{16}{3}$	$2\sqrt{3}$
c_3	2	$\frac{2}{\sqrt{3}}$	$2\sqrt{\frac{2}{3}}$
c_4	1	$\frac{4}{\sqrt{3}}$	$\sqrt{6}$

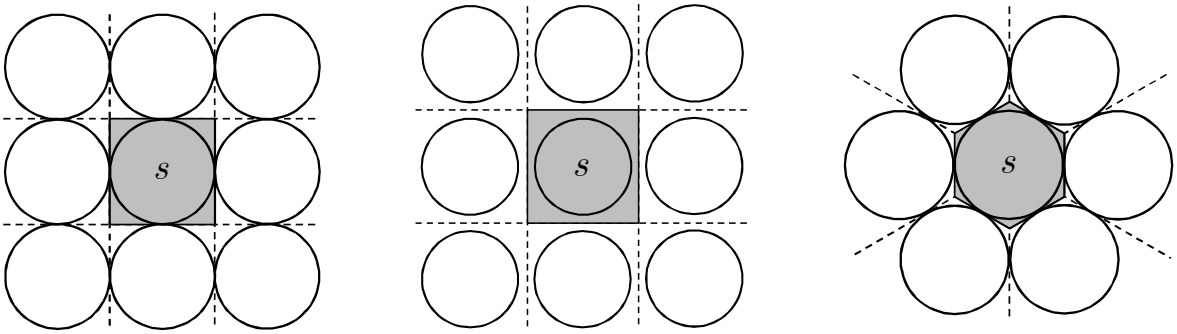

Рис. 3.7. Многоугольники Вороного

Если записать закон Ома для участка гранулированной среды

$$J = \sigma\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}z} = \sigma\frac{\delta\varphi}{h}, \tag{3.23}$$

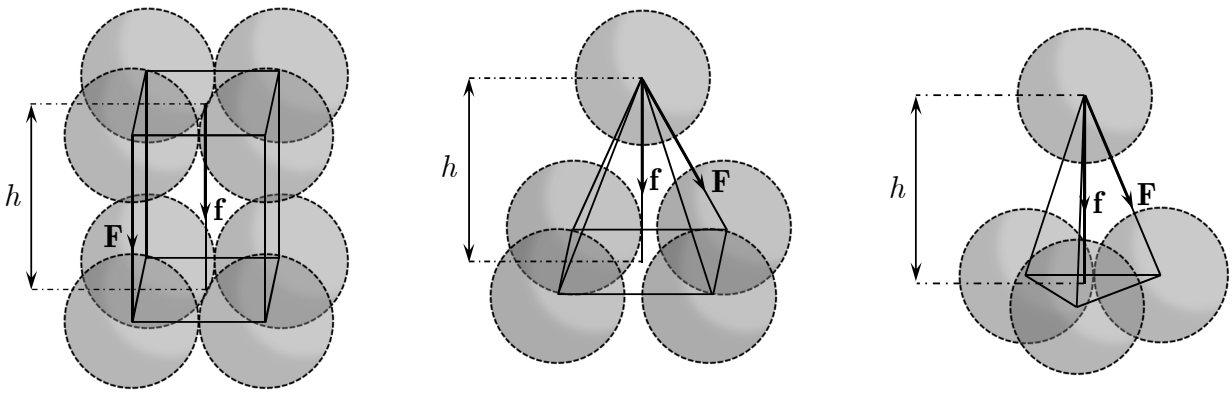

Рис. 3.8. К определению h и f

то в системе с (3.23) получим следующее соотношение

$$\sigma = \frac{c_1 c_3}{c_2} \frac{1}{\mathcal{R} R}. \tag{3.24}$$

Здесь сопротивление контакта определяется выражением

$$\mathcal{R} = \frac{1}{3\pi\sigma_s} \ln\left(\frac{16}{Dp}\frac{c_4}{c_2}\right),$$

где макроскопическое давление находится как

$$p = \frac{fN}{S} = \frac{c_4}{c_2}\frac{F}{R^2}.$$

Можно видеть, что выражение (3.24) обладает тем же свойством скейлинга (3.17), что и для случая произвольной упаковки гранул разных размеров.

3.3. Границы применимости предлагаемой модели

3.3.1. Малость деформаций

Чтобы оставаться в рамках задачи Герца, решение которой использовалось для получения результатов, следует исключить из рассмотрения напряжения в гранулированной среде, при которых деформации перестают быть малыми. Также малость деформаций гранул обеспечивает сохранения упаковки гранул и соответствующий граф контактов при масштабном преобразовании размеров системы, при котором выполним полученный закон скейлинга удельной электропроводности (3.17).

Для кварца параметр $D \sim 10^{-11}\,\text{Па}^{-1}$ [124]. При максимально возможных механических напряжениях на контактах $\left.\dfrac{F}{\pi a^2}\right|_{\max} \sim 10^9\,\text{Па}$, равных прочности кварца [124], из уравнения (3.1) можно получить

$$\left.\frac{a}{R}\right|_{\max} = \frac{\pi D}{2}\left.\frac{F}{\pi a^2}\right|_{\max} \sim 10^{-2}.$$

Таким образом, выполненные расчеты справедливы и для больших напряжений, вплоть до разрушения кварцевых гранул.

3.3.2. Пренебрежение адгезией

Следующее возможное ограничение связано с предположением слабого влияния адгезии — аналога поверхностного натяжения для твердых тел. В противном случае, когда сила адгезионного «слипания» гранул становится сравнима со сдавливающей силой, радиус контакта уже не будет определяться формулой (3.1), что приведет к нарушению закона скейлинга удельной электропроводности (3.17). Таким образом, потребуем выполнение соотношения для потенциальных энергий адгезии и упругой деформации: $W_{\text{адг}} \ll W_{\text{упр}}$, где [117]

$$W_{\text{адг}} = \pi a^2 \alpha = \pi\alpha \sqrt[3]{\left(\frac{DFR}{2}\right)^2},$$
$$W_{\text{упр}} = \frac{1}{5}\sqrt[3]{\frac{16 D^2 F^5}{R}},$$

где α — удельная поверхностная энергия, для кварца $\alpha \sim 10^{-2}\,\text{Дж}/\text{м}^2$ [125].

Полагая характерный размер гранул $R \sim 10^{-3}\,\text{м}$, оценим минимальное напряжение в рассматриваемой системе, при котором влиянием адгезии можно пренебречь:

$$\left.\frac{W_{\text{адг}}}{W_{\text{упр}}}\right|_{\max} = \frac{5\pi\alpha}{4R}\left(\left.\frac{F}{R^2}\right|_{\min}\right)^{-1} \sim 0.1,$$
$$\left.\frac{F}{R^2}\right|_{\min} \sim 10^2\,\text{Па}. \qquad (3.25)$$

3.3.3. Пренебрежение туннельным эффектом

Дополнительное ограничение снизу на механические напряжения в гранулированной среде связанно с эффективным увеличением размера контакта за счет эффекта туннелирования носителей заряда через контакт [112–115]. Обозначим за d — длину отрезка, соединяющего точки, лежащие на поверхностях соседних гранул, и перпендикулярного плоскости XY. Когда $d \sim d_{\text{мол}}$ (характерное молекулярное расстояние $d_{\text{мол}} \sim 1\,\text{нм}$) возможно туннелирование носителей заряда вследствие перекрытия волновых функций вне кристаллической структуры гранул [123]. Радиус контакта при этом становится равным $a + \Delta a$, где Δa удовлетворяет равенству

$$d(a + \Delta a) = d_{\text{мол}}. \tag{3.26}$$

В построенной теории полагается $\Delta a/a \ll 1$, однако это неравенство выполняется не во всех случаях. Например, в предельном случае для сил, сдавливающих гранулы, имеем: $\lim\limits_{F\to 0} \Delta a = \sqrt{R d_{\text{мол}}}$, $\lim\limits_{F\to 0} a = 0$ и $\lim\limits_{F\to 0} \Delta a/a = +\infty$, т. е. для выполнения условия $\Delta a \ll a$ сила сдавливания гранул должна быть достаточно велика.

Из геометрических соображений следует, что

$$d(\rho) = 2\left(R\left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\rho}{R}\right)^2}\right) + u(\rho) - u(0)\right). \tag{3.27}$$

Используя (3.8), вычислим u при $\rho = 0$:

$$u(0) = \frac{8a^2}{\pi^2 R}\int\limits_0^1 \mathrm{K}(0)\sqrt{1 - \xi'^2}\,\mathrm{d}\xi' = \frac{a^2}{R}, \tag{3.28}$$

в силу того, что $\mathrm{K}(0) = \pi/2$.

Делая подстановку (3.10), (3.28) в (3.27) и принимая во внимание малость отношений $\Delta a/a$ и a/R, получим

$$d(a + \Delta a) \approx \frac{16}{3\pi}\frac{\sqrt{2a(\Delta a)^3}}{R}.$$

Тогда равенство (3.26) с учетом (3.1) примет вид:

$$\left.\frac{F}{R^2}\right|_{\min} = \frac{2}{D}\left(\frac{3\pi}{16\sqrt{2}}\frac{d_{\text{мол}}}{R}\right)^{3/2}\left(\left.\frac{\Delta a}{a}\right|_{\max}\right)^{-9/4},$$

полагая максимальное относительное увеличение радиуса контакта $\left.\frac{\Delta a}{a}\right|_{\max} \sim 0.1$, имеем

$$\left.\frac{F}{R^2}\right|_{\min} \sim 10^3\,\text{Па}.$$

Полученное ограничение на минимальное давление в гранулированной среде соответствует давлению за счет собственного веса под слоем песка толщиной менее 10 см, т. е. удовлетворяется для типичных геологических систем, и является более жестким требованием, чем условие (3.25).

Заключение

Итоги выполненного исследования

Обнаружено, что сильная экспоненциальная зависимость растворимости и коэффициента молекулярной диффузии от температуры приводит к мгновенным диффузионным потокам слаборастворимого вещества сквозь пористую среду, насыщенной жидкостью. Этим диффузионным транспортом нельзя пренебречь, хотя амплитуда относительного изменения абсолютной температуры поверхности пористого массива не превышает 5%. Вследствие нелинейности потоков они имеют ненулевое среднее значение, создающее средний перенос массы.

Для случая всюду насыщенного раствора, основной результат заключается в выражении (1.12), а также в следствиях из него: для систем с гидродинамической дисперсией — (1.17) и систем с постоянным давлением — (1.21). Также показано, что температурная волна может привести как к насыщению, так и к обеднению приповерхностной зоны нерастворенного вещества в системах с преобладанием молекулярной диффузии; и только к насыщению в системах с гидродинамической дисперсией. Кроме того, показан принципиальный способ создания структур роста нерастворенной фазы.

Обнаружены эффекты диффузионного перераспределения вещества в массиве при контакте с резервуаром этого вещества (например, атмосферой): возникает пузырьковая фаза в приповерхностной области среды — «насыщение»; на глубине массива концентрация растворенного газа уменьшается по сравнению с значением растворимости при средней температуре — «вентиляция». Выявлены зависимости обнаруженных эффектов от величин средней температуры и амплитуды температурной волны. Построена приближенная аналитическая теория процесса, описывающая насыщение среды газом.

Для двухкомпонетной смеси газов в изотермических условиях и случая преобладания гидродинамической дисперсии над молекулярной диффузией по-

казано, что хотя в глубине массива отношение массовых долей компонент газа равно отношению скоростей генерации их массы, в приповерхностном слое возможно отклонение состава формирующегося пузырькового горизонта от такового на глубине. Полученные профили долевого состава формирующихся пузырьков примечательны тем, что толщина приповерхностного переходного слоя тем больше, чем сильнее отличаются растворимости газов в жидкости (минимальная толщина наблюдается при одинаковой растворимости). Также установлено, что при наличии колебаний температуры поверхности относительное содержание компоненты газовой смеси в пузырьковом горизонте зависит лишь от ее парциального давления на поверхности массива и однородно в пространстве.

В работе установлен характер зависимости макроскопической удельной электропроводности σ гранулированных массивов, подверженных механическим нагрузкам, с поверхностным механизмом проводимости от характерного размера зерен R: $\sigma \sim 1/R$. Показано, что результат не является тривиальным: при объемной проводимости зерен σ нечувствительно к характерному размеру зерен, а при нарушении «Герцевского» характера механических контактов и поверхностного характера проводимости никаких свойств скейлинга не возникает.

Свойство скейлинга $\sigma \sim 1/R$ получено для нерегулярных упаковок зерен произвольной формы. Также вычислены электропроводности для регулярных упаковок шаровых гранул одинакового размера. Как и ожидалось, для них справедлив тот же закон скейлинга.

Найдены границы применимости теории: напряжения должны быть меньше напряжения разрушения гранул (для кварца $\sim 10^9$ Па), но превышать 10^3 Па (что соответствует давлению за счет собственного веса под слоем песка толщиной менее 10 см). Выполнение описанных условий вполне типично в практических ситуациях.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Изложенная методология исследования влияния температурной волны на диффузионный транспорт слаборастворимых веществ в пористых средах, на-

сыщенных жидкостью, позволяет расширить круг рассматриваемых явлений. Например, дальнейшая разработка темы предполагает учет замерзания раствора в реальных климатических условиях существования природных систем. Также остаются перспективными вопросы выявления скейлинга макроскопической удельной электропроводности гранулированных сред на основе новых экспериментальных данных.

Список литературы

1. Голдобин Д. С., Краузин П. В. Насыщение затопленных почв двухкомпонентной смесью газов // Вестник ПНИПУ. Механика. 2013. № 4. С. 33–41.
2. Голдобин Д. С., Краузин П. В. Скейлинг свойств электропроводности гранулированных сред // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99, № 5. С. 314–318.
3. Krauzin P. V., Goldobin D. S. Effect of temperature wave on the gas transport in liquid-saturated porous media // The European Physical Journal Plus. 2014. Vol. 129, no. 10. P. 221 (1–8).
4. Goldobin D. S., Krauzin P. V. Formation of bubbly horizon in liquid-saturated porous medium by surface temperature oscillation // Physical Review E. 2015. Vol. 92, no. 6. P. 063032 (1–8).
5. Голдобин Д. С., Краузин П. В. Теоретическое исследование электропроводности гранулированных сред // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2012. № 4 (22). С. 44–47.
6. Голдобин Д. С., Краузин П. В. Влияние годовой волны температуры на диффузионный транспорт атмосферного азота в затопленных почвах // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2012. № 4 (22). С. 48–51.
7. Голдобин Д. С., Краузин П. В. Насыщение затопленных почв атмосферным азотом под действием годовой температурной волны // Труды IX Всероссийской научной конференции им. Ю. И. Неймарка «Нелинейные колебания механических систем» / Нижегородский государственный национальный исследовательский университет им. Н. И. Лобачевского. Нижний Новгород: 2012. С. 267–271.
8. Краузин П. В., Голдобин Д. С. Влияние годовой волны температуры на диффузионную вентиляцию торфяных болот и затопленных почв // Материалы краевой научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Физика для Пермского края» / Пермский государственный национальный исследовательский университет. Пермь: 2012.

С. 8–11.

9. Голдобин Д. С., Краузин П. В. Насыщение затопленных почв двухкомпонентной смесью газов // Тезисы докладов всероссийской научно-технической интернет-конференции студентов и молодых ученых «Прикладная математика, механика и процессы управления» / Пермский национальный исследовательский политехнический университет. Пермь: 2014. С. 112–112.
10. Краузин П. В., Голдобин Д. С. Формирование пузырькового горизонта в затопленных почвах под действием годовой волны температуры // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-конференции молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках» / Пермский национальный исследовательский политехнический университет. Пермь: 2012. С. 40–41.
11. Голдобин Д. С., Краузин П. В. Влияние годовой волны температуры на диффузионный транспорт атмосферного азота в затопленных почвах // Тезисы конференции молодых ученых «Неравновесные процессы в сплошных средах» / Пермский государственный национальный исследовательский университет. Пермь: 2012. С. 42.
12. Голдобин Д. С., Краузин П. В. Теоретическое исследование электропроводности гранулированных сред // Тезисы конференции молодых ученых «Неравновесные процессы в сплошных средах» / Пермский государственный национальный исследовательский университет. Пермь: 2012. С. 43.
13. Голдобин Д. С., Краузин П. В. Теоретическое исследование электропроводности песчаных массивов // Тезисы докладов XVII Зимней школы по механике сплошных сред / Институт механики сплошных сред УрО РАН. Пермь: 2013. С. 97.
14. Голдобин Д. С., Краузин П. В. Формирование газовых горизонтов в пористых массивах, насыщенных жидкостью, при колебаниях температуры // Тезисы докладов XVII Зимней школы по механике сплошных сред / Институт механики сплошных сред УрО РАН. Пермь: 2013. С. 205.

15. Markham A. E., Kobe K. A. The Solubility of Gases in Liquids // Chemical Reviews. 1941. Vol. 28, no. 3. P. 519–588.
16. Battino R., Clever H. L. The Solubility of Gases in Liquids // Chemical Reviews. 1966. Vol. 66, no. 4. P. 395–463.
17. Wilhelm E., Battino R. Thermodynamic Functions of the Solubilities of Gases in Liquids at 25° C // Chemical Reviews. 1973. Vol. 73, no. 1. P. 1–9.
18. Wilhelm E., Battino R., Wilcock R. J. Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water // Chemical Reviews. 1977. Vol. 77, no. 2. P. 219–262.
19. Gamsjäger H., Lorimer J. W., Salomon M. et al. The IUPAC-NIST Solubility Data Series: A guide to preparation and use of compilations and evaluations (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2010. Vol. 82, no. 5. P. 1137–1159.
20. Henry W. Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1802. Vol. 93. P. 29–42 + 274–276.
21. Valentiner S. Über die Löslichkeit der Edelgase in Wasser // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. 1927. Bd. 42, H. 4. S. 253–264.
22. Morisson T. J., Johnstone N. B. Solubilities of the Inert Gases in Water // Journal of the Chemical Society. 1954. P. 3441–3446.
23. Jhon M. S., Eyring H., Sung Y. K. Solubility of gases in water // Chemical Physics Letters. 1972. Vol. 13, no. 1. P. 36–39.
24. Pierotti R. A. The solubility of gases in liquids // The Journal of Physical Chemistry. 1963. Vol. 67, no. 9. P. 1840–1845.
25. Pierotti R. A. Aqueous Solutions of Nonpolar Gases // The Journal of Physical Chemistry. 1965. Vol. 69, no. 1. P. 281–288.
26. Pierotti R. A. A Scaled Particle Theory of Aqueous and Nonaqueous Solutions // Chemical Reviews. 1976. Vol. 76, no. 6. P. 717–726.
27. Ligny C. L. de, Veen N. G. van der. A test of Pierotti's theory for the solubility of gases in liquids, by means of literature data on solubility and entropy of

solution // Chemical Engineering Science. 1972. Vol. 27, no. 2. P. 391–401.

28. Akbari A., Modarress H. Modification of the Scaled Particle Theory for Solubility of Non-Polar Gases in Water // Journal of Solution Chemistry. 2013. Vol. 42, no. 3. P. 615–633.
29. Garde S., García A. E., Pratt L. R., Hummer G. Temperature dependence of the solubility of non-polar gases in water // Biophysical Chemistry. 1999. Vol. 78, no. 1–2. P. 21–32.
30. Braibanti A., Fisicaro E., Dallavalle F. et al. Molecular Thermodynamic Model for the Solubility of Noble Gases in Water // The Journal of Physical Chemistry. 1994. Vol. 98, no. 2. P. 626–634.
31. Weiss R. F. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater // Deep-Sea Research. 1970. Vol. 17, no. 4. P. 721–735.
32. Wilcock R. J., Battino R. Solubility of oxygen–nitrogen mixture in water // Nature. 1974. Vol. 252. P. 614–615.
33. Emerson S., Stump C., Wilbur D., Quay P. Accurate measurement of O_2, N_2, and Ar gases in water and the solubility of N_2 // Marine Chemistry. 1999. Vol. 64, no. 4. P. 337–347.
34. King M. B. Phase equilibrium in mixtures. Oxford: Pergamon, 1969. P. 585.
35. Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. Transport Phenomena. 2^{nd} edition. John Wiley & Sons, Inc., 2002. P. 897.
36. Nield D. A., Bejan A. Convection in Porous Media. 4-th edition. New York: Springer, 2013. P. 778.
37. Sahimi M. Flow phenomena in rocks: from continuum models to fractals, percolation, cellular automata, and simulated annealing // Reviews of Modern Physics. 1993. Vol. 65, no. 4. P. 1393–1534.
38. Donaldson J. H., Istok J. D., Humphrey M. D. et al. Development and Testing of a Kinetic Model for Oxygen Transport in Porous Media in the Presence of Trapped Gas // Ground Water. 1997. Vol. 35, no. 2. P. 270–279.
39. Donaldson J. H., Istok J. D., O'Reilly K. T. Dissolved Gas Transport in the

Presence of a Trapped Gas Phase: Experimental Evaluation of a Two-Dimensional Kinetic Model // Ground Water. 1998. Vol. 36, no. 1. P. 133–142.

40. Goldobin D. S., Brilliantov N. V. Diffusive counter dispersion of mass in bubbly media // Physical Review E. 2011. Vol. 84, no. 5. P. 056328 (1–9).
41. Goldobin D. S., Brilliantov N. V., Levesley J. et al. Non-Fickian diffusion and the accumulation of methane bubbles in deep-water sediments // The European Physical Journal E. 2014. Vol. 37, no. 5. P. 45 (1–6).
42. McKay G. Onset of double-diffusive convection in a saturated porous layer with time-periodic surface heating // Continuum Mechanics and Thermodynamics. 1998. Vol. 10, no. 4. P. 241–251.
43. Malashetty M. S., Basavaraja D. Effect of time-periodic boundary temperatures on the onset of double diffusive convection in a horizontal anisotropic porous layer // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2004. Vol. 47, no. 10–11. P. 2317–2327.
44. Cates M. E., Wittmer J. P., Bouchaud J.-P., Claudin P. Jamming, Force Chains, and Fragile Matter // Physical Review Letters. 1998. Vol. 81, no. 9. P. 1841–1844.
45. Bouchaud J.-P., Claudin P., Levine D., Otto M. Force chain splitting in granular materials: A mechanism for large-scale pseudo-elastic behaviour // The European Physical Journal E. 2001. Vol. 4. P. 451–457.
46. Liu C.-h., Nagel S. R., Schester D. A. et al. Force Fluctuations in Bead Packs // Science. 1995. Vol. 269. P. 513–515.
47. Coppersmith S. N., Liu C.-h., Majumdar S. et al. Model for force fluctuations in bead packs // Physical Review E. 1996. Vol. 53, no. 5. P. 4673–4685.
48. Mueth D. M., Jaeger H. M., Nagel S. R. Force distribution in a granular medium // Physical Review E. 1998. Vol. 57, no. 3. P. 3164–3169.
49. Majmudar T. S., Behringer R. P. Contact force measurements and stress-induced anisotropy in granular materials // Nature. 2005. Vol. 435. P. 1079–1082.
50. Peters J. F., Muthuswamy M., Wibowo J., Tordesillas A. Characterization of

force chains in granular material // Physical Review E. 2005. Vol. 72, no. 4. P. 041307 (1–8).

51. Kondic L., Goullet A., O'Hern C. S. et al. Topology of force networks in compressed granular media // Europhysics Letters. 2012. Vol. 97, no. 5. P. 54001 (1–6).
52. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Ч. I. 5-е, стереот. изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. С. 616.
53. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. С. 927.
54. Yurkovetsky Y., Brady J. F. Statistical mechanics of bubbly liquids // Physics of Fluids. 1996. Vol. 8, no. 4. P. 881–895.
55. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М., Пукинский И. Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. С. 240.
56. Archer A. Methane hydrate stability and anthropogenic climate change // Biogeosciences. 2007. Vol. 4. P. 521–544.
57. Davie M. K., Buffett B. A. A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor // Journal of Geophysical Research. 2001. Vol. 106, no. B1. P. 497–514.
58. Davie M. K., Buffett B. A. A steady state model for marine hydrate formation: Constraints on methane supply from pore water sulfate profiles // Journal of Geophysical Research. 2003. Vol. 108, no. B10. P. 2495 (1–13).
59. Garg S. K., Pritchett J. W., Katoh A. et al. A mathematical model for the formation and dissociation of methane hydrates in the marine environment // Journal of Geophysical Research. 2008. Vol. 113, no. B1. P. 01201 (1–32).
60. Haacke R. R., Westbrook G. K., Riley M. S. Controls on the formation and stability of gas hydrate-related bottom-simulating reflectors (BSRs): A case study from the west svalbard continental slope // Journal of Geophysical Research. 2008. Vol. 113, no. B5. P. 05104 (1–17).

61. Holloway S. An Overview of the Underground Disposal of Carbon Dioxide // Energy Conversion and Management. 1997. Vol. 38. P. S193–S198.
62. Baines S. J., Worden R. H. Geological storage of carbon dioxide // Geological Society, Special Publications. 2004. Vol. 233. P. 1–6.
63. Metz B., Davidson O., de Coninck H. et al. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press, 2005. P. 442.
64. Rochelle C. A., Camps A. P., Long D. et al. Can CO_2 hydrate assist in the underground storage of carbon dioxide? // Special Publications Geological Society. 2009. Vol. 319. P. 171–183.
65. Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Рыжик В. М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. Недра, 1984. С. 211.
66. Abaci S., Edwards J. S., Whittaker B. N. Relative Permeability Measurements for Two Phase Flow in Unconsolidated Sands // Mine Water and the Environment. 1992. Vol. 11, no. 2. P. 11–26.
67. Соколов И. М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // УФН. 1986. Т. 150, № 2. С. 221–255.
68. Любимов Д. В., Шкляев С. В. О неустойчивости движения капель в фильтрационных потоках // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 2005. № 5. С. 124–132.
69. Lyubimov D. V., Shklyaev S., Lyubimova T. P., Zikanov O. Instability of a drop moving in a Brinkman porous medium // Physics of Fluids. 2009. Vol. 21. P. 014105 (1–9).
70. Firoozabadi A., Ottesen B., Mikklesen M. Measurements of Supersaturation and Critical Gas Saturation // SPE Formation Evaluation. 1992. Vol. 7, no. 4. P. 337–344.
71. Moulu J. C. Solution-Gas Drive: Experiments and Simulation // Journal of Petroleum Science and Engineering. 1989. Vol. 2, no. 4. P. 379–386.
72. Saffman P. G., Taylor G. The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid // Proceedings of the Royal

Society A. 1958. Vol. 245, no. 1242. P. 312–329.

73. Soret M. C. Sur l'État d'Équilibre Que Prend au Point de Vue de Sa Concentration une Dissolution Saline Primitivement Homogéne dont Deux Parties Sont Portées a des Températures Différentes // Archives des sciences physiques et naturelles. 1879. Vol. 2. P. 49–61.
74. Ершов Э. Д. Общая геокриология. М.: Изд-во МГУ, 2002. С. 682.
75. Richter J. Evidence for Significance of Other-Than-Normal Diffusion Transport in Soil Gas Exchange // Geoderma. 1972. Vol. 8, no. 2–3. P. 95–101.
76. Saffman P. G. A theory of dispersion in a porous medium // Journal of Fluid Mechanics. 1959. Vol. 6, no. 3. P. 321–349.
77. Макарычев С. В., Мазиров М. А. Теплофизика почв: методы и свойства. Суздаль, 1996. С. 231.
78. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е, дополн. и перераб. изд. М.: Наука, 1972. С. 721.
79. Verhallen P. T. H. M., Oomen L. J. P., Elsen A. J. J. M. van der et al. The Diffusion Coefficients of Helium, Hydrogen, Oxygen and Nitrogen in Water Determined from the Permeability of a Stagnant Liquid Layer in the Quasi-Steady State // Chemical Engineering Science. 1984. Vol. 39, no. 11. P. 1535–1541.
80. Sachs W. The diffusional transport of methane in liquid water: method and result of experimental investigation at elevated pressure // Journal of Petroleum Science and Engineering. 1998. Vol. 21. P. 153–164.
81. Zeebe R. E. On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO_2, HCO_3^-, and CO_3^{2-} and their dependence on isotopic mass // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. Vol. 75. P. 2483–2498.
82. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. 5-е, стереот. изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. С. 736.
83. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2-nd edition. New York: Academic Press, 1982. P. 303.
84. Goldobin D. S. Non-Fickian Diffusion Affects the Relation between the Salin-

ity and Hydrate Capacity Profiles in Marine Sediments // Comptes Rendus Mécanique. 2013. Vol. 341, no. 4–5. P. 386–392.

85. Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. С. 392.
86. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоин. М.: Атомиздат, 1976. С. 1008.
87. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. 2-е, доп. и перераб. изд. М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. С. 699.
88. Baranenko V. I., Sysoev V. S., Fal'kovskii L. N. et al. The solubility of nitrogen in water // Soviet Journal of Atomic Energy. 1990. Vol. 68, no. 2. P. 162–165.
89. Baranenko V. I., Fal'kovskii L. N., Kirov V. S. et al. Solubility of oxygen and carbon dioxide in water // Soviet Journal of Atomic Energy. 1990. Vol. 68, no. 4. P. 342–346.
90. Yamamoto S., Alcauskas J. B., Crozier T. E. Solubility of Methane in Distilled Water and Seawater // Journal of Chemical and Engineering Data. 1976. Vol. 21, no. 1. P. 78–80.
91. Berson A., Choi H.-W., Pharoah J. G. Determination of the effective gas diffusivity of a porous composite medium from the three-dimensional reconstruction of its microstructure // Physical Review E. 2011. Vol. 83. P. 026310 (1–12).
92. Френкель Я. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 592.
93. Фогельсон Р. Л., Лихачев Е. Р. Температурная зависимость вязкости // ЖТФ. 2001. Т. 71, № 8. С. 128–131.
94. Электронная библиотека «Нефть-газ». URL: http://www.oglib.ru/tabl/table2.html.
95. Groenigen K. J. van, Osenberg C. W., Hungate B. A. Increased soil emissions of potent greenhouse gases under increased atmospheric CO_2 // Nature. 2011. Vol. 475. P. 214–216.
96. Aselmann I., Crutzen P. J. Global Distribution of Natural Freshwater Wetlands

and Rice Paddies, their Net Primary Productivity, Seasonality and Possible Methane Emissions // Journal of Atmospheric Chemistry. 1989. Vol. 8, no. 4. P. 307–358.

97. Petit J. R., Jouzel J., Raynaud D. et al. Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostok ice core, Antarctica // Nature. 1999. Vol. 399. P. 429–436.
98. European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA) community members. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core // Nature. 2004. Vol. 429. P. 623–628.
99. Hunter S. J., Goldobin D. S., Haywood A. M. et al. Sensitivity of the global submarine hydrate inventory to scenarios of future climate change // Earth and Planetary Science Letters. 2013. Vol. 367. P. 105–115.
100. Barenblatt G. I., Yentov V. M., Ryzhik V. M. Theory of Fluid Flows Through Natural Rocks. Springer, 2010. P. 412.
101. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1968. С. 720.
102. Buffett B. A., Zatsepina O. Y. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media // Marine Geology. 2000. Vol. 164, no. 1–2. P. 69–77.
103. Тарунин Е. Л. Вычислительный эксперимент в задачах свободной конвекции. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. С. 225.
104. Намиот А. Ю. Растворимость газов в воде. М.: Недра, 1991. С. 177.
105. Mavko G., Mukerji T., J. Dvorkin. The Rock Physics Handbook. 2-nd edition. Cambridge University Press, 2009. P. 340.
106. Goldobin D. S. Scaling of transport coefficients of porous media under compaction // Europhysics Letters. 2011. Vol. 95, no. 6. P. 64004 (1–6).
107. Roberts J. N., Schwartz L. M. Grain consolidation and electrical conductivity in porous media // Physical Review B. 1985. Vol. 31, no. 9. P. 5990–5997.
108. Revil A., Glover P. V. J. Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays // Geophysical Research Letters. 1998. Vol. 25,

no. 5. P. 691–694.

109. Waxman M. H., Smits L. J. M. Electrical Conductivities in Oil-Bearing Shaly Sands // Society of Petroleum Engineers Journal. 1968. Vol. 8, no. 2. P. 107–122.
110. Pride S. Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media // Physical Review B. 1994. Vol. 50, no. 21. P. 15678–15696.
111. Shahidi M., Hasted J. B., Jonscher A. K. Electrical properties of dry and humid sand // Nature. 1975. Vol. 258. P. 595–597.
112. Кулик И. О., Шехтер Р. И. Кинетические явления и эффекты дискретности заряда в гранулированных средах // ЖЭТФ. 1975. Т. 68, № 2. С. 623–640.
113. Аверин Д. В., Лихарев К. К. Когерентные колебания в туннельных переходах малых размеров // ЖЭТФ. 1986. Т. 90, № 2. С. 733–743.
114. Залунин В. О., Крупенин В. А., Васенко С. А., Зорин А. Б. Моделирование одноэлектронных процессов в тонких гранулированных хромовых пленках // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91, № 8. С. 436–441.
115. Ioselevich A. S. Coulomb zero bias anomaly for fractal geometry and conductivity of granular systems near the percolation threshold // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91, № 1. С. 43–50.
116. Hertz H. Über die Berührung fester elastischer Körper // Journal für die reine und angewandte Mathematik. 1881. Bd. 92. S. 156–171.
117. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости. 5-е, стереот. изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. С. 264.
118. Бодрова А. С., Бриллиантов Н. В., Лоскутов А. Ю. Броуновское движение в гранулярных газах вязкоупругих частиц // ЖЭТФ. 2009. Т. 136, № 6. С. 1094–1104.
119. Справочник по специальным функциям / Под ред. А. Абрамовиц, И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 832.
120. Smart A., Umbanhowar P., Ottino J. Effects of self-organization on transport

in granular matter: A network-based approach // Europhysics Letters. 2007. Vol. 79. P. 24002 (1–6).

121. Джексон Дж. Классическая электродинамика / Под ред. Э. Л. Бурштейн. М.: Мир, 1965. С. 703.
122. Владимиров В. С., Жаринов В. В. Уравнения математической физики. 2-е, стереотип. изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. С. 400.
123. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. С. 472.
124. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. Государственное издательство физико-математической литературы, 1962. С. 78.
125. Красовский А. Н., Шмыков А. Ю., Филиппов В. Н. и др. Исследование поверхностных свойств покрытий смеси полистирола и полистиролсульфокислоты на плавленном кварцевом стекле // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 4. С. 51–58.
126. Погода и климат. URL: http://www.pogodaiklimat.ru.

Приложение А

Температура воздуха

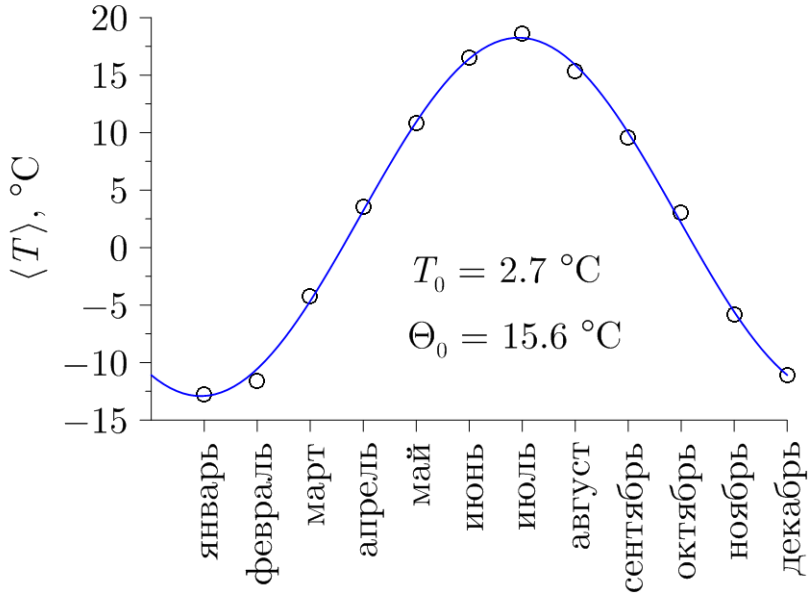

Рис. А.1. Среднемесячная температура воздуха в Перми (58 ° с. ш.) [126]

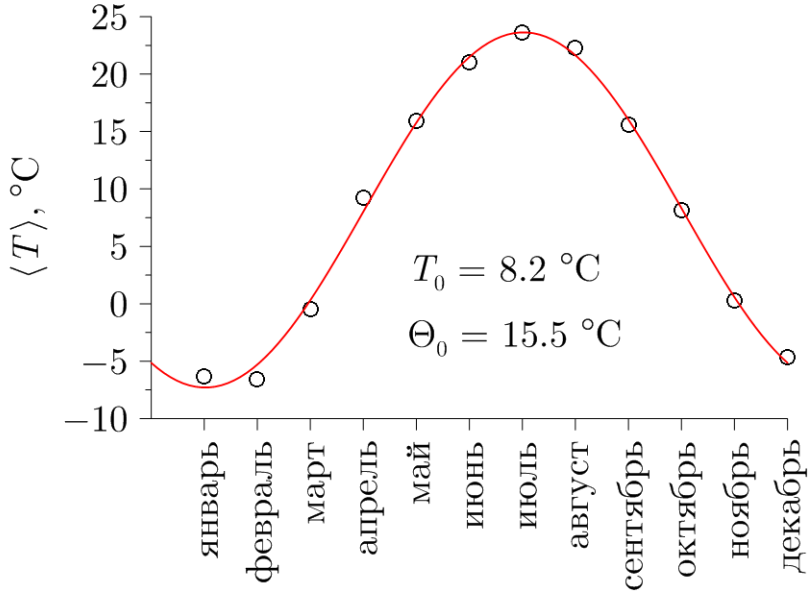

Рис. А.2. Среднемесячная температура воздуха в Волгограде (49 ° с. ш.) [126]

Приложение Б

Коэффициент диффузии

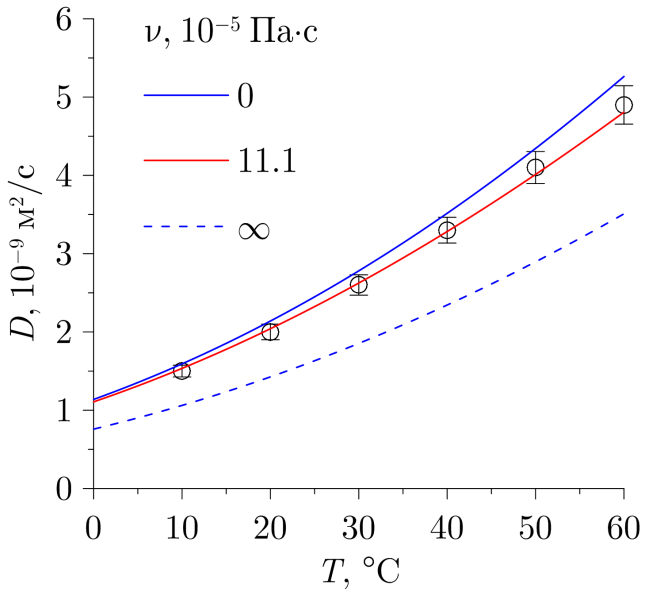

Рис. Б.1. Температурная зависимость коэффициента диффузии азота в воде. Экспериментальные данные взяты из [79]

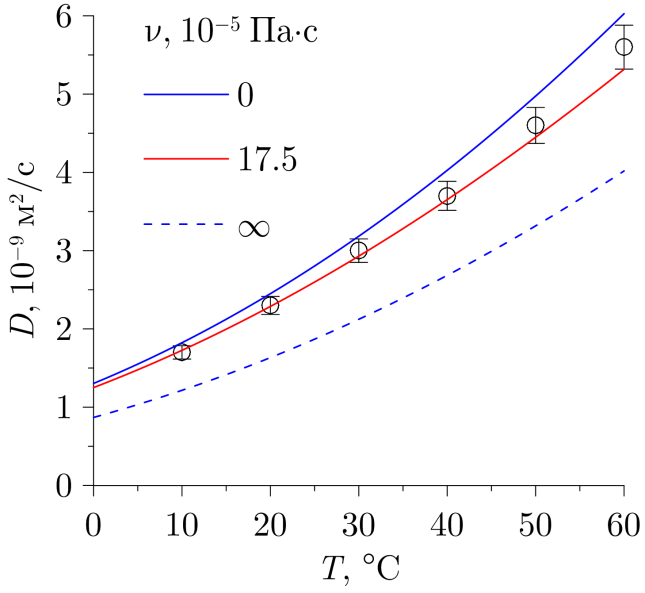

Рис. Б.2. Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в воде. Экспериментальные данные взяты из [79]

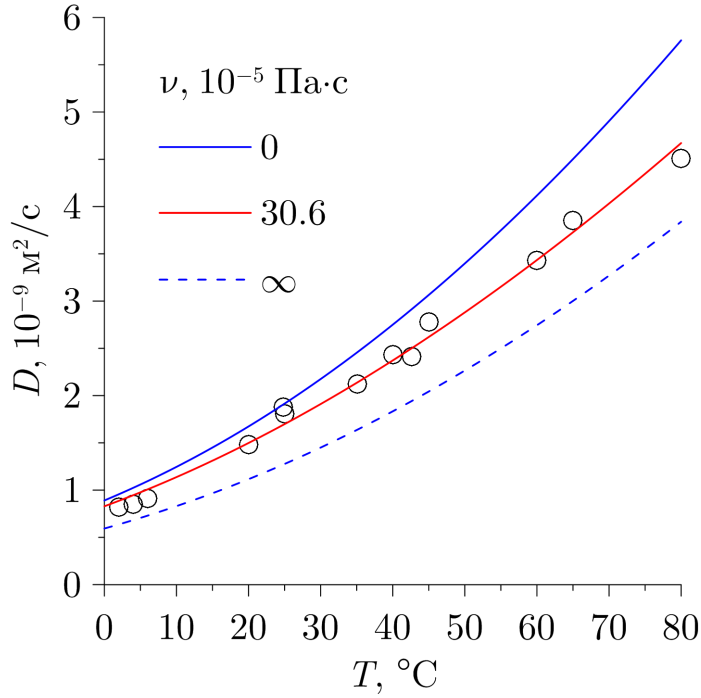

Рис. Б.3. Температурная зависимость коэффициента диффузии метана в воде. Экспериментальные данные взяты из [80]

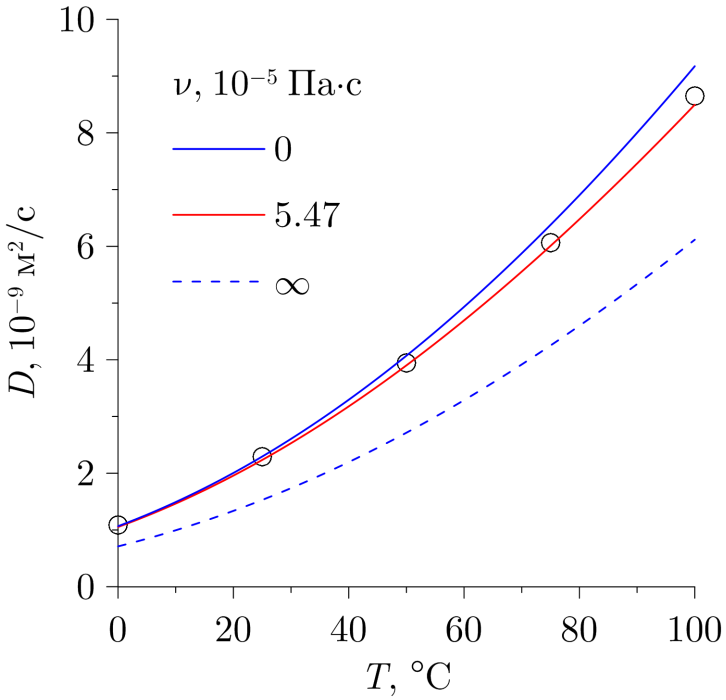

Рис. Б.4. Температурная зависимость коэффициента диффузии углекислого газа в воде. Экспериментальные данные взяты из [81]