

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ БЕЗОПАСНОГО РАЗВИТИЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи
УДК 544.034.24

КУЦЕПАЛОВ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ



ОСОБЕННОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И РЕАБИЛИТАЦИИ СИЛЬНО
КОНТРАСТНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

Научный руководитель
д.ф.-м.н. Л.В. Матвеев

г. Москва
2021

Содержание

Введение	4
Актуальность.....	4
Цель работы.....	5
Научная новизна работы.	5
Научная и практическая значимость	6
Основные результаты, выносимые на защиту	6
Личный вклад автора	7
Апробация работы.....	7
Публикации.	8
Структура и объем работы.....	8
Краткий обзор состояния проблемы	8
Глава 1 Влияние случайно-неоднородного диффузионного барьера на перенос примеси в статистически однородной двупористой среде	12
1.1 Введение	12
1.2 Постановка задачи и основные соотношения.....	14
1.3 Эффективная мощность источника	16
Вклад матрицы, $Qm(t)$	17
Вклад проколов, Qpt	20
1.4 Описание переноса в двупористой среде в безбарьерной задаче	25
Определение функции памяти $\Lambda(p)$	28
Интервал $t \ll ta$	32
Интервал $ta \ll t \ll tb$	32
Интервал $t \gg tb$	32
1.5 Режимы переноса в ДС при наличии барьера	33
Характеристики переноса, определяемого выходом частиц примеси по матрице барьера.....	33
Характеристики переноса, определяемого выходом частиц примеси по проколам	35
1.6 Асимптотики концентрации.....	37
Вклад матрицы	38
Вклад проколов	40
1.7 Ключевые результаты и заключение	40
Глава 2 Исследование динамики очистки геологических сред с двупористой структурой путем выщелачивания загрязнений фильтрующимся флюидом	42
2.1 Введение	42
2.2 Постановка задачи	44
2.3 Режимы очистки	47
Поведение примеси в трещинах.....	48
Поведение примеси в блоках	53
2.4 Ключевые результаты и заключение	55
Глава 3 Влияние наличия коллоидных частиц, адсорбирующих примесь, на динамику загрязнения и очистки сред с двупористой структурой	56

3.1 Коллоидно-усиленный перенос примеси в двупористых средах.....	56
3.2 Постановка задачи	59
3.3 Описание обмена примесью между раствором в трещинах и в матрице, и коллоидной подсистемой	60
Функция обмена примесью между коллоидами и раствором Q	60
Функция обмена примесью между пористыми блоками матрицы и раствором в трещинах q	61
3.4 Расчет выражения для концентрации	62
3.5 Расчет моментов функции распределения.....	63
Число частиц, адсорбированных на коллоидах	63
Среднее смещение частиц примеси.....	63
Дисперсия	63
3.6 Описание режимов переноса	63
Случай А: $ta \ll \tau \ll t2 \ll t1 \ll t3 \ll tb$	64
Случай В: $ta \ll \tau \ll t2 \ll t1 \ll tb \ll t3$	66
Случай С: $ta \ll \tau \ll tb \ll t2 \ll t1 \ll t3$	67
3.7 Коллоидно-усиленное выщелачивание примеси в статистически однородных двупористых средах	69
Постановка задачи	69
Анализ влияния коллоидных частиц на процесс вымывания загрязнений.....	71
3.8 Ключевые результаты и заключение	75
<i>Глава 4 Вопросы ограничения, эффективности и оптимизации действия Проницаемого Химически Активного Барьера</i>	<i>78</i>
4.1 Введение	78
4.2 Модель переноса примеси в среде с барьером	80
4.3 Определение параметров барьера.....	82
Проницаемость	82
Коэффициент задержки.....	83
4.4 Распределение концентрации загрязнений при фильтрации грунтовых вод в среде с барьером	86
4.5 Практические выводы.....	90
4.6 Ключевые результаты и заключение	93
<i>Заключение.....</i>	<i>95</i>
<i>Литература.....</i>	<i>97</i>

Введение

Актуальность

Загрязнение окружающей среды является серьезной проблемой, приобретающей с каждым годом все большую актуальность. Вопросы экологии возникают практически во всех сферах человеческой деятельности, но особую роль они играют в решении проблемы безопасного развития атомной энергетики. Последнее связано с тем, что в процессе функционирования данной отрасли накоплено большое количество радиоактивных отходов, которые должны быть надежно изолированы от биосферы на временах, существенно превышающих периоды полураспада входящих в них радионуклидов. В итоге возникают две проблемы: первая – это надо предотвратить загрязнение окружающей среды, и вторая – необходимо провести реабилитацию уже имеющихся загрязненных территорий.

Если говорить о процессах, приводящих к распространению загрязнений, а именно процессах миграции радионуклидов в сильно неоднородных геологических средах, то здесь принципиальным является то, что необходимо описывать процессы на очень больших временах (периоды полураспада могут достигать тысячи и более лет). Поэтому особую роль приобретают методы математического моделирования переноса в сильно неоднородных геологических средах. То же касается и описания процессов реабилитации загрязненных территорий, где площади загрязнения могут быть масштаба нескольких и более квадратных километров, и при сравнительно медленных скоростях процессов переноса в геологических формациях характерные времена очистки могут быть также очень велики.

Хотя математическому моделированию процессов переноса посвящено очень большое число работ, тем не менее, остаётся масса нерешенных задач. К таким задачам относится и задача влияния слабопроницаемого барьера окружающего источник радионуклидов на характер переноса радионуклидов во внешней геологической среде, в частности на его замедление. С другой стороны необходимо дальнейшее исследование процессов, способных привести к ускорению переноса во внешней среде, например, за счет адсорбции на коллоидах. При рассмотрении процессов реабилитации в последнее время большое внимание уделяется развитию такого метода очистки загрязненной территории, как вымывание примеси из грунта путем прокачки флюида с дальнейшим извлечением данного флюида и обработкой его на поверхности земли. И здесь до конца остаются невыясненными вопросы описания динамики вымывания, особенно в средах с

двупористой структурой. Также представляет интерес разработка методов, способных повысить эффективность процесса вымывания. Поскольку очистка загрязненных территорий методом прокачки воды может оказаться экономически не очень эффективной, в ряде случаев рассматривается вариант предотвращения дальнейшего распространения загрязнения путем установки по ходу течения грунтовых вод Проницаемых Химически-Активных Барьеров, при прохождении которых грунтовые воды будут очищаться. И здесь существует ряд вопросов, нуждающихся в решении.

Перечисленные выше вопросы являются темой диссертации, что и определяет ее актуальность.

Цель работы.

Целью работы является теоретическое исследование процессов, приводящих к ускорению либо замедлению распространения загрязнений в сильно неоднородных геологических средах, в том числе, определяющих эффективность реабилитации загрязненных территорий.

Задачами работы являются:

1. Исследование влияния диффузионного барьера со случайными проколами на процессы распространения загрязнений в статистически однородных двупористых средах.
2. Исследование влияния двупористой структуры геологической среды на динамику вымывания загрязнений.
3. Исследование влияния наличия во флюиде коллоидов, способных адсорбировать примесь, на эффективность вымывания загрязнений из геологической среды.
4. Анализ ограничений и оптимизация свойств проницаемого сорбирующего барьера для очистки грунтовых вод, в том числе с учетом особенностей его микроструктуры.

Научная новизна работы.

Автором впервые:

1. Проанализированы особенности процесса переноса примеси в статистически-однородной двупористой среде, обусловленные наличием случайно-неоднородного диффузионного барьера.
2. Рассмотрена кинетика процесса очистки загрязненной геологической среды путем

вымывания загрязнений в случае, когда среда обладает двупористой структурой.

3. Исследован способ увеличения скорости очистки загрязненной области путем вымывания загрязнений за счет добавления в прокачиваемый флюид коллоидных частиц, способных адсорбировать примесь.
4. Проанализированы структурные факторы, определяющие эффективность действия проницаемого сорбирующего барьера, и рассмотрен возможный способ повышения эффективности за счет наполнения барьера веществом с двупористой структурой.

Научная и практическая значимость

Результаты исследования носят общезначимый характер и могут быть использованы для решения широкого перечня задач о переносе загрязнений в сильно контрастных геологических средах. Разработанные модели дают возможность проведения улучшенных оценок переноса радионуклидов и других загрязнений в геологических средах, в том числе при наличии коллоидных частиц, и могут служить основой для создания численных кодов, предназначенных для обоснования надежности подземных захоронений РАО. Моделирование процессов очистки окружающей среды позволяет оценить эффективность реабилитирующих мероприятий и подобрать параметры сорбирующих барьеров для повышения эффективности процесса очистки.

Основные результаты, выносимые на защиту

1. На временах, много меньших характерного времени диффузии примеси через слабопроницаемый диффузионный барьер, окружающий источник загрязнения, происходит значительное замедление режимов переноса примеси во внешней среде, так что перенос описывается теми же закономерностями, что и в безбарьерной задаче, но с заменой реального времени на эффективное. Также, границы интервалов, определяющих режимы переноса, смещаются в сторону бóльших значений.
2. При вымывании загрязнений из геологической среды, обладающей двупористой структурой, на временах, превышающих пороговое значение, размер очищенной от примеси области растет со временем по линейному закону. Сама область состоит из двух подобластей: подобласти полной очистки, внутри которой содержание примеси экспоненциально мало, и переходной подобласти, внутри которой концентрация падает от первоначальной величины до экспоненциально малых значений. Размер этой области растет пропорционально корню из времени.

3. Наличие коллоидов в прокачиваемом флюиде может существенно ускорить процесс очистки, а именно, возрастает скорость роста полностью очищенной области, а переходная область сужается. Коэффициент, определяющий возрастание скорости роста очищенной области, равен отношению концентрации примеси адсорбированной на коллоидах к концентрации примеси в растворе.
4. Для случая однородного плоского сорбирующего барьера показано, что требование к величине проницаемости барьера приводит к ограничению удельной сорбционной поверхности вещества барьера и, следовательно, к ограничению на минимальную толщину барьера. Однако, использование барьера с двупористой структурой позволяет сильно смягчить данные ограничения.

Достоверность результатов

Достоверность результатов базируется на применении современных методов теоретической и математической физики и согласии результатов диссертации с экспериментальными данными. Результаты диссертации неоднократно докладывались на семинарах Теоретической лаборатории ИБРАЭ и на международных конференциях.

Личный вклад автора

Автором лично:

1. Получены режимы переноса примеси в статистически однородных двупористых средах для случая, когда источник примеси отделен от основной среды случайно неоднородным диффузионным барьером.
2. Построена модель выщелачивания примеси в статистически однородной двупористой среде.
3. Установлено ускорение процесса выщелачивания примеси введением во флюид коллоидов, способных адсорбировать примесь.
4. Установлено, что на малых временах при распространении загрязнений в статистически однородной двупористой среде появляются предвестники, обусловленные существованием проколов в диффузионном барьере.
5. Определены ограничения для параметров сорбирующего барьера. Выполнена оценка эффективности сорбирующего барьера на больших временах.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на ежегодных научных конференциях

для молодых ученых ИБРАЭ РАН (Москва, 2014, 2016, 2018), 62-ой Международной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2019), International Conference on Statistical Physics 7-11 July 2014, Rhodes-Greece, Семинарах Лаборатории теоретической физики ИБРАЭ РАН.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 3 печатные работы в ведущих реферируемых иностранных и отечественных журналах из списка, рекомендованного ВАК Минобрнауки России:

- 1) V. A. Kutsepalov, L.V. Matveev, Non-classical regimes of colloid-facilitated impurity transport in statistically homogeneous double porosity media. *Chaos, Solitons & Fractals* 81, p. 480-486 (2015).
- 2) В. А. Куцепалов, Л. В. Матвеев, Коллоидно-усиленное выщелачивание примеси в статистически однородных двупористых средах, *ЖЭТФ* 153(6), стр. 1041-1050 (2018).
- 3) P. S. Kondratenko, V. A. Kutsepalov, L. V. Matveev, Effects of randomly inhomogeneous diffusion barrier on impurity transport in a double-porous medium. *The European Physical Journal B*, 92: 210 (2019)

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников из 86 библиографических ссылок, содержит 19 иллюстрации. Общий объем диссертации составляет 103 страницы.

Краткий обзор состояния проблемы

Проблему загрязнения окружающей среды можно условно разделить на несколько задач. Первая задача состоит в том, чтобы, по возможности, воспрепятствовать попаданию вредных веществ в окружающую среду. Так для изоляции РАО создаются захоронения, предусматривающие специальные инженерные барьеры, препятствующие выходу РАО из захоронения. Если же полностью предотвратить выход загрязнений за пределы барьера не удастся, то необходимо уметь наиболее точно описывать, как вышедшая в окружающую среду примесь будет в ней распространяться (в атмосфере, водной либо геологической среде). И, наконец, если уже имеются загрязненные

территории, встает вопрос о недопущении дальнейшего распространения загрязнений и реабилитации этих загрязненных территорий.

При математическом моделировании процессов загрязнения окружающей среды основное внимание исследователей уделялось второй задаче – разработке моделей переноса в сильно неоднородных средах. Здесь следует отметить, что при описании переноса в геологических средах (рассмотрению именно этих сред посвящена диссертация), необходимо учитывать их крайне неоднородную структуру и возможность резкого контраста свойств соседних областей. Эти факторы сильно влияют на характер переноса, и зачастую приводят к возникновению, так называемых, неклассических режимов переноса, когда эволюция средней концентрации не описывается стандартным уравнением адвекции-диффузии, а среднее смещение частиц загрязнений (при постоянной средней скорости фильтрационного потока, определяющего адвекцию частиц) и их среднеквадратичная дисперсия растут не линейно со временем, а пропорционально времени в некоторой степени. Причинами возникновения могут являться наличие ловушек – областей с низкими транспортными свойствами, корреляции во флуктуациях скорости адвекции, эффекты сорбции, как на неподвижных поверхностях, так и на подвижных включениях. Обзор неклассических режимов переноса, возможных причин и характерных особенностей геологических сред, приводящих к их возникновению, представлен в недавнем обзоре [1].

Подробному математическому моделированию первой и третьей задач уделялось существенно меньше внимания. Следует отметить, что при захоронении радиоактивных отходов в геологических формациях создание надежных инженерных барьеров является задачей первостепенной важности. Более того, для обеспечения надежности долговременной изоляции РАО от биосферы глубокие подземные хранилища строятся на принципе мульти-барьерной защиты. Именно, создается четыре уровня защиты. Первый – это иммобилизация радионуклидов в матрице, к которой предъявляются определенные требования: она должна быть химически- и радиационно-стойкой, не разлагаться при нагревании, при контакте с водой иметь как можно меньшую скорость выщелачивания. Далее иммобилизованные радионуклиды помещаются в металлические контейнеры или капсулы, являющиеся вторым барьером безопасности. Они должны состоять из сплавов, максимально устойчивых по отношению к коррозии. Эти капсулы помещаются в шахты (вертикальные или горизонтальные), и окружаются третьим барьером безопасности – прослойкой из плотно утрамбованных бентонитовых глин. При этом используются два положительных свойства глин: 1) плотно утрамбованные глины могут служить очень хорошим барьером, препятствующим просачиванию влаги; 2) глины хорошо адсорбируют

многие вещества, тем самым приводя к эффективному замедлению процессов переноса в них.

Тем не менее, существует вероятность выхода радиоактивных загрязнений за пределы инженерных барьеров. Это может быть обусловлено как конечной, хотя и крайне низкой проницаемостью барьеров (следует подчеркнуть, что здесь речь идет об очень больших временах), так и возможностью возникновения дефектов барьеров – «проколов» – сравнительно редких, но с более высокой проницаемостью. Последнее связано с тем, что материалы, которые используются для изготовления контейнеров и строительства хранилища, со временем подвержены деградации и разрушению под действием природных факторов. В случае выхода радионуклидов за пределы барьеров их дальнейшее распространение будет определяться свойствами среды. В результате, распространение загрязнений в окружающей среде будет определяться как характеристиками распространения примеси в конкретной окружающей захоронение геологической среде, так и динамикой преодоления инженерных барьеров. Такое самосогласованное описание распространения загрязнений в геологических формациях при наличии барьеров ранее рассматривалось для регулярно неоднородных [2] и фрактальных [3] сред. В диссертации анализируется динамика распространения примеси в статистически однородной двупористой среде [4] с барьером.

Проблема очистки, загрязненных территорий также является одной из центральных проблем экологической безопасности. Существуют разные способы реабилитации (remediation) загрязненных территорий, выбор которых зависит от конкретной ситуации [5, 6]. Например, в условиях городской застройки наиболее приемлемым является извлечение и вывоз зараженного грунта с его последующим обеззараживанием на специальных установках или захоронением в могильниках. С другой стороны, если позволяют условия, можно проводить изоляцию загрязненных территорий (поверхность покрывают бетоном, асфальтом, укладывают бетонные плиты, возводят защитные саркофаги) или ее очистку на месте. Одним из способов очистки среды являются выщелачивание загрязнений из геологической среды путем прокачки через нее воды (возможно с добавлением поверхностно активных веществ) и отбор этой воды через систему скважин, расположенных вниз по течению (Pump and Treat method). Для адекватного моделирования этого процесса необходимо учитывать свойства и особенности структуры загрязненной геологической среды.

Существуют и другие методы очистки, как например, фитомелиорация [7]. При этом способе, если проникновение загрязнений вглубь почвы невелико, загрязненная

территория засаживается растениями-сорбентами, которые в процессе роста интенсивно накапливают радионуклиды (например, цезий-137 и стронций-90). После чего растения собираются, включая корневую систему, высушиваются и направляются на переработку и утилизацию как твердые РАО.

Также при наличии загрязненных территорий важной проблемой является недопущение дальнейшего распространения опасных примесей. Если речь идет о геологической среде, то для этого используется установка так называемых Проницаемых Химически-Активных Барьеров (Permeable Reactive Barriers) [8, 9]. Именно, на пути грунтовых вод вниз по течению от загрязненной области устанавливается проницаемый барьер, так что при просачивании через него под действием естественного напора грунтовых вод растворенные в них загрязнения взаимодействуют с материалом барьера, в результате чего грунтовые воды очищаются. Здесь также важную роль при определении эффективности барьера играет его структура. Отметим, что если на момент установки Проницаемого Химически Активного Барьера на загрязненной территории отсутствуют дополнительные источники загрязнений, то со временем будет происходить очистка этой территории за счет естественного вымывания загрязнений потоком грунтовых вод и их адсорбции в барьере.

Глава 1

Влияние случайно-неоднородного диффузионного барьера на перенос примеси в статистически однородной двупористой среде

1.1 Введение

Перенос примеси в неоднородных резко контрастных средах обладает рядом особенностей, наиболее интересными из которых являются возможность возникновения неклассических режимов переноса, а также смена режимов во времени при неизменных свойствах среды. Характер неклассического поведения, а также последовательность реализующихся режимов определяются как геометрическими (распределением неоднородностей), так и динамическими (различием между скоростями процессов в соседних областях) факторами. Например, причиной возникновения супердиффузии может являться фрактальная структура каналов [1,10,11,12], по которым перенос происходит по механизму адвекции, в то время как субдиффузия, как правило, является результатом резко контрастного распределения транспортных характеристик среды при наличии слабопроницаемых областей с низким значением коэффициента диффузии, которые играют роль ловушек [13]. Данные процессы изучаются давно [14] и достаточно хорошо исследованы для случая, когда в начальный момент времени примесь локализована непосредственно в среде переноса [1,15].

Не менее важными являются задачи, когда изначально локализованная примесь отделена от среды барьером с низкой, но конечной проницаемостью. Как было показано [3], в этой ситуации режимы переноса могут сильно меняться (в том числе качественно), причем это изменение во многом определяется характерными временами переноса в барьере. Помимо чисто теоретического интереса данная задача имеет также практическое значение, например при обосновании безопасности радиоактивных либо токсичных захоронений.

Ранее задачи переноса примеси при наличии барьера исследовались для регулярно неоднородных и фрактальных сред [2,3,16]. В данной главе проанализирован случай, так называемых, статистически однородных двупористых сред.

Структура таких сред определяется наличием сетки хорошо проницаемых каналов, пространство между которыми заполнено слабопроницаемой матрицей, так что можно ввести средний размер матричных блоков (или, что то же самое, средний размер ячейки

сетки каналов). В качестве механизма переноса примеси по каналам будем рассматривать адвекцию, а внутри пористых блоков – диффузию. Для описания переноса в таких средах было предложено большое количество моделей. Вероятно, впервые модель двойной проницаемости/пористости была предложена в работе Баренблатта, Желтова и Кочиной в 1960 году [20]. Далее, в работ Герке и Ван Генухтена [18] была развита модель, в которой наряду с просачиванием жидкости был также рассмотрено влияние резкого контраста свойств на перенос примеси. И по настоящее время имеет место поток работ, в которых рассматриваются различные аспекты фильтрации и переноса примеси в таких системах. Если в первых моделях обмен примеси между подсистемами определялся разностью средних значений концентраций в них [18-20], то в дальнейшем большое количество работ было посвящено учету мелкомасштабных градиентов, сохраняющихся долгое время и во многом определяющих характер переноса примеси.

Так в ряде работ обмен примесью между быстрой и медленной подсистемой описывался на основе прямого аналитического решения задачи диффузии в блоках заданной формы (плоской, цилиндрической, сферической [21–23]), или в виде общего интегрального представления, где ядро свертки (функции памяти) имело вид обратно-степенной функции времени [24]. В других работах [25–27] был развит подход, в котором обмен примесью между медленными и быстрыми подсистемами определялся набором скоростей обмена. В [36] рассматривался перенос в двупористых средах, в которых имелся разброс слабопроницаемых пористых блоков по размерам. И вплоть до настоящего времени не уменьшается поток публикаций, анализирующих данную проблему как аналитически, так и численно [28–33]. Также рассматриваются разные аспекты данной проблемы, такие как самосогласованный учет переноса и фильтрации [34], в том числе в ненасыщенных двупористых средах [35], перенос в резко контрастных средах химически активных примесей [37]. Модели, учитывающие динамику локальных градиентов концентрации на масштабах отдельных неоднородностей (которые часто называют «неравновесными»), наиболее адекватно описывают перенос в резко контрастных геологических средах. В работе [17] была предложена такая неравновесная модель, и в рамках этой модели рассчитаны режимы переноса [4] (в том числе неклассического типа) для трещиновато-пористых сред (также относящихся к классу двухпористых) для случая, когда примесь изначально сосредоточена непосредственно в среде миграции.

При переноса примеси в случае, когда источник примеси отделен от внешней среды барьером, следуя работе [3], будем считать, что выход примеси за пределы барьера обусловлен двумя факторами. Первый – это медленная диффузия через барьер (характеризуемая очень низким коэффициентом диффузии). Второй фактор – это наличие

случайных редких дефектов в барьерах («проколов») [39], которых хотя и очень мало, но перенос по ним достаточно быстрый. Данные проколы могут существовать в барьере изначально, либо образовываться со временем вследствие деградации барьера [40].

1.2 Постановка задачи и основные соотношения

Модель статистически однородной двупористой среды (ДС) с источником (И), окруженным барьером (Б) схематически изображена на рисунке 1.

Считаем, что границы между И и Б, между Б и ДС являются концентрическими сферами с радиусами a_s и a , соответственно, причем выполняется соотношение

$$a \gg a_s. \quad (1)$$

Перенос в ДС определяется адвекцией по системе хорошо проницаемых каналов. Также при описании переноса в ДС необходимо учитывать обмен примесью между данной системой каналов и пористой матрицей, окружающей эти каналы. Адвекцией внутри пористой матрицы пренебрегается, поскольку ее проницаемость мала (подробнее описание модели содержится в разделе 1.4).

Будем называть частицы примеси, сосредоточенные в системе каналов в ДС активными. Нашей целью будет анализ поведения примеси на временах, когда размеры области содержащей основное количество примеси в ДС будут много больше a . В этом случае источник, окруженный диффузионным барьером, можно рассматривать как точечный с зависящей от времени мощностью $Q(t)$, которая, в свою очередь, определяется потоком примеси с поверхности Б-ДС.

В начальный момент времени, $t = 0$, вся примесь сосредоточена в источнике, и ее концентрация за его пределами источника равна нулю. Полное число частиц примеси обозначим за N_0 .

Уравнение для концентрации активной примеси, $c(\mathbf{r}, t)$, усредненной на масштабах много больших размеров отдельных блоков пористой матрицы, b , имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{v}c - D\nabla c) = -q + Q(t)\delta(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где \mathbf{v} есть средняя скорость адвекции примеси в каналах, D коэффициент дисперсии примеси в ДС, которая является как результатом молекулярной диффузии, так и гидродинамической дисперсии, q есть плотность ловушек, определяемая обменом примеси между каналами и пористой матрицей.

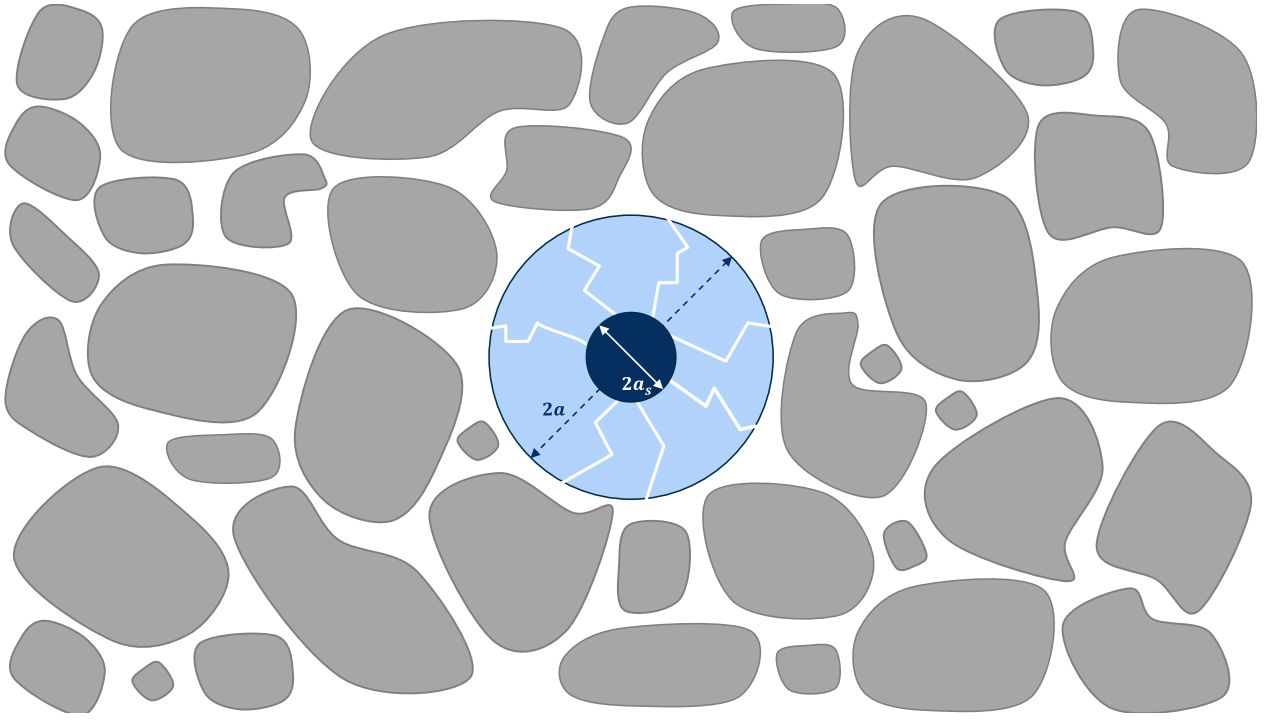


Рис. 1 Диффузионный барьер, защищающий источник загрязнения от выхода в двупористую среду

Принимая во внимание линейность задачи, концентрация активной примеси может быть представлена в виде

$$c(\mathbf{r}, t) = \int_0^t dt' Q(t - t') G(\mathbf{r}, t') \quad (3)$$

где $G(\mathbf{r}, t')$ есть функция Грина для задачи переноса примеси в двупористой среде в отсутствие барьера.

При построении данной модели мы исследуем процессы на временах, когда размеры облака примеси существенно превосходят размеры источника. В этом случае, источник можно в хорошем приближении считать δ -образным независимо от того рассматривается мы случай с барьером или без него.

Будем описывать режимы переноса с помощью следующих величин: полного числа активных частиц в ДС

$$N(t) = \int d^3\mathbf{r} c(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

среднего смещения активных частиц

$$\langle \mathbf{r}_{\parallel} \rangle = \frac{1}{N(t)} \int \mathbf{r}_{\parallel} c(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r}, \quad (5)$$

и продольной и поперечной дисперсии

$$\sigma_{\alpha}^2(t) = \frac{1}{N(t)} \int c(\mathbf{r}, t) (\mathbf{r}_{\alpha} - \langle \mathbf{r}_{\alpha} \rangle)^2 d^3\mathbf{r}, \quad \alpha = \parallel, \perp. \quad (6)$$

Нетрудно видеть, что данные величины выражаются через мощность источника, $Q(t)$, и те же самые величины (полное число активных частиц в ДС, их среднее смещение и дисперсию), но для безбарьерной задачи. Действительно, например, для полного числа активных частиц имеем

$$N(t) = \int d^3\mathbf{r} c(\mathbf{r}, t) = \int d^3\mathbf{r} \int_0^t dt' Q(t - t') G(\mathbf{r}, t') \quad (7)$$

Меняя порядок интегрирования, получаем

$$N(t) = \int_0^t dt' Q(t - t') \int d^3\mathbf{r} G(\mathbf{r}, t') = \int_0^t dt' Q(t - t') \tilde{N}(t), \quad (8)$$

где $\tilde{N}(t) = \int d^3\mathbf{r} G(\mathbf{r}, t)$ есть доля числа активных частиц как функция времени для безбарьерной задачи. Аналогичные выражения имеют место для среднего смещения и дисперсий:

$$\langle \mathbf{r}_{\parallel} \rangle = N^{-1} \int_0^t dt' \langle \tilde{r}_{\parallel}(t - t') \rangle \tilde{N}(t - t') Q(t'), \quad (9)$$

$$\sigma_{\alpha}^2(t) = N^{-1} \int_0^t dt' \sigma_{\alpha}^2(t - t') \tilde{N}(t - t') Q(t'), \quad (10)$$

где волна означает, что величина относится к безбарьерной задаче.

Таким образом, для описания режимов переноса нам необходимо знать выражения для эффективной мощности источника $Q(t)$ и для величин $\tilde{N}(t)$, $\langle \tilde{r}_{\parallel}(t) \rangle$, $\tilde{\sigma}_{\alpha}^2(t)$ $\alpha = \parallel, \perp$, описывающих перенос в безбарьерной задаче. Рассмотрим данные величины.

1.3 Эффективная мощность источника

Перенос через барьер определяется его структурой. С одной стороны, он обусловлен диффузией по матрице барьера с очень низким коэффициентом d_m . Малая величина d_m достигается, в частности, сильными сорбционными свойствами матрицы.

Действительно, при диффузии примеси в пористой матрице, способной адсорбировать эту примесь, равновесие между примесью в растворе и адсорбированной на поверхности пор устанавливается довольно быстро: время установления равновесия $\tau \sim \delta^2/d_{sol}$, где δ есть характерный размер пор, а d_{sol} коэффициент диффузии примеси в растворе, насыщающем поры. Учитывая, что для слабопроницаемой матрицы $\delta \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$ см, а $d_{sol} \approx 10^{-6}$ см²/сек, имеем $\tau \approx 10^{-4}$ сек, и можно воспользоваться равновесным приближением. Также здесь и далее мы полагаем, что концентрация примеси в растворе сравнительно мала, а сорбционная емкость матрицы велика, так что для связи концентрации в растворе, c , и адсорбированной на поверхности пор, c_{ad} , можно пользоваться линейной изотермой Фрейндлиха: $c = k_D c_{ad}$ (здесь обе концентрации берутся

в расчете на единицу объема среды). В итоге для эффективного коэффициента диффузии растворенной примеси через вещество барьера можно написать $d_m = d_{sol}/R$, где $R = 1 + k_D^{-1}$ есть коэффициент задержки. Ниже в Главе 4 рассмотрены примеры сорбирующих материалов и показано, что коэффициент задержки может достигать $R \sim 10^3$ и более.

С другой стороны, вклад в перенос дает диффузия по редким проколам, с гораздо более высоким коэффициентом диффузии d_p , $d_p \approx d_{sol}$, так что

$$d_p \gg d_m. \quad (11)$$

Здесь и далее индексы m и p соответствуют матрице и проколам, соответственно. Поскольку проколы редкие, естественно предположить, что большая часть частиц примеси выходят за пределы барьера вследствие диффузии по матрице. Однако на малых временах, вклад проколов в эффективный источник в силу соотношения (11) является определяющим. Можно сказать, что данный вклад будет предвестником распространения основной массы загрязнений. В итоге мощность эффективного источника может быть представлена в виде суммы

$$Q(t) = Q_m(t) + Q_p(t). \quad (12)$$

В силу линейности задачи, естественно представить полную концентрацию в виде суммы концентраций, обусловленных выходом частиц по матрице и по проколам.

$$c(t) = c_m(\mathbf{r}, t) + c_p(\mathbf{r}, t). \quad (13)$$

Соответственно, все величины, определяющие режимы переносы, определенные ранее, (7)-(10), будут рассчитаны для обоих сортов частиц по отдельности, а их итоговые значения определяются по формулам

$$N(t) = N_m(t) + N_p(t) \quad (14)$$

$$\langle r_{\parallel} \rangle = \frac{\langle r_{\parallel} \rangle_m N_m + \langle r_{\parallel} \rangle_p N_p}{N_m + N_p} \quad (15)$$

$$\sigma_{\alpha}^2(t) = \frac{\sigma_{\alpha m}^2 N_m + \sigma_{\alpha p}^2 N_p}{N_m + N_p} \quad (16)$$

Вклад матрицы, $Q_m(t)$

Эффективная мощность источника определяется потоком примеси на внешней поверхности барьера:

$$Q_m(t) = -4\pi a^2 d_m \left. \frac{\partial n_m(r,t)}{\partial r} \right|_{r=a} \quad (17)$$

Эволюция концентрации примеси в матрице внутри барьера $n_m(r, t)$ определяется диффузионным уравнением, которое в сферически симметричном случае имеет вид

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = d_m \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial n_m}{\partial r} \quad (18)$$

и в начальный момент времени примесь в барьере отсутствует:

$$n_m(r, t=0) = 0 \quad (19)$$

При расчете эффективной мощности источника мы полагаем, что процессы перемешивания концентрации в области И происходят гораздо быстрее, чем диффузия в барьере, так что в каждый момент времени концентрацию в области И, n_s , можно считать однородной: $n_s \approx const$. Изменение полного количества примеси в источнике $N_s(t)$ во

времени определяется уравнением $N_s = N_0 - \int_0^t \dot{N}_s dt'$, где, в свою очередь, убывание

примеси в области И определяется ее уходом с поверхности:

$$\dot{N}_s = 4\pi a_s^2 j_m|_{r=a_s} = -4\pi a_s^2 d_m \left. \frac{\partial n_m}{\partial r} \right|_{r=a_s}. \text{ Учитывая, что на границе области источника И и}$$

барьера Б, $r = a_s$, концентрации должны совпадать, $n_m|_{r=a_s} = n_s$, приходим к

следующему граничному условию на внутренней границе барьера

$$n_m(a_s, t) = \frac{N_0}{V_s} + \frac{3d_m}{a_s} \int_0^t dt' \left. \frac{\partial n_m(r, t')}{\partial r} \right|_{r=a_s} \quad (20)$$

где $V_s = \frac{4\pi}{3} a_s^3$.

Миграция в области ДС также происходит гораздо быстрее, чем в барьере, поэтому на внешней границе барьера можно также положить

$$n_m(a, t) = 0. \quad (21)$$

Опишем кратко решение уравнения (18) с граничными условиями (20) и (21) и начальным условием (19). Для решения перейдем в представление Лапласа [82]. Тогда для искомой функции $\tilde{n}_m(r, p)$, определяемой согласно

$$\tilde{n}_m(r, p) = \int_0^{+\infty} n_m(r, t) \exp(-pt) dp, \quad (22)$$

с учетом начального условия (19) имеем уравнение

$$p\tilde{n}_m = d_m \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \tilde{n}_m}{\partial r}, \quad (23)$$

Граничное условие (21) остается прежним, а (20) принимает вид

$$\tilde{n}_m = \frac{1}{p} \frac{N_0}{V_s} + \frac{1}{p} \frac{3d_m}{a_s} \left. \frac{\partial \tilde{n}_m}{\partial r} \right|_{r=a_s} \quad (24)$$

Решение системы (21)-(24) с учетом $a \gg a_s$ имеет вид

$$\tilde{n}_m = \frac{N_0 a_s^3}{6V_0 d_m \operatorname{sh}(\sqrt{pt_m})} \frac{1}{r} \left(\exp\left((r-a)\sqrt{\frac{p}{d_m}}\right) - \exp\left(- (r-a)\sqrt{\frac{p}{d_m}}\right) \right) \quad (25)$$

где введено характерное время диффузии через барьер

$$t_m = \frac{a^2}{d}. \quad (26)$$

Подставляя это выражение в Лаплас-образ мощности источника, следующего из выражения (17), и выполняя обратное преобразование Лапласа, окончательно получаем выражение для эффективной мощности источника [3]:

$$Q_m(t) = \frac{N_0}{t} \sqrt{\frac{t_m}{t}} \int_{x_0 - i\infty}^{x_0 + i\infty} \frac{\sqrt{x} \exp(x)}{\operatorname{sh}\left(\sqrt{x \frac{t_m}{t}}\right)} \frac{dx}{2\pi i}, \text{ где } \operatorname{Im}x_0 = 0, x_0 > 0 \quad (27)$$

Отметим, что при выполнении обратного преобразования, при интегрировании вдоль контура Меллина все особые точки подынтегрального выражения находятся слева от контура интегрирования, что соответствует принципу причинности – при $t < 0$ мощность источника тождественно равна нулю.

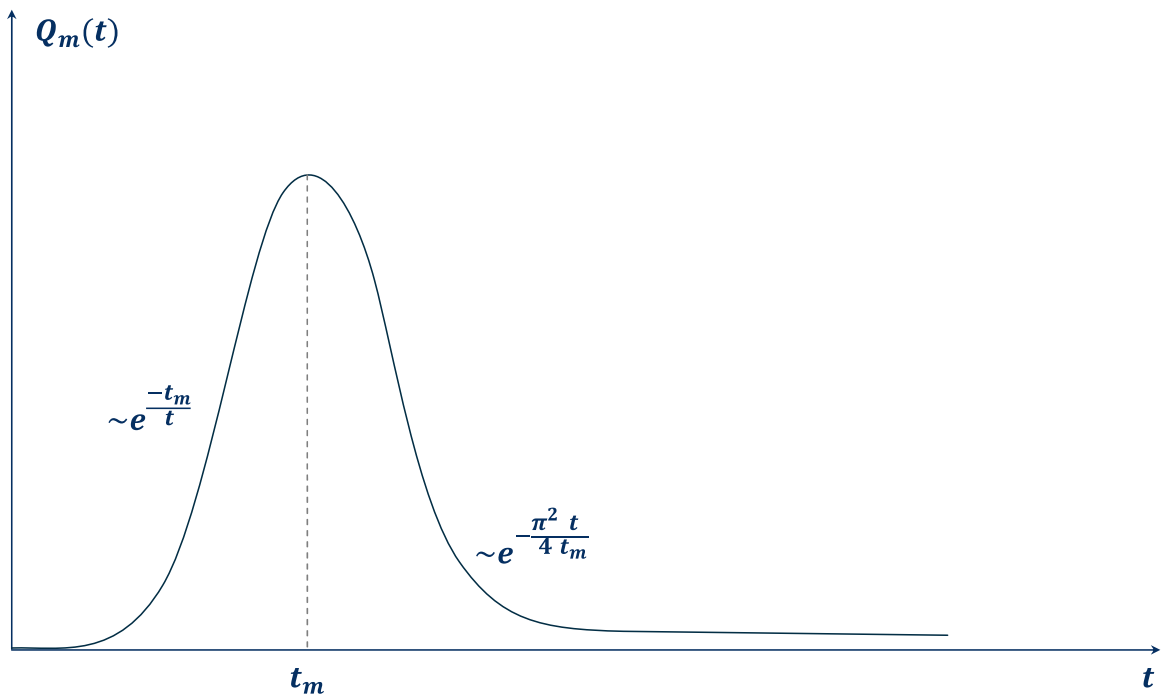


Рис. 2 Схематическое изображение зависимости от времени мощности источника примеси Q , обусловленного диффузией по матрице барьера

На малых и больших временах по сравнению с t_m это выражение имеет следующие асимптотики

$$Q_m \cong 4N_0 \sqrt{\frac{t_m^3}{\pi t^5}} e^{-\frac{t_m}{t}} \quad \text{при } t \ll t_m, \text{ и} \quad (28)$$

$$Q_m \cong N_0 \frac{\pi^2}{2t_m} e^{-\frac{\pi^2}{4} \frac{t}{t_m}} \quad \text{при } t \gg t_m \quad (29)$$

Схематически зависимость мощности источника $Q_m(t)$ от времени изображена на рисунке 2.

Вклад проколов, $Q_p(t)$

Под проколами мы подразумеваем изолированные квази-одномерные пути миграции примеси, случайным образом распределенные в толще барьера и имеющие концы на внутренней и внешней поверхности барьера. Они характеризуются длиной $l \geq a$ и площадью сечения S_0 . Частицы примеси, попадая в прокол с внутренней стороны барьера, диффундируют вдоль него с коэффициентом d_p , формируя на внешней стороне барьера поток $q(l, t)$. Для определения этого потока решалось уравнение

$$\frac{\partial n_p(x, t)}{\partial t} = d_m \frac{\partial^2 n_p(x, t)}{\partial x^2} \quad (30)$$

с учетом граничных условий $n_p(0, t) = n_m(a_s, t)$, $n_p(l, t) = 0$, и начального условия $n(x, t=0) = 0$. Здесь переменная x есть координата вдоль прокола. Решение данной системы уравнений ищется аналогично решению системы для переноса по матрице (см.

(18)-(27)). Подставляя решение данного уравнения в выражение $q = -S_0 d_p \left. \frac{\partial n_p}{\partial x} \right|_{x=l}$,

получаем выражение

$$q(l, t) = \frac{N_0 S_0 d_s}{V_s l} \int_{p_0 - i\infty}^{p_0 + i\infty} \frac{dp}{2\pi i} e^{pt} \frac{1}{p \left[1 + \frac{3}{4pt_s} (1 + 2\sqrt{pt_s}) \right]} \frac{2\sqrt{pt_l}}{\text{sh}(2\sqrt{pt_l})} \quad (31)$$

где p_0 - действительное положительное число, а характерные времена t_l и t_s определены как

$$t_l = \frac{l^2}{4d_p}, \quad t_s = \frac{S}{16\pi d_m} = \left(\frac{a_s}{a} \right)^2 t_m = \frac{a_s^2}{4d_m}, \quad (32)$$

где $S = 4\pi a_s^2$. Из (31) нетрудно получить асимптотические выражения для потока частиц в зависимости от интервала времени

$$q(l, t) \cong 4q^{(st)}(l) \sqrt{\frac{d_p}{\pi t}} e^{-\frac{t_l}{t}}, \quad t \ll t_l \quad (33)$$

$$q(l, t) \cong q^{(st)}(l), \quad t_l \ll t \ll t_s, \text{ где } q^{(st)}(l) = \frac{N_0 s_0}{V_s} \frac{d_p}{l} \quad (34)$$

$$q(l, t) \cong V_s q^{(st)}(l) \left(\frac{1}{4\pi dt} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad t \gg t_s. \quad (35)$$

Таким образом, поток примеси от одного прокола сначала экспоненциально растет вплоть до времени t_l , выходя на стационарный уровень, а затем убывает по степенному закону на временах, много больших t_s .

Вычислим суммарный поток примеси через все проколы. Введем случайную безразмерную величину u , через которую длина прокола выражается как $l = au$. Суммарный вклад проколов может быть записан как (см. [3])

$$Q_p(t) = S \int_1^{u_p} du \rho(u) q(au, t), \quad (36)$$

где $\rho(u)$ есть плотность проколов на единицу площади,

$$\rho(u) = s_0^{-1} e^{-\Omega(u)}. \quad (37)$$

Впервые выражение для плотности проколов в виде (37) было введено Райхом и Рузиным в работе [39] для описания распределения путей тунелирования электронов через барьер (полагалось, что пути тунелирования определяются случайными, очень редкими (так что $\Omega(u) \gg 1$), но сильными флуктуациями проводимости, обусловленными, в свою очередь, наличием случайно распределенных примесей). На примере разных моделей в [25] было показано, что данная функция обладает следующими свойствами

$$\Omega(u) \gg 1, \quad \frac{\partial \Omega}{\partial u} < 0, \quad \frac{\partial^2 \Omega}{\partial u^2} > 0. \quad (38)$$

В дальнейшем, такое представление для вероятности распределения проколов было обобщено (см. [3]) и на случай барьеров, окружающих источник примеси.

Нижний предел интегрирования $u = 1$ в выражении (36) определяется самым коротким из возможных проколов.

Для определения верхнего предела (максимальной длины проколов, вносящих вклад в перенос) учтем, что частицы, мигрирующие вдоль прокола, могут через его боковую поверхность диффундировать в матрицу. При этом, доля времени, которое частица проводит внутри прокола (или, что тоже самое, доля частиц в проколе, если мы рассматриваем ансамбль частиц) $\tau(t)$, будет уменьшаться со временем. Эту долю времени

можно оценить как отношение площади прокола s_0 к полной площади поперечного (по отношению к направлению прокола) сечения облака примеси $(\sqrt{s_0} + \sqrt{d_m t})^2$:

$$\tau(t) \approx \frac{s_0}{(\sqrt{s_0} + \sqrt{d_m t})^2}. \quad (39)$$

До тех пор пока $\tau \sim 1$, уходом в матрицу можно пренебречь. С ростом времени, как видно из (39), τ становится меньше единицы и убывает со временем. Таким образом, на временах больших, чем $t^* = \frac{s_0}{d_m}$ частицы проводят большую часть времени в матрице и миграция частиц вдоль проколов существенно замедляется (действие проколов подавляется). Если время прохождения частицы вдоль прокола $t_p \approx \frac{l_p^2}{d_p}$ будет больше характерного времени t^* , то вкладом таких проколов можно пренебречь.

Отсюда следует оценка на максимальную длину прокола:

$$l_p \approx \sqrt{d_p t_p} \approx \sqrt{d_p t^*} \approx \sqrt{d_p \frac{s_0}{d_m}}, \quad (40)$$

или для верхнего предела, $u_p = \frac{l_p}{a}$, имеем

$$u_p \sim \frac{\sqrt{s_0}}{a} \sqrt{\frac{d_p}{d_m}}. \quad (41)$$

Если $u \leq u_p$, то функция в показателе степени в выражении (36) удовлетворяет условиям (38).

Рассмотрим поведение функции $Q_p(t)$ на интервалах времени: $t \ll t_p$, $t_p \ll t \ll t_s$ и $t \gg t_s$. Будем считать, что выполняется соотношение $t_p \ll t_s \ll t_m$.

I. Интервал $t \ll t_p$

Подынтегральное выражение в (36) есть произведение двух функций – быстро возрастающей $\rho(u)$, и быстро убывающей функции $q(au, t)$. Поэтому для вычисления данного интеграла можно воспользоваться методом перевала. С учетом (33), (37) уравнение для перевальной точки u_{opt} имеет вид

$$\left. \frac{\partial \Omega(u)}{\partial u} \right|_{u=u_{opt}} + \frac{2t_0 u_{opt}}{t} = 0 \quad (42)$$

где

$$t_0 = \frac{a^2}{4d_p}. \quad (37)$$

Величина u_{opt} , являясь аргументом функции числа проколов $N(u) = Sp(u)$, определяет число тех проколов, которые обеспечивают наибольший вклад в суммарный поток $Q_p(t)$. В этом случае, для $Q_p(t)$ справедливо выражение

$$Q_p(t) = \frac{4N_0S}{V_s} \sqrt{\frac{d_p}{t\Omega''(u_{opt})+2t_i}} e^{(-\Omega(u_{opt})-\frac{t_i}{t}u_{opt}^2)} \quad (43)$$

Процедура вычисления интеграла (36) с использованием u_{opt} справедлива только в том случае, когда число оптимальных проколов (т.е. проколов, число которых задается $N(u_{opt}) = Sp(u_{opt})$) существенно больше единицы, т.е. когда $\frac{S}{s_0} e^{-\Omega(u_{opt})} \gg 1$.

В обратном случае (если $\frac{S}{s_0} e^{-\Omega(u_{opt})} \ll 1$) выражение для функции источника должно определяться так называемыми «типичными» проколами (см. [3]), число которых порядка единицы. Значение u для подобных проколов находится из выражения

$$\frac{S}{s_0} e^{-\Omega(u_f)} = 1 \quad (44)$$

В этом случае, вместо (43) имеет место выражение

$$Q_p(t) = \frac{4N_0S}{V_s} \sqrt{\frac{d_p}{\pi t}} \frac{1}{\frac{2u_f t_i}{t} - |\Omega'(u_f)|} e^{(-\frac{t_i}{t}u_f^2)}. \quad (45)$$

Если $u_f > u_p$, то значение интеграла (36) будет определяться u_p : в (45) нужно u_f заменить на u_p .

Отметим, однако, что в случае $u_{opt} \leq u_f$ возрастает статистический разброс в предсказании $Q_p(t)$:

$$\Delta = \frac{\sqrt{\langle (\delta Q_p(t))^2 \rangle}}{Q_p(t)} \geq 1$$

В общем случае для $Q_p(t)$ имеет место соотношение

$$Q_p(t) \propto \exp(-F(t)), \quad (46)$$

где

$$F(t) = \begin{cases} \Omega(u_{opt}) + \frac{t_0}{t} u_{opt}^2, & u_{opt} > u_k, \\ \frac{t_0}{t} u_k^2, & u_{opt} < u_k, \end{cases} \quad (47)$$

причем $k = p, f$ для $u_f > u_p$ и $u_f < u_p$, соответственно.

Учитывая свойства $\Omega(u)$, определенные соотношениями (38), нетрудно видеть, что значение u_{opt} растет со временем. Поэтому можно ожидать, что u_p и u_f будут определять поведение системы только на малых временах. Время перехода, как и само значение u_{opt} , определяются конкретным видом функции $\Omega(u)$.

II. Интервал $t_p \ll t \ll t_s$

Так как в этом интервале времени $q(au, t)$ постоянна, а $\rho(u)$, а с ним и все подынтегральное выражение в (36), есть быстрорастущая функция значение интеграла будет определяться окрестностью верхнего предела, то есть u_p . Выражение для функции источника примет вид:

$$Q_p(t) = Q_p^{(st)}$$

$$Q_p^{(st)} \cong \frac{N_0 S}{V_s} \frac{d_s}{au_p} \frac{1}{|\Omega'(u_p)|} e^{-\Omega(u_p)}. \quad (48)$$

III. Интервал $t \gg t_s$

Согласно (35) функция источника будет убывать со временем по степенному закону:

$$Q_p(t) = \frac{4Q_p^{(st)}}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{t_s}{t}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (49)$$

Отсюда следует общее количество частиц примеси, которое может поступить в окружающую среду за счет диффузии по проколам будет

$$N_p(\infty) \equiv \int_0^\infty Q_p(t) dt = \frac{N_0 S}{V_s} \frac{4d_p t_s}{3a} \int_1^{u_p} \frac{du}{u} \exp[-\Omega(u)] \cong N_0 \sqrt{\frac{d_p t_s}{d_m t_p}} \frac{1}{|\Omega'(u_p)|} e^{-\Omega(u_p)} \quad (50)$$

Отметим, что в силу постановки задачи

$$N_p(\infty) \ll N_0.$$

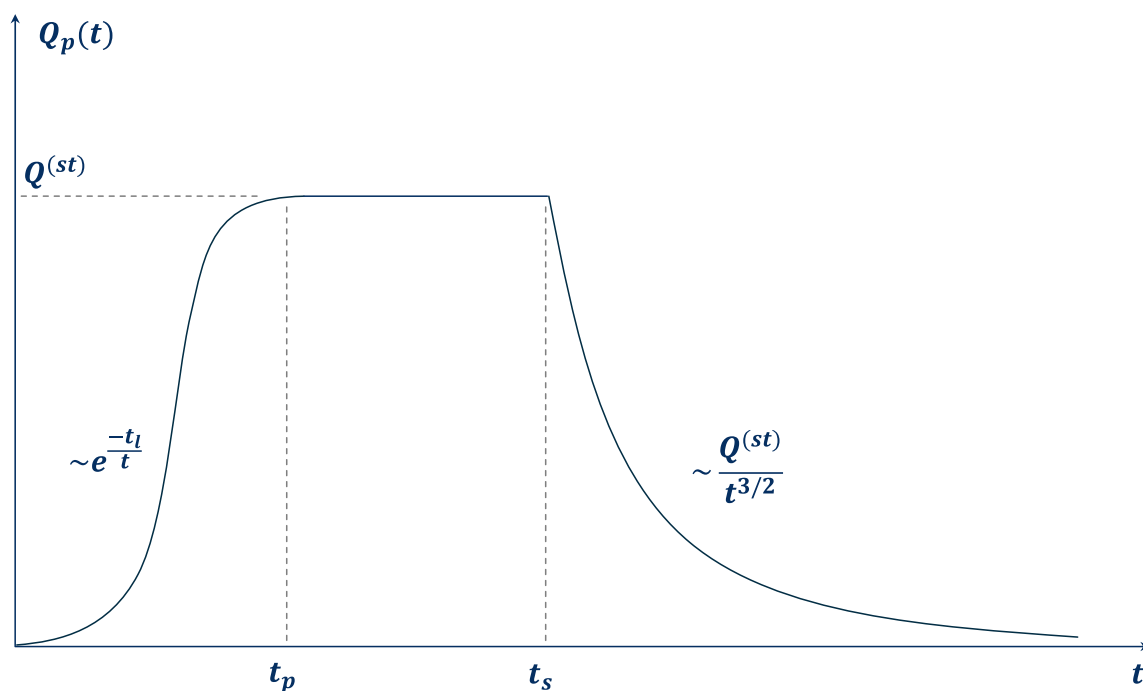


Рис. 3 Схематичный график функции источника примеси за счет наличия проколов

1.4 Описание переноса в двупористой среде в безбарьерной задаче

Перейдем к определению величин $\tilde{N}(t)$, $\langle \tilde{r}_{||}(t) \rangle$, $\tilde{\sigma}_\alpha^2(t)$ $\alpha = ||, \perp$. Для этого рассмотрим перенос примеси в ДС (области, заполненной статистически однородной двупористой средой) при отсутствии барьера [4,17].

Как было указано во Введении, такую среду можно характеризовать как состоящую из двух подсистем: 1) подсистемы каналов, образованной семейством пор достаточно крупных размеров или трещин, по которым примесь переносится на большие расстояния; и 2) совокупности пористых блоков, заполняющих пространство между данными каналами, с порами существенно более мелкими. На рисунке 4 схематически изображен пример такой среды.

Обозначим среднюю апертуру каналов (определяемую радиусом крупных пор) как a , и средний размер пористых блоков как b . Поскольку проницаемость системы пор пропорционально (грубо) квадрату их радиуса, то проницаемость системы крупных пор значительно превосходит проницаемость системы мелких. В итоге течение грунтовых вод (a , следовательно, и адвективный перенос растворенной примеси) будет происходить по каналам, образованным именно крупными порами, а внутри пористых блоков течением можно пренебречь. Однако, поскольку пористые блоки также насыщены влагой, примесь

может диффундировать в них. Таким образом, перенос на большие расстояния будет также определяться и обменом между системой крупных пор и пористыми блоками.

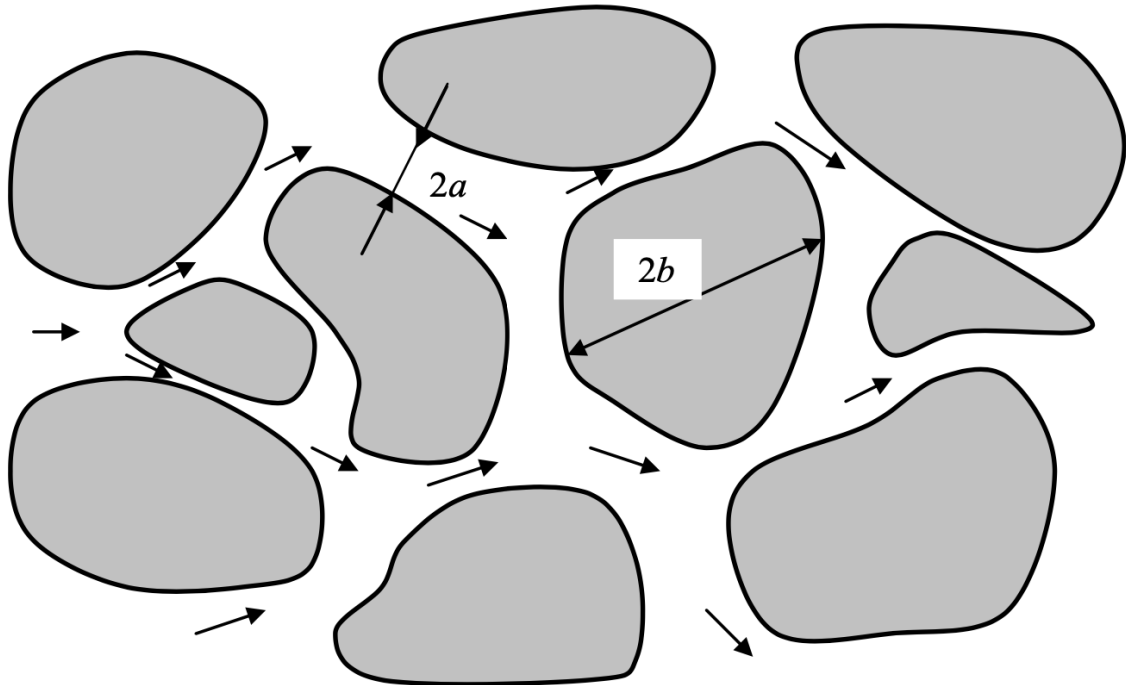


Рис. 4 Схематичное изображение двупористой среды

Перенос примеси внутри системы каналов описывается классическим уравнением адвекции-диффузии

$$\frac{\partial \hat{c}}{\partial t} + \text{div}(\vec{v}\hat{c} - D_m \vec{\nabla} \hat{c}) = 0, \quad (51)$$

где \hat{c} есть концентрация примеси в растворе в трещинах, $\vec{v} = \vec{v}(\vec{r}, t)$ локальная скорость течения в трещинах.

После стандартного усреднения уравнения (51) по пространству на масштабах много больше характерного размера блоков b (Рис. 4), получаем (см., например, [79])

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(\vec{u}c - D\vec{\nabla}c) = -q, \quad (52)$$

где

$$c = V^{-1} \int_{\mathcal{V}} \hat{c} d^3r,$$

V - объем усреднения ($V \gg b^3$), \bar{u} есть средняя скорость просачивания, D есть коэффициент (в общем случае, тензор) дисперсии, а q - плотность стока частиц примеси из раствора внутри трещин в блоки в пересчете на единицу объема.

Коэффициент дисперсии D содержит две части, одна из которых определяется вкладом молекулярной диффузии D_m в растворе, а вторая – флуктуирующим гидродинамическим переносом [79]. Согласно результатам экспериментальных данных, (см. [79]), $D \sim D_m$ при $Pe \leq 1$, а при $Pe \gg 1$, $D \sim D_m Pe$, где число Пекле есть $Pe = \frac{bu}{D_m}$.

Учитывая, что миграция примеси на большие расстояния определяется переносом по системе трещин, ниже примесь в трещинах c , мы называем активной примесью.

Решается задача с начальным условием

$$c(\vec{r}, t = 0) = c^{(0)}(\vec{r}). \quad (53)$$

Далее нам удобно перейти в представление Фурье-Лапласа (см. (22)). В данном представлении уравнение (52) принимает вид

$$(p + i\vec{k}\bar{u} + Dk^2)c_{p,\vec{k}} = -q_{p,\vec{k}} + c_{\vec{k}}^{(0)}, \quad (54)$$

где $c_{\vec{k}}^{(0)}$ есть Фурье образ начального распределения примеси $c^{(0)}(\vec{r})$.

В силу линейности задачи связь между $q_{p,\vec{k}}$ и $c_{p,\vec{k}}$ также должна быть линейной. Кроме того, считаем, что поступление примеси в блоки происходит только из раствора в трещинах, то есть блоки не обмениваются примесью непосредственно друг с другом. В общем случае это, конечно, не так, так как между пористыми блоками остаются перемычки. Однако, если перенос по трещинам определяется адвекцией, вклад диффузионного переноса примеси по этим перемычкам в общий транспорт на большие расстояния оказывается не существенным.

В итоге, имеем

$$q_{p,\vec{k}} = \Lambda(p) \cdot c_{p,\vec{k}}, \quad (55)$$

где функция $\Lambda(p)$ часто носит название функции памяти. Ее вид будет определен ниже.

Из уравнения (54) и выражения (55) для концентрации активной примеси в Фурье-Лаплас представлении следует

$$c_{p\bar{k}} = \frac{c_{\bar{k}}^{(0)}}{p + \Lambda(p) + i\bar{k}\bar{u} + Dk^2}, \quad (56)$$

С помощью обратного Фурье-Лаплас преобразования $\bar{c}_{p\bar{k}}$ находим

$$c(t, r) = \int d^3\bar{r}' G(t, \bar{r} - \bar{r}') c^{(0)}(\bar{r}'), \quad (57)$$

где функция Грина $G(t, \bar{r})$ задачи

$$G_{p\bar{k}} = \frac{1}{p + \Lambda(p) + i\bar{k}\bar{u} + Dk^2}, \quad (58)$$

Определение функции памяти $\Lambda(p)$

Для определения $\Lambda(p)$ необходимо вычислить поток примеси на отдельный блок.

Уравнение для концентрации примеси n в поровом растворе внутри блока имеет вид

$$\frac{\partial \hat{n}}{\partial t} = d_m \Delta \hat{n}. \quad (59)$$

Усредняя уравнение (59) по пространству внутри блока (на масштабах много больше размеров пор, но много меньше b), получаем уравнение

$$\frac{\partial n}{\partial t} = d \Delta n, \quad (60)$$

где эффективный коэффициент диффузии d учитывает свойства среды блоков (пористость, искривленность путей миграции).

В начальный момент времени примеси в блоках нет

$$n(r, t = 0) = 0. \quad (61)$$

Граничное условие на границе блока определяется из следующих соображений. Если рассмотреть микроскопические концентрации примеси (концентрации внутри трещин \hat{c} и внутри порового пространства \hat{n}), то на границе блоков между ними, очевидно, имеет место равенство:

$$\hat{n} = \hat{c} \quad (62)$$

Учитывая, далее, что средние концентрации связаны с микроскопическими как

$$c \approx \varphi_{fr} \hat{c}, \quad n \approx \varphi_b \hat{n}, \quad (63)$$

где φ_b - величина пористости в блоках, а φ_{fr} - удельная доля объема, занимаемого трещинами, и обычно выполняется неравенство $\varphi_{fr} \ll \varphi_b$, условие на границе блока имеет вид

$$n|_{Bound} = Ac \quad (64)$$

где

$$A = \varphi_b / \varphi_{fr} \cdot \quad (65)$$

Отметим, что в силу условия $\varphi_{fr} \ll \varphi_b$, имеем $A \gg 1$.

Поток примеси из пространства внутри трещин на один блок определяется выражением

$$j = -d \oint_{S_b} \vec{\nabla} n d\vec{S}, \quad (66)$$

где интегрирование производится по поверхности блока S_b . Вводя объем, приходящийся на один блок V_b , для плотности стоков в уравнении (52) имеем выражение

$$q = \frac{j}{V_b}, \quad (67)$$

которое, согласно (55) и определит функцию Λ .

В общем случае рассчитать $\Lambda(p)$ не представляется возможным, так как, очевидно, что данная функция зависит от формы блоков. Однако, поведение $\Lambda(p)$ оказывается универсальным в пределе больших и малых p . Опишем поведение $\Lambda(p)$ в этих двух предельных случаях.

Для этого заметим, что режим переноса примеси внутри блока существенно различается на больших и малых временах.

На временах $t \ll t_b$, где

$$t_b = \left(\frac{V_b}{S_b} \right)^2 \frac{1}{d}, \quad (68)$$

примесь, ушедшая в блок, занимает лишь узкий слой вблизи поверхности блока. В этом случае задачу диффузии примеси в блок можно рассматривать как одномерную. Тогда

выбирая систему координат с осью Ox направленной вглубь блока по нормали к границе с началом на его поверхности, в представлении Лапласа уравнение (60) принимает вид

$$\frac{p}{d} n_p = \frac{\partial^2 n_p}{\partial x^2}, \quad (69)$$

Решение, характеризующее распределение концентрации внутри одного блока, убывающее при $x \rightarrow \infty$, с учетом граничного условия (64) имеет вид

$$n_p = A c_p \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{d}} x\right), \quad (70)$$

Подставляя (70) в выражение (66) и затем в (67), получаем для плотности стока в представлении Фурье-Лапласа

$$q_{p,\vec{k}} \cong \sqrt{\frac{p}{t_a}} c_{p,\vec{k}}, \quad (71)$$

где введено новое характерное время

$$t_a = \left(\frac{V_b}{S_b A}\right)^2 \frac{1}{d}. \quad (72)$$

В итоге, замечая, что интервал $t \ll t_b$ соответствует значениям переменной Лапласа $p \gg t_b^{-1}$, с учетом (55) для функции $\Lambda(p)$ имеем

$$\Lambda(p) \approx \sqrt{\frac{p}{t_a}}, \text{ при } p t_b \gg 1. \quad (73)$$

Перейдем к временам $\underline{t \gg t_b}$. Удобно перейти в уравнении (60) к представлению Лапласа и выделить малый параметр. Для этого обезразмерим пространственную координату на величину $\tilde{b} = V_b/S_b$, которая приблизительно равна характерному размеру блока: $\vec{r} \rightarrow \tilde{\vec{r}} = \vec{r}/\tilde{b}$, так что уравнение (60) примет вид

$$\alpha n_p = \tilde{\Delta} n_p, \quad (74)$$

где $\alpha = p t_b \ll 1$, и абсолютные значения новых координат меняются в интервале порядка единицы. На рассматриваемых временах примесь в блоках распределена практически однородно, причем $n_p \equiv A c_p$ на границе блока, и $n_p < A c_p$ внутри блока. Тогда мы можем представить n_p в виде

$$n_p = Ac_p \left(1 - f(\vec{r})\right), \quad (75)$$

где $f(\vec{r})=0$ на границе блока и $f(\vec{r})>0$ внутри блока. Поскольку в уравнении (74) имеется малый параметр, будем искать решение в виде ряда теории возмущений. С точностью до членов первого порядка малости имеем $f(\vec{r}) \approx \alpha f_1(\vec{r})$, где f_1 удовлетворяет условиям: $\Delta f_1 = -1$ внутри блока, и $f_1 = 0$ на его границе. Переходя в (66) от поверхностного интеграла к объемному, воспользовавшись уравнением (74) и выражением (67), получаем для плотности стоков следующее соотношение

$$q_p \cong \frac{d\alpha A}{V_b b^2} \left\{ \int_{V_b} dV - \alpha \int_{V_b} f_1(\vec{r}) dV \right\} c_p, \quad (76)$$

откуда с учетом (55) для $\Lambda(p)$ получаем

$$\Lambda(p) \approx p \sqrt{\frac{t_b}{t_a}} (1 - Bpt_b), \text{ при } pt_b \ll 1. \quad (77)$$

где B - множитель порядка единицы, зависящий от формы блока.

Введенные времена (68) и (72) имеют следующий смысл. Параметр t_a характеризует время, когда количество примеси, ушедшей в блок, сравнивается с количеством примеси в трещине, а параметр t_b есть время установления равновесия между примесью в трещинах и блоках. В настоящей работе мы полагаем

$$t_b \gg t_a. \quad (78)$$

Далее, имея решение для функции Грина в Фурье-Лаплас представлении (58), нет необходимости переходить к координатно-временному представлению, а затем рассчитывать по формулам (4)-(6). Удобнее воспользоваться формулами, связывающими искомые величины с нулевой Фурье-компонентой функции Грина:

$$\tilde{N}(t) = \int \frac{dp}{2\pi i} G_{p,\vec{k}|\vec{k}=0} \exp(pt), \quad (79)$$

$$\langle \vec{r}_{\parallel} \rangle = \frac{i}{\tilde{N}(t)} \int \frac{\partial G_{p,\vec{k}}}{\partial \vec{k}_{\parallel}} \Big|_{\vec{k}=0} \exp(pt) \frac{dp}{2\pi i}, \quad (80)$$

$$\langle \vec{r}_{\parallel}^2 \rangle = -\frac{1}{\tilde{N}(t)} \int \frac{\partial^2 G_{p,\vec{k}}}{\partial \vec{k}_{\parallel}^2} \Big|_{\vec{k}=0} \exp(pt) \frac{dp}{2\pi i}, \quad (81)$$

$$\langle \vec{r}_\perp^2 \rangle = -\frac{1}{\tilde{N}(t)} \sum_{\vec{k}_\perp} \int \frac{\partial^2 G_{p,\vec{k}}}{\partial \vec{k}_\perp^2} \Big|_{\vec{k}=0} \exp(pt) \frac{dp}{2\pi i}, \quad (82)$$

где \vec{k}_\parallel и \vec{k}_\perp есть соответственно перпендикулярные и продольная компоненты волнового вектора, а $\sigma_\parallel^2 = \langle \vec{r}_\parallel^2 \rangle - \langle \vec{r}_\parallel \rangle^2$, $\sigma_\perp^2 = \langle \vec{r}_\perp^2 \rangle$.

Далее на основе решения (58) и выражений (79)-(82) и с учетом асимптотических выражений для функции памяти рассчитаны выражения $\tilde{N}(t)$, $\langle \tilde{r}_\parallel(t) \rangle$, $\tilde{\sigma}_\alpha^2(t)$ $\alpha = \parallel, \perp$ для различных временных интервалов. При этом полагалось, что $t_v = \frac{v^2}{D} \ll t_a \ll t_b$.

Интервал $t \ll t_a$

На таких временах уходом примеси в блоки можно пренебречь, так что число частиц в трещинах и их среднюю скорость можно считать постоянными

$$\tilde{N} = 1, \quad \langle \tilde{r}_\parallel \rangle = vt. \quad (83)$$

Дисперсия в продольном и поперечном направлениях определяется режимом классической диффузии:

$$\tilde{\sigma}_\perp^2 = 2\tilde{\sigma}_\parallel^2 = 4Dt. \quad (84)$$

Интервал $t_a \ll t \ll t_b$

На этих временах динамика системы определяется уходом примеси в пористые блоки. Расчет дает следующие выражения. Количество активных частиц убывает со временем

$$\tilde{N} \cong \sqrt{\frac{t_a}{\pi t}}, \quad (85)$$

а для среднего смещения частиц и продольной дисперсии имеют место зависимости

$$\langle \tilde{r}_\parallel \rangle \cong \sqrt{D_v t}, \quad \tilde{\sigma}_\parallel^2 \cong D_v t, \quad \text{где } D_v = v^2 t_a. \quad (86)$$

Данный режим носит название квазидиффузии.

В поперечном направлении перенос определяется зависимостью

$$\tilde{\sigma}_\perp^2 \cong D \sqrt{t_a t}, \quad (87)$$

то есть реализуется субдиффузионный режим.

Интервал $t \gg t_b$

На этих временах устанавливается равновесие между примесью в трещинах и в блоках. В результате имеем следующие выражения

$$\tilde{N} \cong \sqrt{\frac{t_a}{t_b}}, \quad \langle \tilde{r}_{\parallel} \rangle \cong v \sqrt{\frac{t_a}{t_b}} t, \quad \tilde{\sigma}_{\perp}^2 \cong \tilde{\sigma}_{\parallel}^2 = 2D \sqrt{\frac{t_a}{t_b}} t, \quad (88)$$

что соответствует режиму классической адвекции-диффузии с перенормированными числом частиц примеси, средней скоростью и коэффициентом дисперсии.

1.5 Режимы переноса в ДС при наличии барьера

Как следует из анализа рассмотренных выше процессов выхода примеси за пределы барьера и переноса по окружающей двупористой среде, для описания переноса в системе с барьером существенны пять характерных времен: t_a , t_b , t_p , t_s и t_m . Практически наиболее важным является случай, когда выполняются следующие соотношения

$$t_a \ll t_p \ll t_b \ll t_s \ll t_m,$$

который мы и рассмотрим.

Характеристики переноса, определяемого выходом частиц примеси по матрице барьера

Приведенные выше формулы позволяют рассчитать режимы переноса в среде, окружающей источник за пределами барьера. Для этого мы должны в соотношения (8)-(10) подставить $Q = Q_m$, которое, в свою очередь, определяется асимптотиками (28) и (29).

На малых временах, $t \ll t_m$, основной вклад в интегралы дают значения переменной интегрирования $t' \ll t$. Раскладывая выражение в показателе экспоненты (28) с точностью до первого порядка по t'/t , и вводя эффективное время $t_{eff}^{(m)}$:

$$t_{eff}^{(m)}(t) = \frac{t^2}{t_m}, \quad (89)$$

получаем

$$Q_m(t - t') \cong Q_m(t) \exp\left(-\frac{t'}{t_{eff}^{(m)}(t)}\right). \quad (90)$$

Расчеты на основании формул (8)-(10) с учетом (90), (83)-(88) привели к следующим режимам переноса и интервалам, в течение которых они реализуются.

I. Интервал $t \ll \sqrt{t_a t_m}$

$$N_m \approx Q(t)t_{eff}^{(m)}(t) \approx 4N_0\sqrt{\frac{t_m}{t}} \exp\left(-\frac{t_m}{t}\right), \quad (91)$$

$$\langle r_{\parallel} \rangle_m \approx ut_{eff}^{(m)}(t) = u\frac{t^2}{t_m}, \quad (92)$$

$$\sigma_{\perp m}^2 \cong \sigma_{\parallel m}^2 = 4Dt_{eff}^{(m)}(t) = 4D\frac{t^2}{t_m}. \quad (93)$$

II. Интервал $\sqrt{t_a t_m} \ll t \ll \sqrt{t_b t_m}$

$$N_m \approx Q(t)\sqrt{t_a t_{eff}^{(m)}}(t) \approx 4N_0\sqrt{\frac{t_a t_m^2}{t^3}} \exp\left(-\frac{t_m}{t}\right), \quad (94)$$

$$\langle r_{\parallel} \rangle_m \approx u\sqrt{t_a t_{eff}^{(m)}}(t) = ut\sqrt{\frac{t_a}{t_m}}, \quad (95)$$

$$\sigma_{\parallel m}^2 \approx D_u t_{eff}^{(m)}(t) = D_u\frac{t^2}{t_m}, \quad (96)$$

$$\sigma_{\perp m}^2 \approx D\sqrt{t_a t_{eff}^{(m)}}(t) = Dt\sqrt{\frac{t_a}{t_m}}. \quad (97)$$

III. Интервал $\sqrt{t_b t_m} \ll t \ll t_m$

$$N_m \approx Q(t)t_{eff}^{(m)}(t)\sqrt{\frac{t_a}{t_b}} \approx 4N_0\sqrt{\frac{t_a t_m}{t t_b}} \exp\left(-\frac{t_m}{t}\right), \quad (98)$$

$$\langle r_{\parallel} \rangle_m \approx u\sqrt{\frac{t_a}{t_b}} t_{eff}^{(m)}(t) = ut^2\sqrt{\frac{t_a}{t_m^2 t_b}}, \quad (99)$$

$$\sigma_{\parallel m}^2 \approx \sigma_{\perp m}^2 \cong D\sqrt{\frac{t_a}{t_b}} t_{eff}^{(m)}(t) = Dt^2\sqrt{\frac{t_a}{t_m^2 t_b}}. \quad (100)$$

Отметим, что на временах $t < t_m$ количество примеси в окружающей источник с барьером геологической среде сравнительно (экспоненциально) мало. Кроме того, можно сказать, что на этих временах $t_{eff}^{(m)}$ играет роль текущего времени, так что зависимости от времени среднего смещения и дисперсий, а также границы интервалов сохраняют свой вид, если в соответствующих выражениях сделать замены t на $t_{eff}^{(m)}$.

IV. Интервал $t \gg t_m$

На этих временах, большая часть примеси уже находится вне источника с барьером, так что перенос описывается режимами, полученными в модели двупористой

среды в отсутствие барьера: $N_m \approx N_0 \sqrt{\frac{t_a}{t_b}}$, $\langle r_{\parallel} \rangle_m \approx u \sqrt{\frac{t_a}{t_b}}$, $\sigma_{\parallel m}^2 = \sigma_{\perp m}^2 \approx 4D \sqrt{\frac{t_a}{t_b}} t$.

Схематическое изображение величин, описывающих режимы переноса, представлено на рисунках 5, 6.

Характеристики переноса, определяемого выходом частиц примеси по проколам

Для описания характеристик переноса, обусловленного выходом примеси по проколам на временах $t \ll t_p$ выражение для $Q_p(t - t')$ можно представить аналогично (90) с заменой $Q_m(t)$ на $Q_p(t)$ и $t_{eff}^{(m)}$ на $t_{eff}^{(p)}$, определяемого по формуле

$$t_{eff}^{(p)} = \left| \frac{dF(t)}{dt} \right|^{-1}, \quad (101)$$

где $F(t)$ определено в (47).

I. Интервал $t \ll t^*$

На временах, где t^* определяется из условия

$$t_{eff}^{(p)}(t^*) = t_a, \quad (102)$$

режим переноса характеризуется соотношениями

$$N_p = Q_p(t) t_{eff}^{(p)}(t), \quad (103)$$

$$\langle r_{\parallel} \rangle \cong v t_{eff}^{(p)}(t). \quad (104)$$

II. Интервал $t^* \ll t \ll t_p$

$$N_p = Q_p(t) \sqrt{t_a t_{eff}^{(p)}(t)}, \quad (105)$$

$$\langle r_{\parallel} \rangle \cong v \sqrt{t_a t_{eff}^{(p)}(t)}. \quad (106)$$

III. Интервал $t_p \ll t \ll t_b$

$$N_p \cong Q^{(st)} \sqrt{t_a t}, \quad (107)$$

$$\langle r_{\parallel} \rangle \cong v \sqrt{t_a t}. \quad (108)$$

IV. Интервал $t_b \ll t \ll t_s$

$$N_p \cong Q^{(st)} \sqrt{\frac{t_a}{t_b}} t, \quad (109)$$

$$\langle r_{\parallel} \rangle \cong v \sqrt{\frac{t_a}{t_b}} t. \quad (110)$$

V. Интервал $t \gg t_s$

$$N_p \cong N_p(\infty) \sqrt{\frac{t_a}{t_b}}, \quad (111)$$

где $N_p(\infty)$ определяется формулой (50).

Для среднего смещения сохраняется формула (110).

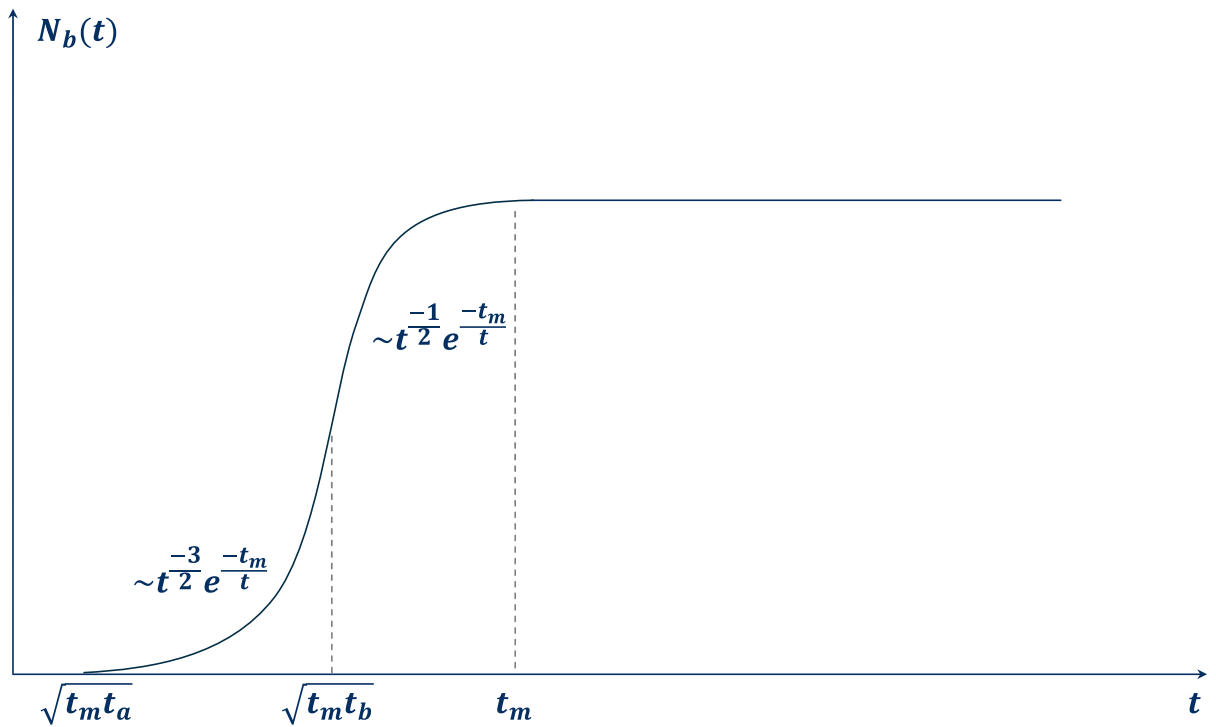


Рис. 5 Схематическое изображение зависимости полного числа частиц от времени

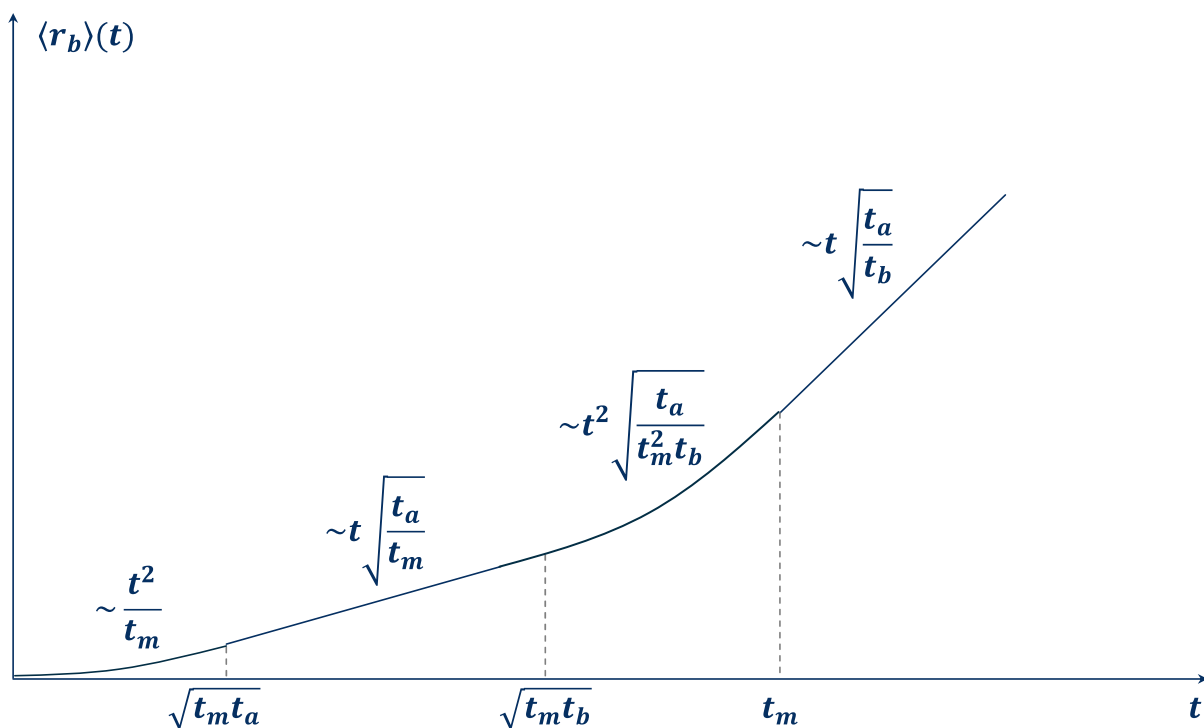


Рис. 6 Схематическое изображение зависимости среднего смещения от времени

1.6 Асимптотики концентрации

В этом разделе мы проанализируем поведение концентрации активной примеси на расстояниях от центра тяжести основной области локализации примеси $\langle \mathbf{r} \rangle$, много больше размера этой области [41]

$$|r_\alpha - \langle r_\alpha \rangle| \gg \sigma_\alpha. \quad (112)$$

Для расчета концентрации на асимптотически больших расстояниях, при выполнении обратного Фурье-Лаплас преобразования выражения можно воспользоваться методом перевала. Поэтому выражение для концентрации имеет экспоненциально убывающий вид. Представим асимптотику концентрации для безбарьерной задачи в виде

$$\tilde{c}^{as}(\mathbf{r}, t) \propto \exp[-\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t)], \quad \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t) \gg 1. \quad (113)$$

Учитывая, что с точки зрения переноса среда является анизотропной (имеется выделенное направление, определяемое средней скоростью) функция в показателе в общем случае зависит от вектора \mathbf{r} , а сам вид функции меняется в зависимости от пространственно-временного диапазона (см. [41])

В зависимости от времени функция $\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t)$ является убывающей:

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} < 0. \quad (114)$$

Естественно, что в задаче с барьером концентрационная асимптотика будет также экспоненциальной

$$c^{as}(\mathbf{r}, t) \propto \exp[-\Phi(\mathbf{r}, t)], \quad \Phi(\mathbf{r}, t) \gg 1. \quad (115)$$

Цель этого раздела состоит в том, чтобы определить показатель экспоненты $\Phi(\mathbf{r}, t)$ в зависимости от значений его аргументов.

Исходным соотношением для нас будет равенство (3). При этом с учетом (12) и (13) рассмотрим отдельно аддитивные вклады в асимптотику, возникающие за счет матрицы (барьера) и проколов.

Вклад матрицы

С учетом равенств (3), (12) и (13) имеем

$$\exp[-\Phi_m(\mathbf{r}, t)] \propto \int_0^t dt' Q_m(t') \exp[-\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t - t')]. \quad (116)$$

Для дальнейшего вывода существенно, что в соответствии с [41] функция $\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t)$ имеет следующую зависимость от времени:

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t) \propto t^{-\frac{\gamma}{1-\gamma}}, \quad (117)$$

где величина $\gamma = \frac{1}{2}$ для диффузионной или квазидиффузионной асимптотики безбарьерной задачи и $\gamma = \frac{1}{4}$ для субдиффузионной асимптотики. В свою очередь, отвлекаясь от предэкспоненциального множителя, функция $Q_m(t)$, согласно (28) и (29) имеет вид

$$Q_m(t) \propto e^{-\frac{t_m}{t}}, \quad \text{при } t \ll t_m, \quad (118)$$

где величина t_m определена равенством (26).

Асимптотическое выражение для концентрации ведет себя по-разному на разных временных интервалах. Пусть для начала текущее время будет много меньше характерного времени диффузии через барьер t_m .

I. Интервал $t \ll t_m$

С учетом (118) имеем

$$\exp[-\Phi_m(\mathbf{r}, t)] \propto \int_0^t dt' \exp[-\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t - t')] e^{-\frac{t_m}{t'}}. \quad (119)$$

Здесь оба сомножителя подынтегрального выражения являются резко возрастающими функциями своих временных аргументов. Однако, по отношению к переменной интегрирования t' первый резко убывает, в то время как второй резко возрастает. Отсюда следует, что подынтегральное выражение в целом имеет резкий максимум, и поэтому интеграл набирается в узкой окрестности этого максимума. Соответственно, вычисление в формуле (119) удобно проводить методом перевала [82]. В результате получаем:

$$\Phi_m(\mathbf{r}, t) = \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t - t_*) + \frac{t_m}{t_*}, \quad (120)$$

где t_* - перевальная точка, являющаяся решением уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t - t_*) + \frac{t_m}{t_*^2} = 0. \quad (121)$$

В случае, когда в (117) $\gamma = \frac{1}{2}$, на основе (120) и (121), путем несложных алгебраических выкладок получаем

$$\Phi_m(\mathbf{r}, t) = \left[\sqrt{\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t)} + \sqrt{\frac{t_m}{t}} \right]^2. \quad (122)$$

При $\gamma = \frac{1}{4}$ простое аналитическое выражение для $\Phi_m(\mathbf{r}, t)$ удастся получить в двух предельных случаях.

а) $\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t) \gg \frac{t_m}{t}$

Здесь оказывается $t_* \ll t$, и в главном приближении по малому параметру $\frac{t_m}{t} \ll 1$

находим

$$\Phi_m(\mathbf{r}, t) \cong \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t) \left\{ 1 + 2 \sqrt{\frac{t_m}{3t\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t)}} \right\}. \quad (123)$$

б) $\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t) \ll \frac{t_m}{t}$

Здесь $t - t_* \ll t$, и вычисления, аналогичные предыдущему случаю дают

$$\Phi_m(\mathbf{r}, t) \cong \frac{t_m}{t} + 4 \left[\frac{\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t_{ef}(t))}{3} \right]^{\frac{3}{4}}. \quad (124)$$

II. Интервал $t \gg t_m$

В этом пределе выделяются также два случая.

$$\text{a) } \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t) \frac{t_m}{t} \ll 1$$

$$\Phi_m(\mathbf{r}, t) = \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t). \quad (125)$$

то есть асимптотическое убывание концентрации такое же как и для безбарьерной задачи.

$$\text{б) } \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t) \frac{t_m}{t} \gg 1$$

Этот случай при $\gamma = \frac{1}{2}$ сводится к (122), а при $\gamma = \frac{1}{4}$ к (123).

Вклад проколов

С точностью до предэкспоненциального множителя вклад проколов в асимптотику концентрации с учетом (46) определяется соотношением

$$\exp[-\Phi_p(\mathbf{r}, t)] \propto \int_0^t dt' \exp[-\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t - t') - F(t')]. \quad (126)$$

Вычисления, аналогичные тем, которые проводились для вклада от диффузии по матрице, приводят к следующим результатам.

I. Случай $\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t) \ll F(t)$

$$\Phi_p(\mathbf{r}, t) \cong F(t) + \gamma^{-\gamma} \left[\frac{\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t_{ef}^p(t))}{(1-\gamma)} \right]^{1-\gamma}, \quad t_{ef}^p(t) = - \left[\frac{d}{dt} F(t) \right]^{-1}. \quad (127)$$

II. Случай $\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t) \gg F(t)$

В этом случае требуется знать конкретный вид функции $F(t)$. Положим

$$F(t) = \left(\frac{t_p}{t} \right)^\beta. \quad (128)$$

Тогда

$$\Phi_p(\mathbf{r}, t) \cong \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t) + (1 + \beta) \left[\frac{\gamma t_p}{\beta(1-\gamma)t} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, t) \right]^{1+\beta}. \quad (129)$$

Отметим, что к многоступенчатой структуре концентрационных асимптотик вклад проколов добавляет еще одну. Она соответствует самым малым временам и (или) самым большим расстояниям.

1.7 Ключевые результаты и заключение

В данной главе проанализированы режимы переноса примеси и концентрационные асимптотики в статистически однородной резко контрастной среде в случае, когда источник примеси окружен барьером, состоящим из слабопроницаемой матрицы и редких

линейных дефектов («проколов»), обеспечивающих быстрый выход примеси из барьера в основную среду.

В общем случае, свойства переноса определяются набором характерных времен. Часть из них, t_a и t_b , характеризуют внешнюю по отношению к барьеру геологическую среду, а остальные, t_m, t_p, t_s – определяются свойствами барьера и источника.

На временах, превышающих характерное время диффузии примеси через барьер, $t \gg t_m$, действие барьера практически несущественно, и перенос в основном происходит в режиме безбарьерной задачи.

На временах $t \ll t_m$, перенос формально описывается такими же закономерностями, как и в безбарьерной задаче (последовательно реализуются обычная адвекция-диффузия, квазидиффузия с субдиффузионным расплыванием в поперечном направлении, замедленная адвекция-диффузия), но с заменой реального времени t на эффективное время $t_{eff}(t) = \frac{t^2}{t_m}$, так что присутствие барьера приводит к существенному замедлению переноса. Кроме того, границы временных интервалов, при которых происходит смена режимов переноса, смещаются в сторону больших времен: $t_a \rightarrow \sqrt{t_a t_m}, t_b \rightarrow \sqrt{t_b t_m}$.

Наличие проколов приводит к появлению на малых временах предвестников. Хотя полное количество частиц примеси, обусловленное выходом через проколы, невелико, именно они определяют характеристики переноса примеси в основной среде на самых малых временах.

Диффузионный барьер приводит к модификации концентрационных асимптотик. На сверхдалеких расстояниях или сверхдлинных временах возникает дополнительная степень асимптотик, обусловленная действием проколов.

Глава 2

Исследование динамики очистки геологических сред с двупористой структурой путем выщелачивания загрязнений фильтрующимся флюидом

2.1 Введение

Несмотря на предпринимаемые усилия, а также в силу исторических причин в процессе функционирования объектов с использованием ядерных и радиационно опасных материалов, к сожалению, формируются территории, радиоактивное загрязнение которых существенно превышает допустимые нормы, так что эти территории нуждаются в проведении серьезных реабилитационных мероприятий. Так, например, в местах приповерхностных хранилищ РАО в результате нарушения изолирующих свойств контейнеров и инженерных барьеров со временем происходит проникновение радиотоксичных веществ в подстилающие геологические формации. Проникая в грунт в виде раствора и накапливаясь вблизи хранилищ, загрязнения в дальнейшем переносятся грунтовыми водами, так что в итоге, даже при полной ликвидации приповерхностного хранилища, данная область будет представлять собой неконтролируемый источник радиоактивных загрязнений.

Как указано в кратком обзоре состояния проблемы, существуют различные методы реабилитации таких территорий, выбор которых в каждой конкретной ситуации зависит от характера и степени загрязнений, расположения загрязненной территории и многих других факторов. Перечислим основные из них:

- Выборка загрязненного грунта с последующей его дезактивацией и заполнением котлованов чистым грунтом;
- Создание геофизических барьеров на путях миграции радионуклидов (определяемых естественным течением грунтовых вод) для существенного снижения инфильтрационного выноса с одновременным применением сорбентов в барьерах для извлечения радионуклидов;
- Вымывания (выщелачивания) радионуклидов стимулированным потоком грунтовых вод, создаваемым с помощью устройства ряда нагнетающих и откачивающих скважин.

В данной главе будет представлена модель вымывания примесей из двупористых (или трещиновато-пористых) сред.

Повторим кратко основные свойства этих сред. С точки зрения переноса примесей подобные среды можно представить как совокупность двух подсистем:

- хорошо проницаемая сетка из трещин;
- слабопроницаемые пористые блоки, заполняющие все пространство между трещинами.

Обычно, при описании переноса примеси в трещиновато-пористых средах всю совокупность примеси делят на часть, сосредоточенную в хорошо проницаемых каналах (трещинах), и в слабопроницаемых пористых блоках (см. выше рисунок 4). При этом примесь в каждой подсистеме локально описывается парциальной средней концентрацией, усредненной на масштабах больше характерных размеров блоков, и скорость обмена между подсистемами принимается пропорциональной разности этих средних концентраций [18]. Это дает неплохое приближение для описания основной массы примеси на больших временах, когда градиентами концентрации на масштабах отдельных блоков можно пренебречь. Тем не менее, если размеры блоков достаточно велики, время выравнивания концентрации, может оказаться большим. Действительно, простая оценка для блоков с размером $b \sim 10$ см с учетом типичного значения коэффициента диффузии в насыщенной влагой пористой среде $d \approx 10^{-7}$ см²/сек, характерное время выравнивания концентрации будет порядка $\tau \approx \frac{b^2}{d} \approx 10^9$ сек \approx 30 лет. В этом случае именно указанные градиенты будут определять скорость выхода примеси из блоков, что необходимо учитывать при описании динамики вымывания примеси [4, 17].

Целью главы является построение модели очистки загрязненной трещиновато-пористой среды с помощью прокачки флюида, учитывающей указанный резкий контраст проницаемости трещиновато-пористой среды.

Отметим, что при практической реализации вымывания радиоактивной примеси возможны различные конфигурации расположения нагнетающих и откачивающих скважин. Возможно расположение как учитывающее имеющийся естественный напор (нагнетающие скважины расположены выше по течению, чем откачивающие), так и независимое от него (например, так называемый конверт, когда нагнетающие скважины расположены в центре области, а откачивающие по периферии). В данной главе мы будем считать, что скважины расположены так, что создают одномерное течение жидкости, приводящее к вымыванию загрязнений из породы.

2.2 Постановка задачи

Рассматривается статистически однородная трещиновато-пористая среда, рисунок 7. Основным механизмом переноса примеси на большие расстояния (в частности, за пределы загрязненной зоны) здесь является адвекция по подсистеме трещин, в то время как в блоках адвекция отсутствует, и имеет место только молекулярная диффузия в растворе (среда полагается насыщенной). Считается, что к моменту начала очистки процесс поступления загрязнений в рассматриваемую область происходил в течение достаточно длительного времени, поэтому примесь содержится не только в растворе внутри трещин, но также и в блоках, причем в силу существенно большей емкости блоков, в них будет содержаться основное количество примеси. Поскольку диффузионный выход примеси из блоков происходит гораздо медленнее, чем адвективный перенос по трещинам, то именно выход из блоков будет ограничивать скорость очистки загрязненной территории. Перенос по трещинам обусловлен адвекцией в поле скоростей фильтрующейся жидкости и молекулярной диффузией, а в блоках – только молекулярной диффузией. Рассматривается практически важный случай, когда время установления однородной концентрации в блоках велико.

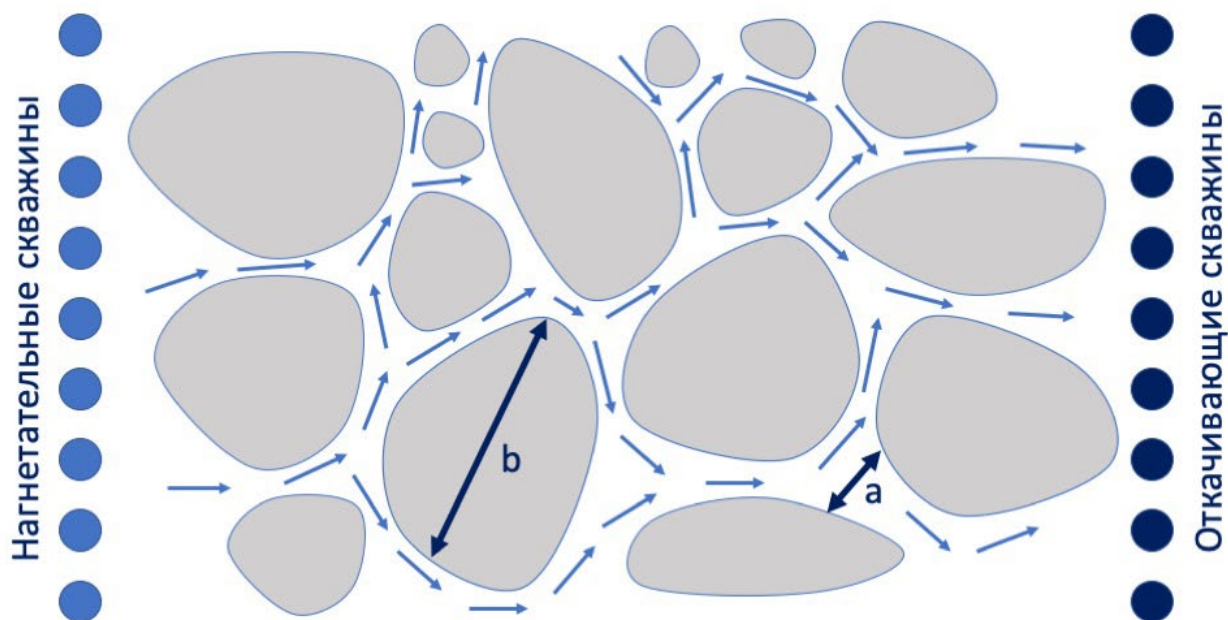


Рис. 7 Схематическое изображение среды

Будем считать, что область, подлежащая очистке, имеет вид прямоугольного параллелепипеда длиной (вдоль средней скорости флюида V) L_{\parallel} , и поперечными

размерами порядка L_{\perp} , причем имеет место сильное неравенство $L_i \gg b, i = \parallel, \perp$. Ось Ox направим вдоль средней скорости V . В начальный момент считаем, что и каналы, и матрица пористых блоков указанной области равномерно насыщены примесью. Чистая жидкость поступает в исследуемую область на левой границе и насыщенная примесью выводится на правой границе.

Концентрация примеси в трещинах C , усредненная по объему, содержащему достаточно большое число блоков, удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + \text{div}(V\tilde{c} - D\nabla\tilde{c}) = \tilde{q} \quad (130)$$

где \tilde{q} описывает обмен растворенной примесью между трещинами и блоками. Коэффициент дисперсии D в общем случае содержит вклад как молекулярной диффузии, так и гидродинамической дисперсии, и в случае больших чисел Пекле $Pe = \frac{Vb}{d} \gg 1$, приближенно равен $D \approx Vb \gg d$.

Нас будет интересовать процесс формирования очищенной от примеси области, а именно, движение фронта выщелачивания в направлении скорости фильтрации жидкости и степень выщелачивания за фронтом. Поэтому, нам будет удобно проинтегрировать уравнение (130) по поперечным координатам, и перейти к рассмотрению величин $c = \int_{S_{\perp}} \tilde{c} d^2r$, $q = \int_{S_{\perp}} \tilde{q} d^2r$. Кроме того, в данной работе мы рассмотрим случай, когда выполняется условие

$$Vc \gg D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (131)$$

так что уравнение (130) с учетом одномерности задачи переходит в

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = q. \quad (132)$$

Условия для выполнения неравенства (131), будут установлены ниже.

Слева в расчетную область поступает жидкость, свободная от примеси, так что условие на левой границе имеет вид

$$c(t, x = 0) = 0. \quad (133)$$

В начальный момент считаем, что примесь равномерно заполняет трещины:

$$c(t = 0, 0 < x < L) = c_0. \quad (134)$$

Для решения задачи перейдем в представление Лапласа по времени:

$c_p(x) = \int_0^{\infty} c(t, x) e^{-pt} dt$, так что уравнение (132) принимает вид

$$pc_p + V \frac{\partial c_p}{\partial x} = c_0 + q_p \quad (135)$$

Рассмотрим функцию q , описывающую обмен примесью между трещинами и блоками.

В отличие от задачи обмена примесью между блоками и трещинами, которая решалась в Главе 1, в рассматриваемой здесь задаче среда изначально заполнена примесью. Для решения задачи в такой постановке удобно получить функцию q в явном виде.

В общем случае блоки имеют произвольную форму и их размеры могут меняться в широком пределе. Как показано в Главе 1, раздел 1.4 ([4,17]), решение диффузионной задачи для примеси в пределах больших и малых времен универсальны (не зависят от формы блоков). Кроме того, если разброс размеров блоков не очень большой, то можно характеризовать блоки некоторым средним размером. Поэтому для расчета функции q в нашей модели будем рассматривать блоки сферической формы с радиусом b .

Для расчета концентрации внутри сферического блока радиусом b рассмотрим уравнение диффузии в сферических координатах

$$\frac{\partial n}{\partial t} = d \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rn) \quad (136)$$

с начальным

$$n(t = 0, x) = n_0 \quad (137)$$

и граничными условиями

$$\begin{cases} n(t, r = 0) < \infty; \\ n(t, r = b) = \alpha c. \end{cases} \quad (138)$$

Здесь c есть средняя концентрация в трещинах, окружающих рассматриваемый блок, которую считаем постоянной в силу условия, что мы рассматриваем задачу на временах, когда размер облака примеси существенно превышает размер одного блока. Выполнение данного условия мы проверим ниже.

Константа α , связывающая среднюю концентрацию в трещинах и концентрацию на поверхности блоков, определяется аналогично константе A в формуле (65), и в обозначениях настоящей Главы имеет вид

$$\alpha = \frac{\omega_b}{\omega_{fr}}. \quad (139)$$

при где ω_{fr} есть трещиноватость, а ω_b пористость внутри блоков, и учтено неравенство $\omega_{fr} \ll \omega_b$.

Решение данной задачи дает распределение концентрации по радиусу одного блока, которое в представлении Лапласа имеет вид

$$n_p(r) = \left(\alpha c_p(x) - \frac{n_0}{p} \right) \frac{b}{r} \frac{\text{sh}\left(r \sqrt{\frac{p}{d}}\right)}{\text{sh}\left(b \sqrt{\frac{p}{d}}\right)} + \frac{n_0}{p} \quad (140)$$

Вычисляя поток на один блок, $I_p = -\oint (d\nabla n) ds$, и деля его на объем блока (как и ранее полагая $\omega_{fr} \ll \omega_b$), для функции q_p получаем выражение

$$q_p = \varphi_p c_p(x) + n_0 \psi_p, \quad (141)$$

где

$$\begin{cases} \varphi_p = \frac{\alpha}{3t_b} \left(1 - 3\sqrt{pt_b} \text{cth}(3\sqrt{pt_b}) \right), \\ \psi_p = \frac{1}{3pt_b} \left(3\sqrt{pt_b} \text{cth}(3\sqrt{pt_b}) - 1 \right). \end{cases} \quad (142)$$

Здесь наряду с формулой (68), для характерного времени диффузии примеси на размерах блока можно написать

$$t_b = \left(\frac{V_b}{S_b} \right)^2 \frac{1}{d} = \frac{b^2}{9d} \quad (143)$$

где V_b есть объем, а S_b - площадь поверхности блока.

Учитывая, что по постановке задачи в начальный момент времени примесь в трещинах и блоках находится в равновесии:

$$n_0 = \alpha c_0, \quad (144)$$

выражение для функции q_p окончательно принимает вид

$$q_p = \varphi_p c_p(x) + \alpha c_0 \psi_p \quad (145)$$

Решая уравнение (135) с учетом граничного условия (133) и выражения для q_p , (145), получаем для функции $c_p(x)$ выражение

$$c_p(x) = c_0 \frac{1 + \alpha \psi_p}{\varphi_p - p} \left(\exp\left((\varphi_p - p) \frac{x}{V} \right) - 1 \right) \quad (146)$$

Окончательно, чтобы найти распределение концентрации в пространстве в зависимости от времени, нужно выполнить обратное преобразование Лапласа для $c_p(x)$,

$$c(t, x) = \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} c_p(x) \exp(pt) \frac{dp}{2\pi i}, \quad \text{Re}(a) > 0. \quad (147)$$

2.3 Режимы очистки

Процесс вымывания примеси описывается на основе предложенных формул для средней концентрации в трещинах (147), и в блоках (во втором случае надо провести обратное преобразование Лапласа выражения для концентрации (140), проинтегрировать

его по объему одного блока и поделить на объем блока). Поведение концентрации существенно зависит от интервала времени. В задаче имеется два характерных времени. Наряду со временем t_b , определенным выше в (143), аналогично (72), введем характерное время t_a :

$$t_a = \frac{t_b}{\alpha^2}. \quad (148)$$

Данная величина определяет время, когда количество примеси, вышедшей из блоков, становится сравнимым с количеством примеси в трещинах, и, следовательно, блоки начинают существенно влиять на динамику вымывания. Обычно для трещиновато-пористых сред $\alpha \gg 1$, поэтому в дальнейшем будем полагать $t_a \ll t_b$.

Поскольку нашей конечной целью является описание вымывания примеси из блоков, то ниже мы рассмотрим только два временных интервала: $t_a \ll t \ll t_b$ и $t \gg t_b$. Начнем с описания примеси в трещинах.

Поведение примеси в трещинах

I. Интервал $t_a \ll t \ll t_b$

При расчете концентрации по формуле (147) мы будем пользоваться достаточно очевидным соображением, что основной вклад в интегралах при обратном преобразовании Лапласа будут давать значения переменной Лапласа, для которых $pt \sim 1$ [41].

Тогда во всем интервале $t \ll t_b$ имеет место $pt_b \gg 1$, и для φ_b и ψ_b с учетом (148) следует

$$\begin{cases} \varphi_b \approx -\sqrt{\frac{p}{t_a}}, \\ \psi_b \approx \frac{1}{\sqrt{pt_b}}. \end{cases} \quad (149)$$

Из (146) и (149) следует

$$c_p(x) \approx \frac{c_0}{p} \left(1 - \exp \left(\left(-\sqrt{\frac{p}{t_a}} - p \right) \frac{x}{v} \right) \right) \quad (150)$$

и выполняя обратное преобразование Лапласа (147) получаем

$$c_p(x) \approx \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{c_0}{p} \left(1 - \exp \left(\left(-\sqrt{\frac{p}{t_a}} - p \right) \frac{x}{v} \right) \right) \exp(pt) \frac{dp}{2\pi i}, \operatorname{Re}(a) > 0 \quad (151)$$

С учетом того, что первое слагаемое в скобке под интегралом дает c_0 , преобразуем выражение (151) к виду

$$c(t, x) \approx c_0 \left[1 - \int \exp \left(s - \frac{x}{\sqrt{D_V t'}} \sqrt{s} \right) \frac{ds}{2\pi i s} \right] \quad (152)$$

где совершен переход к новой переменной $s = pt'$, и введены новое время $t' = t - \frac{x}{V}$ и эффективный коэффициент квазидиффузии

$$D_v = V^2 t_a. \quad (153)$$

При малых значениях координаты, так что $\frac{x}{\sqrt{D_V t'}} \ll 1$, концентрация в трещинах, как будет показано ниже, почти равна нулю. При $\frac{x}{\sqrt{D_V t'}} \gg 1$ (но $x \ll Vt$) значение интеграла в (152) определяется перевальной точкой и экспоненциально мало отличается от c_0 . Можно ввести положение «фронта» выщелачивания примеси x_{f1} , определив его из условия, что $\frac{x_{f1}}{\sqrt{D_V t'}} = 1$. Тогда, с учетом $t \gg t_a$, имеем

$$x_{f1} \approx \sqrt{D_V t}. \quad (154)$$

Подчеркнем, что здесь речь идет только о поведении примеси в трещинах. Видно, что движение фронта сильно замедляется по сравнению со скоростью флюида, V , так что этот фронт движется по корневому от времени закону.

Рассмотрим, как ведет себя концентрация впереди и за фронтом. За фронтом, при достаточно большом удалении, $x \ll x_{f1}$, при вычислении интеграла в (152) экспоненту можно разложить по малому параметру x/x_{f1} . В итоге концентрация в трещинах описывается выражением

$$c(t, x) \approx \frac{x}{x_{f1}} c_0 \quad (155)$$

Таким образом, видно, что выход из блоков приводит к тому, что в этой области в трещинах оказывается достаточно большое количество примеси.

Впереди фронта, на большом расстоянии, $x \gg x_{f1}$ (но $x < Vt$), при вычислении (152) можно воспользоваться методом перевала, так что для концентрации получаем

$$c(t, x) \approx c_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{x_{f1}}{x} \exp \left(-\frac{x^2}{4x_{f1}^2} \right) \right). \quad (156)$$

Рассмотрим выполнение условия (131). В продольном направлении в данном временном интервале изменение концентрации на величину порядка самой концентрации происходит на масштабе порядка x_{f1} . Отсюда с учетом выражения $D \approx Vb$ получаем, что для выполнения (131) необходимо $x_{f1} \gg b$. Это, вообще говоря, является условием

применимости всей теории, поскольку рассматриваемые в (130) концентрации есть концентрации, усредненные на масштабах больше b . Учитывая (154), (153), (148) и (143), получаем, что условие (131) выполняется во всем диапазоне $t_a \ll t \ll t_b$ при значениях числа Пекле $Pe \gg \alpha^2$.

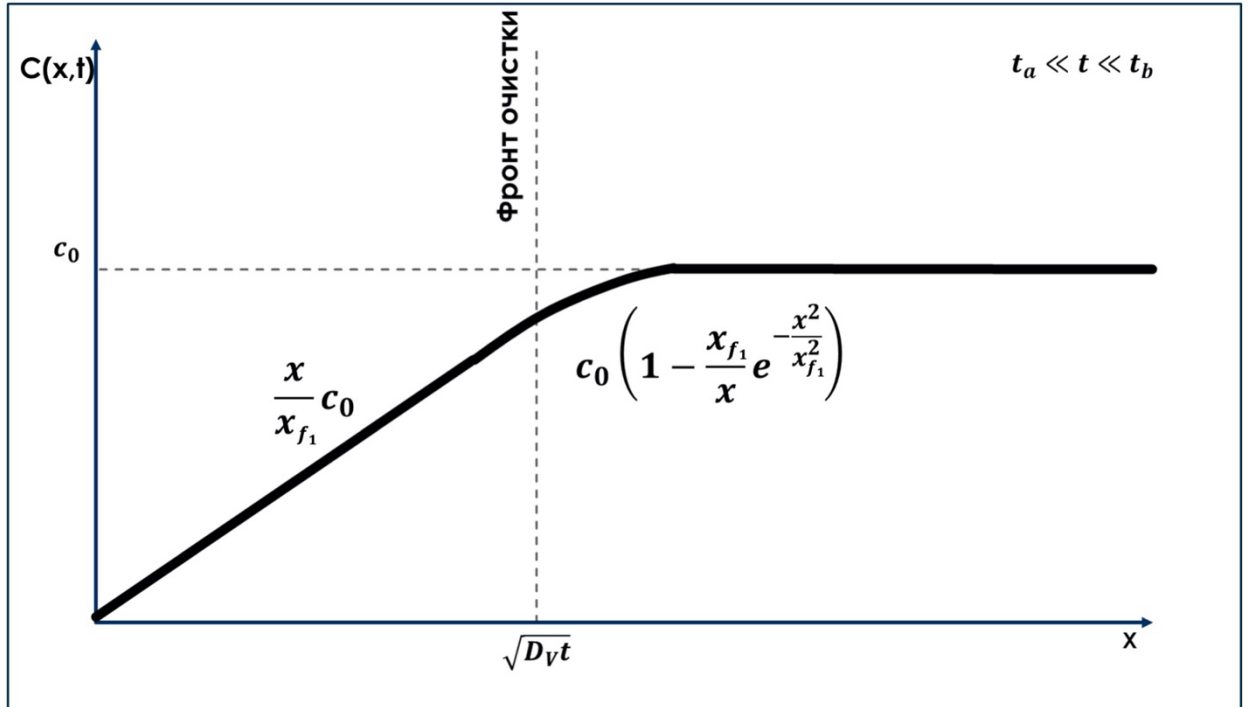


Рис. 8 Концентрация растворенной примеси при $t_a \ll t \ll t_b$

II. Интервал $t \gg t_b$

В этом случае, с учетом неравенства $pt_b \ll 1$, для φ_b и ψ_b вместо (149) имеем

$$\begin{cases} \varphi_b \approx -\alpha p \left(1 - \frac{3}{5}pt_b\right), \\ \psi_b \approx \left(1 - \frac{3}{5}pt_b\right). \end{cases} \quad (157)$$

С учетом (157) выражение (147) можно представить в виде

$$c(t, x) \approx c_0 \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{\exp(pt)}{p} \frac{dp}{2\pi i} - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{\exp\left(p\left(t - \frac{x}{V_1}\right) + \gamma_1 \frac{xt_b}{V_1} p^2\right)}{p} \frac{dp}{2\pi i} \right\}, \quad (158)$$

где введены константа

$$\gamma_1 = \frac{3}{5} \frac{\alpha}{\alpha+1}, \quad (159)$$

и перенормированная скорость

$$V_1 \approx \frac{V}{\alpha+1}. \quad (160)$$

Вводя обозначение $t' = t - \frac{x}{V_1}$, перепишем (158) в виде

$$c(t, x) \approx c_0 \left\{ 1 - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{\exp(pt' + Ap^2)}{p} \frac{dp}{2\pi i} \right\}, \quad A = \gamma_1 \frac{xt_b}{V_1}, \quad \text{Re}(a) > 0 \quad (161)$$

Данное выражение оценим в двух предельных случаях $|t'| \ll \sqrt{A}$ и $|t'| \gg \sqrt{A}$.

$|t'| \ll \sqrt{A}$. В этом случае ввиду быстрой сходимости интеграла, обусловленной членом Ap^2 в показателе экспоненты, разложим оставшуюся часть экспоненты с точностью до первого члена. Сдвигая контур интегрирования на мнимую ось, и учитывая значения интегралов

$$\int_{-i\infty}^{i\infty} e^{Ap^2} \frac{dp}{2\pi i p} = \frac{1}{2}, \quad \int_{-i\infty}^{i\infty} e^{Ap^2} \frac{dp}{2\pi i} = \frac{1}{\sqrt{4\pi A}}. \quad (162)$$

получаем

$$c(t, x) \approx c_0 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{x - V_1 t}{\sqrt{4\pi\gamma_1 V_1^2 t_b t}} \right\} \quad (163)$$

$|t'| \gg \sqrt{A}$. Переходя к новой переменной $\xi = p + \frac{t'}{4A}$, запишем оставшийся интеграл в виде

$$I = \exp\left(-\frac{t'^2}{4A}\right) \int_{a'-i\infty}^{a'+i\infty} \exp(A\xi^2) \frac{d\xi}{2\pi i \left(\xi - \frac{t'}{2A}\right)}, \quad \text{Re}(a') > \frac{t'}{2A} \quad (164)$$

Рассмотрим случай $t' > 0$. Сдвигая контур интегрирования на мнимую ось, получаем

$$I = e^{-\frac{t'^2}{4A}} \left\{ \int_{-i\infty}^{i\infty} e^{A\xi^2} \frac{d\xi}{2\pi i \left(\xi - \frac{t'}{2A}\right)} + e^{\frac{t'^2}{4A}} \right\} = 1 - e^{-\frac{t'^2}{4A}} \int_{-i\infty}^{i\infty} e^{A\eta^2} \frac{d\eta}{2\pi \left(\frac{t'}{2A} - i\eta\right)} \quad (165)$$

где слагаемое $e^{A\xi^2}$ в фигурной скобке обусловлено полюсом в точке $\xi = \frac{t'}{2A}$, и во втором равенстве сделана замена $\xi \rightarrow \eta = i\xi$.

С учетом $|t'| \gg \sqrt{A}$ при вычислении оставшегося интеграла можно в знаменателе пренебречь $i\eta$. В итоге для концентрации получаем

$$c(t, x) \approx c_0 \sqrt{\frac{\gamma_1 x t_b}{\pi V_1 t'^2}} \exp\left(-\frac{(V_1 t - x)^2}{4\gamma_1 V_1 t_b x}\right), \quad (166)$$

а условие $|t'| \gg \sqrt{A}$ принимает вид

$$x \ll V_1(t - \sqrt{2\gamma_1 t_b t}), \quad (167)$$

Таким образом, показано, что распределение концентрации (158) описывает режим, при котором фронт выщелачивания (при котором концентрация $c(t, x_{f2}) = \frac{1}{2}$) движется со скоростью V_1 :

$$x_{f2} = V_1 t. \quad (168)$$

Область, в которой концентрация в трещинах экспоненциально мала, определяется условием (167). Перед фронтом, при $x \gg V_1(t + \sqrt{2\gamma_1 t_b t})$, концентрация экспоненциально мало отличается от c_0 . Таким образом, существует переходная область

$$V_1(t - \sqrt{2\gamma_1 t_b t}) < x < V_1(t + \sqrt{2\gamma_1 t_b t}) \quad (169)$$

в которой происходит постепенное убывание концентрации примеси в трещинах от c_0 до экспоненциально малых величин. В этом диапазоне поведение концентрации описывается следующей приближенной формулой

$$c(t, x) \approx c_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{V_1 t - x}{\sqrt{4\pi\gamma_1 V_1^2 t_b t}} \right). \quad (170)$$

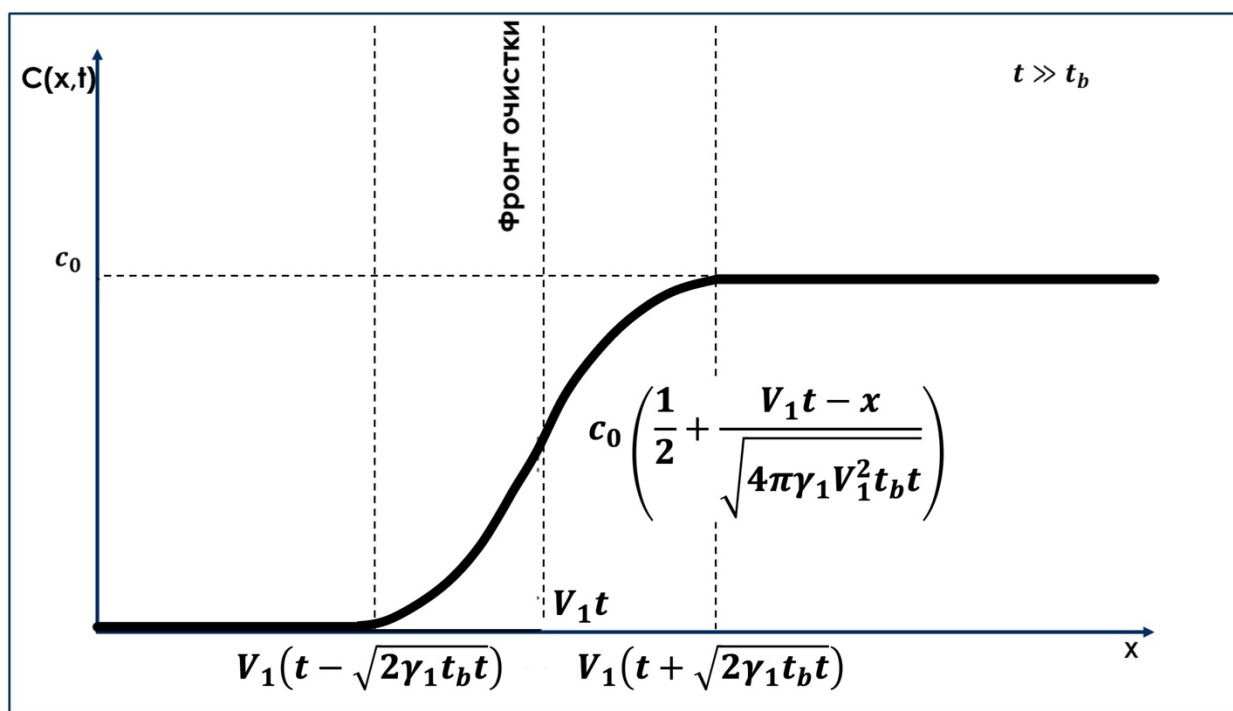


Рис. 9 Концентрация растворенной примеси при $t \gg t_b$

Из полученных выражений следует, что наиболее быстрое изменение концентрации (на величину порядка c_0) имеет место в области размером порядка $\sqrt{4\pi\gamma_1 V_1^2 t_b t}$. И чтобы условие (131) выполнялось в интервале $t \gg t_b$ достаточно выполнения условия $Pe \gg 1$.

Проверим также выполнение второго условия (138), которое подразумевает, что концентрация примеси в трещинах слабо меняется на масштабах одного блока. Сравнивая размер области, в которой происходит изменение концентрации на фронте, $\sim V_1 \sqrt{t_b t}$, с размером блока b , получаем, что для справедливости условия (138) необходимо выполнение неравенства $b \ll V_1 \sqrt{t_b t}$, которое можно представить в виде $t \gg t_b \left(\frac{\alpha}{Pe}\right)^2$, что при учете $t \gg t_b$, $Pe \gg 1$, и $\alpha \gg 1$ может выполняться автоматически, либо приводить к дополнительному условию на время процесса.

Выше описаны выражения для концентрации растворенной примеси в трещинах. Однако основное количество примеси изначально содержится в блоках, поэтому для оценки эффективности очистки рассматриваемой области необходимо оценить динамику концентрации примеси в блоках.

Поведение примеси в блоках

Рассчитаем среднюю концентрацию примеси в блоке. Для этого проинтегрируем выражение (140) по объему одного блока, разделим полученное количество примеси на объем блока и произведем обратное преобразование Лапласа. В итоге получим выражение $N(t, x) = N_0 + \frac{\alpha}{3t_b} \int \left(c_p(x) - \frac{c_0}{p}\right) (3\sqrt{pt_p} \text{cth}(3\sqrt{pt_p}) - 1) \exp(pt) \frac{dp}{2\pi i}$, (171) где зависимость от координаты блока содержится в $c_p(x)$, которая была вычислена раньше.

I. Интервал $t_a \ll t \ll t_b$

Учитывая, что в этом интервале $pt_p \gg 1$, и, следовательно, справедливы соотношения (149), а $c_p(x)$ определяется выражением (150), приходим к следующему выражению для $N(t, x)$:

$$N(t, x) \approx N_0 \left(1 - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{\exp\left[p\left(t-\frac{x}{v}\right) - \sqrt{\frac{px}{t_a V}}\right] dp}{\sqrt{p^3 t_b}} \frac{dp}{2\pi i} \right), \quad Re(a) > 0 \quad (172)$$

Интегрирование этого выражения в главном по рядке дает

$$N(t, x) \approx \begin{cases} N_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi t t_b}} \sqrt{t - \frac{x}{v}} \right), & x \ll \sqrt{D_V t} \\ N_0 \left(1 - \frac{8}{9} \sqrt{\frac{t}{t_b}} \left(\frac{x_{f2}}{x} \right)^3 \exp \left(-\frac{9x^2}{4x_{f2}^2} \right) \right), & \sqrt{D_V t} \ll x \ll Vt \end{cases} \quad (173)$$

Таким образом, и в этом случае, в силу $t \ll t_b$ за фронтом из пористых блоков вымывается лишь незначительная часть примеси.

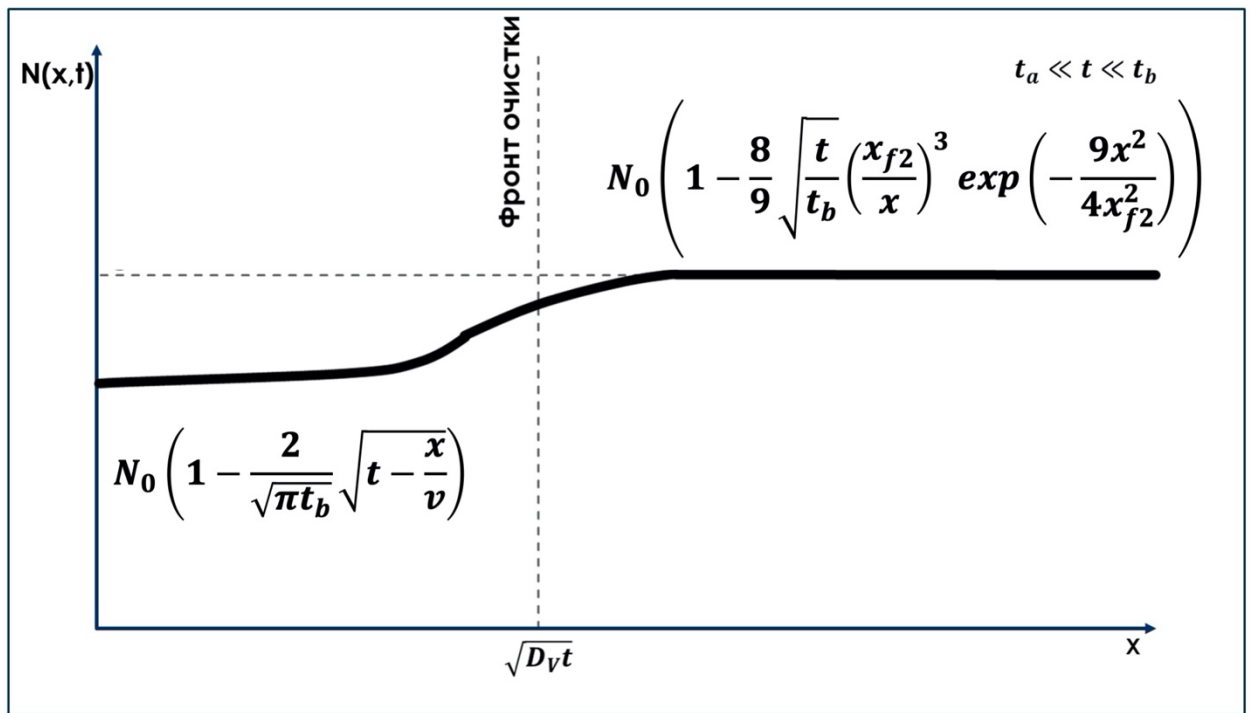


Рис. 10 Количество примеси, локализованной в блоках при $t_a \ll t \ll t_b$

II. Интервал $t \gg t_b$

Из (136), с учетом того, что в этом случае справедливы выражения (122), для концентрации примеси в блоках получаем

$$N(t, x) \approx \alpha \int c_p(x) \exp(pt) \frac{dp}{2\pi i} \quad (174)$$

то есть поведение примеси в блоках с точностью до множителя α совпадает с поведением примеси в трещинах, которое описывается формулой (158).

Таким образом, можно сделать вывод, что на временах $t \gg t_b$ появляется область, определяемая условием (167), в которой имеет место практически полная очистка среды (как трещин, так и пористых блоков) от примеси – ее концентрация в этой области экспоненциально мала. В области (169) происходит постепенное убывание концентрации

примеси от исходных до экспоненциально малых значений. Данная область движется с постоянной скоростью V_1 , и ее размер растет пропорционально корню из времени.

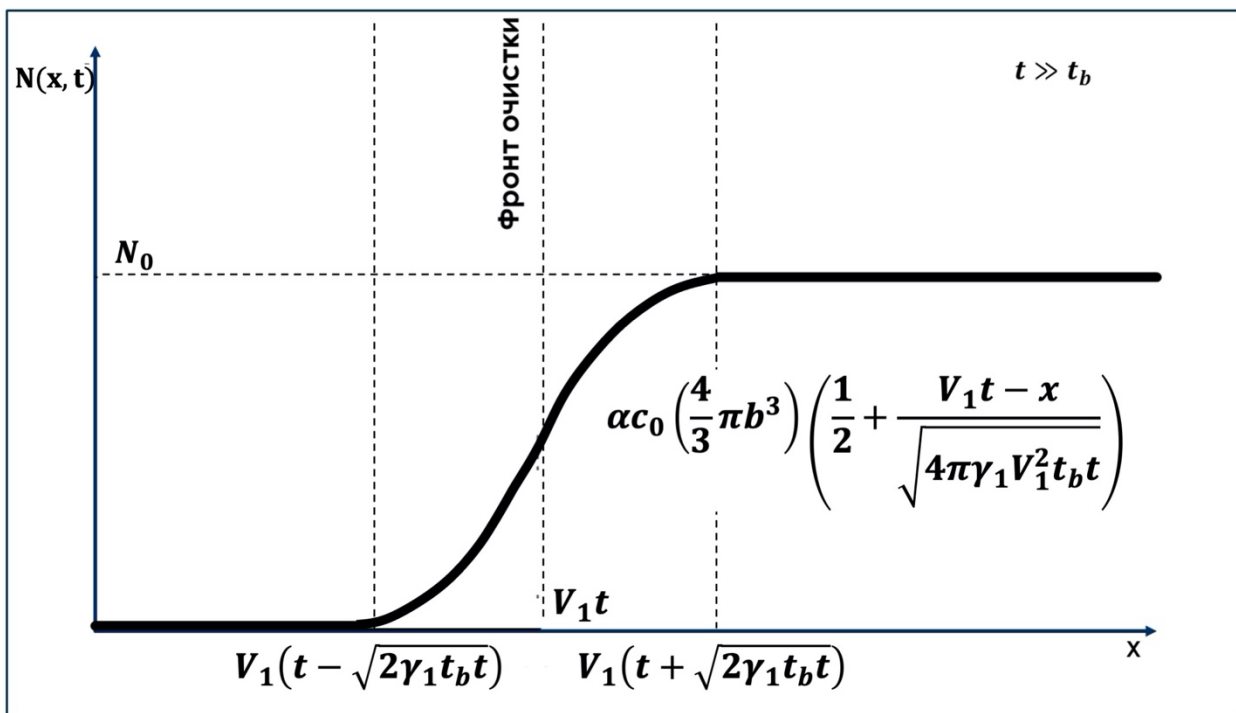


Рис. 11 Количество примеси, локализованной в блоках при $t \gg t_b$

2.4 Ключевые результаты и заключение

В данной главе рассмотрены режимы очистки трещиновато-пористой среды путем вымывания загрязнений чистой жидкостью. Показано, что имеется характерное время t_b , характеризующее скорость диффузии примеси на масштабах пористых слабопроницаемых областей (блоков), так что на временах меньших t_b возможна лишь частичная очистка обрабатываемой области. На временах больших t_b формируется область, практически полностью очищенная от загрязнений (концентрация остающейся в среде примеси экспоненциально мала). Эта область отделена от загрязненной области переходным слоем, в котором концентрация примеси плавно уменьшается от исходных до нулевых значений. Размер очищенной области на этих временах растет линейно со временем, размер переходной области растет пропорционально корню из времени. Скорость роста очищенной области меньше скорости фильтрующейся по трещинам чистой жидкости. Их отношение равно корню из отношения значения пористости в слабопроницаемых областях к трещиноватости.

Глава 3

Влияние наличия коллоидных частиц, адсорбирующих примесь, на динамику загрязнения и очистки сред с двупористой структурой

3.1 Коллоидно-усиленный перенос примеси в двупористых средах

В последние десятилетия при исследовании миграции примеси в сильно неоднородных геологических средах пристальный интерес вызывает коллоидно-усиленный перенос примесей. Дело в том, что до начала 90-х годов при расчетах, описывающих перенос радиоактивных загрязнений в геологических средах, считалось, что грунтовые воды переносят загрязнения в виде раствора. Если среда может адсорбировать загрязнение (именно такая ситуация имеет место для многих радионуклидов в геологических средах), то эффективно параметры переноса (средняя скорость адвекции, коэффициент диффузии) уменьшаются в R^{-1} раз. Здесь $R \gg 1$ - так называемый коэффициент задержки, который фактически определяется отношением количества адсорбированного в породе загрязнения, к количеству загрязнения в фазе раствора (пересчитанные на единицу объема среды). Однако при исследовании распространения радионуклидов в подземных водах было обнаружено, что скорость их распространения существенно превышает предсказываемую теорией, основанной на этом приближении [44-46]. Данный факт было предложено объяснять тем, что перенос радионуклидов грунтовыми водами происходит не только в форме раствора, но и в виде коллоидных частиц, которые в гораздо меньшей степени взаимодействуют с породами. Рассмотрению этих процессов за последние 30 лет было посвящено большое количество работ, подробные обзоры которых содержатся в [47-49]. Рассмотрим кратко основные положения теории коллоидно-усиленного переноса.

Под коллоидами обычно понимаются частицы размером 10 нм - 10 мкм. Радиокolloиды (коллоидные частицы, с которыми радионуклиды переносятся грунтовыми водами) принято делить на истинные коллоиды и псевдоколлоиды. Истинные коллоиды – это коллоидные частицы состоящие преимущественно из радиоактивных изотопов и их окси- гидроксидов. Псевдоколлоиды – это коллоидные частицы (кусочки глины, металлов, органические коллоиды) которые имеют малые размеры и способны адсорбировать радионуклиды. При рассмотрении коллоидно-усиленного переноса радионуклидов, имеющих своими источниками глубокие подземные захоронения,

выделяют также еще первичные коллоиды, образующиеся из продуктов выщелачивания ВАО и ОЯТ при их контакте с подземными водами [47]. Если псевдоколлоиды и первичные коллоиды способны адсорбировать растворенную примесь, то возможно ускорение переноса примеси, по сравнению со случаем, когда они отсутствуют.

Одним из важных параметров, определяющих роль радиоколлоидов в переносе радионуклидов грунтовыми водами – это доля радионуклидов, адсорбированных на коллоидах. Большинство моделей развитых для описания коллоидно-усиленного переноса предполагали, что примесь в растворе и адсорбированная на коллоидах находятся в равновесии [50-52]. Однако, при учете того, что примесь может адсорбироваться как на коллоидах, так и на неподвижных породах, это зачастую приводило к сильному занижению концентрации адсорбированной примеси на больших расстояниях [51-52]. Чтобы избежать этого, в ряде моделей учитывалась кинетика адсорбции, причем считалось, что адсорбция происходит быстро, а десорбция – медленно. Например, в работе [53] вообще предполагалось, что сорбция необратима (время десорбции равно бесконечности). Для обоснования этого использовался тот факт, что в ряде случаев часть радионуклидов могут содержаться в твердой фазе в трудноизвлекаемой форме, и следовательно не всегда модель обратимой сорбции соответствует действительности. Кроме того, возможна ситуация, что в процессе переноса радиоколлоидов, органические коллоиды могут взаимодействовать с неорганическими, что может привести к формированию на поверхности радиоколлоида органической оболочки, препятствующей десорбции [54].

Другим важным фактором, определяющим возможность ускорения переноса радионуклидов коллоидами, является динамика переноса самих коллоидных частиц. Здесь основным фактором, определяющим динамику коллоидной подсистемы рассматривались процессы взаимодействия коллоидов со стенками каналов пористой среды (их осаждение на породах и обратная мобилизация подземными водами), а также взаимодействие коллоидных частиц со свободной поверхностью фильтрующейся по каналам жидкости, если речь идет о ненасыщенных средах [51-53, 55-57].

Перечисленные выше модели строились в предположении, что пористая среда, в которой рассматривается перенос, однородна. Наряду с этим, имеет место ряд работ, которые посвящены влиянию гетерогенности геологической среды на коллоидный перенос. Так в работе [58] рассмотрена возможность увеличения скорости коллоидов по сравнению со средней скоростью фильтрации грунтовых вод, что, в свою очередь, может привести к коллоидно-усиленному переносу. В качестве причины увеличения скорости коллоидов рассматривалась неоднородность течения внутри каналов, а также вариация

апертуры каналов. В первом случае исследовались процессы смещения коллоидов в центральные области каналов, где скорость течения (в силу параболического профиля) выше, чем средняя. Во втором случае анализировалась возможность механической задержки коллоидных частиц в узких областях каналов. В работе [59] для учета гетерогенности среды вводилась «избирательная» сорбция, когда в определенных областях растворенная и адсорбированная примесь находились в равновесии, а в остальной части при описании обмена примесью использовались кинетические уравнения.

На наш взгляд эффекты гетерогенности особенно ярко проявляются, когда среда миграции обладает свойствами двупористости. В этом случае необходимо учитывать ряд факторов, определяющих перенос в ней. Именно, что основным механизмом переноса примеси на большие расстояния является адвекция по сетке каналов (трещин). Проницаемость пористой матрицы мала, поэтому адвекцией жидкости в матрице можно пренебречь. Растворенная примесь может частично диффундировать из области каналов в пористую матрицу и временно задерживаться там, в результате чего перенос на большие расстояния будет замедляться.

Если в среде имеются коллоидные частицы, то, как правило, их размеры меньше апертуры каналов, по которым фильтруется вода, так что они могут переноситься течением по каналам. С другой стороны, их размеры достаточно велики, больше размеров пор, образующих пористость в матрице, так что они не могут диффундировать в матрицу, и их перенос обусловлен исключительно адвекцией в каналах. Если они способны адсорбировать на своей поверхности растворенную примесь, то уход адсорбированной части примеси в матрицу будет также подавлен, в результате чего и произойдет ускорение переноса.

Перенос в резко контрастных средах с учетом как двупористости среды, так и наличия сорбции на коллоидах ранее был исследован в работах [60] – для регулярно неоднородных сред и в [61] – для фрактальных сред. Здесь мы рассмотрим коллоидно-усиленный перенос в статистически-однородных двупористых средах.

Речь, как и прежде, пойдет о двупористой (или трещиновато пористой) среде, аналогичной рассмотренной в Главах 1 и 2, в соответствии с чем среда представляет собой совокупность двух подсистем: системы хорошо проницаемых каналов, соответствующих сетке трещин; и совокупности слабопроницаемых пористых блоков, заполняющих все остальное пространство (рисунок 12).

Рассматривается случай, когда среда насыщена влагой, текущей по трещинам с постоянной скоростью и неподвижной в пористых блоках. Перенос примеси по матрице происходит в результате диффузии. Отметим, что время установления однородной

концентрации в блоках матрицы довольно велико. Обозначим среднюю скорость течения жидкости по системе трещин за V , а коэффициент молекулярной диффузии примеси в растворе за d .

В воде в трещинах имеются коллоиды. Считаем, что распределение в пространстве коллоидных частиц однородно с концентрацией η . Рассматривается случай больших чисел Пекле, $Pe = Vb/d \gg 1$. В этом случае дисперсия примеси и коллоидов в трещинах описывается коэффициентом дисперсии $D \approx Vb \gg d$. Эффективный коэффициент диффузии растворенной примеси в пористых блоках \tilde{d} меньше коэффициента молекулярной диффузии d в силу извилистости каналов.

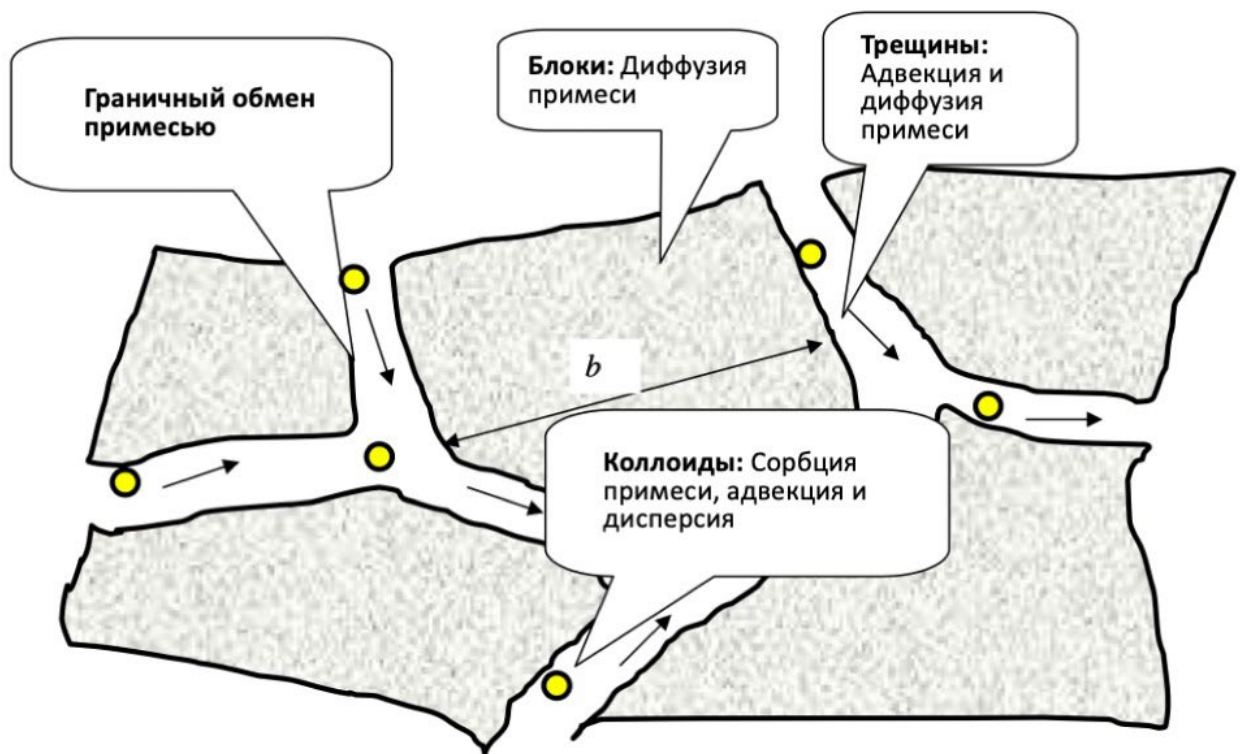


Рис. 12 Схематическое изображение среды и механизмов, определяющих перенос

3.2 Постановка задачи

Направим ось Ox вдоль направления средней скорости V . В начальный момент примесь полностью локализована в трещинах. Поместим начало координат в центре облака примеси при $t = 0$. В каналах присутствуют частицы (коллоиды). Их размеры достаточно велики, существенно превышают размеры пор в матрице. Поэтому мы считаем, что уход коллоидов в матрицу не происходит. Мы полагаем, что коллоиды

переносятся с той же средней скоростью, что и течение V , а коэффициент дисперсии, обусловленный флуктуациями направления скорости течения в системе трещин, есть D . Можно показать, что практически любая модель коллоидного переноса (включающая взаимодействие коллоидных частиц со стенками трещин) может быть описана подобным способом. Считаем, что распределение в пространстве коллоидных частиц однородно с концентрацией η . Также считаем, что они характеризуются средним размером ρ , $\rho \ll \eta^{-1/3}$ (учет наличия коллоидных частиц различных размеров проводился в работе [57]). На них, также как и на стенках каналов, возможна адсорбция растворенной примеси. На рисунке 12 схематически изображены процессы, определяющие динамику системы.

Концентрация примеси в трещинах n , усредненная по элементарному объему, содержащему достаточно большое число пористых блоков, определяется из уравнения

$$\frac{\partial n}{\partial t} + V \frac{\partial n}{\partial x} - D \Delta n = -q - Q \quad (175)$$

где q описывает обмен растворенной примесью с пористыми блоками, а Q описывает ее уход из раствора на коллоиды. Для адсорбированной на коллоидах примеси справедливо

$$\frac{\partial N}{\partial t} + V \frac{\partial N}{\partial x} - D \Delta N = Q. \quad (176)$$

Уравнение для переноса примеси, адсорбированной на коллоидах, записанное в виде (141), подразумевает, что сами коллоидные частицы переносятся по каналам с постоянной скоростью (равной скорости фильтрации жидкости), и не включает процессы их осаждения на поверхности и обратной мобилизации их жидкостью. Это справедливо, если миграция коллоидов (их перенос грунтовыми водами по системе каналов) носит установившийся характер, так что имеется равновесие между коллоидными частицами в объеме каналов и осажденными на поверхности каналов.

3.3 Описание обмена примесью между раствором в трещинах и в матрице, и коллоидной подсистемой

Функция обмена примесью между коллоидами и раствором Q

Для оценки скорости обмена примеси между адсорбирующими коллоидами и раствором q было использовано газовое приближение. В нашем случае диффузионный поток на частицу характерного размера ρ можно оценить из стационарного решения уравнения для микроскопической не усредненной концентрации \aleph с использованием граничных условий $\aleph(r = \eta^{-1/3}) = n$ и $\aleph(r = \rho) = n_b$ – концентрация растворенной

примеси в непосредственной близости от поверхности коллоидной частицы. Получаем выражение для плотности потока на единицу поверхности $j = D(n - n_b)/\tau$. Умножим его на площадь и концентрацию и получим выражение для объемной плотности стока на коллоиды $Q = (n - n_b)/\tau$, где

$$\tau \approx (4\pi D\rho\eta)^{-1} \quad (177)$$

характерное время адсорбции примеси на коллоидах.

Рассматриваем случай, когда концентрация адсорбированной на коллоидах примеси n_{ad} много меньше концентрации насыщения n_{ad}^{sat} . Поэтому можем использовать линейную зависимость концентрации примеси вблизи поверхности коллоидных частиц и адсорбированной на коллоидах примеси: $n_b = \xi n_{ad}$. Здесь ξ есть термодинамический параметр с размерностью обратной длины. Умножая поверхностную концентрацию n_{ad} на площадь поверхности одной коллоидной частицы и на концентрацию коллоидов η , получаем выражение для объемной плотности примеси, адсорбированной на коллоидах N : $N \propto 4\pi\rho^2 n_{ad}\eta$. Используя связь n_{ad} с n_b , окончательно для функции q получаем:

$$Q = (n - \sigma N)/\tau, \quad (178)$$

где

$$\sigma \approx \frac{\xi}{4\pi\rho^2\eta}. \quad (179)$$

Функция обмена примесью между пористыми блоками матрицы и раствором в трещинах q

Мы рассматриваем поведение примеси на временах много больше $t_0 = \frac{a^2}{4d}$, когда распределение частиц в канале практически однородно по толщине трещины. Для определения q необходимо найти распределение концентрации примеси внутри блока и, на основе этого распределения, вычислить поток примеси на отдельный блок.

В предыдущей главе была описана динамика обмена примесью между трещинами и блоками для модельного случая, когда блоки имели сферическую форму. Для блоков произвольной формы данная задача была рассмотрена в Главе 1, где, с учетом того, что в Фурье-Лаплас представлении функция обмена примесью между блоками и трещинами $q_{p,k}$ связана с концентрацией в растворе в трещинах $c_{p,k}$ линейным образом с помощью

функции памяти $\Lambda(p)$ - см. формулу (55), было показано, что функция памяти имеет асимптотики, определяемые (73) и (77):

$$\Lambda(p) \approx \begin{cases} \sqrt{\frac{p}{t_a}}, & pt_b \gg 1 \\ p \sqrt{\frac{t_b}{t_a}} (1 - Bpt_b), & pt_b \ll 1 \end{cases} \quad (180)$$

3.4 Расчет выражения для концентрации

Для нахождения выражения для концентрации примеси запишем уравнения (175), (176) с учетом (178) в представлении Фурье-Лапласа.

$$\begin{cases} pn_{pk} - \frac{M_0}{a} + ikVn_{pk} + Dk^2n_{pk} + q_{pk} = \frac{-n_{pk}}{\tau} + \sigma \frac{N_{pk}}{\tau} \\ pN_{pk} + ikVN_{pk} + Dk^2N_{pk} = \frac{n_{pk}}{\tau} - \sigma \frac{N_{pk}}{\tau} \end{cases} \quad (181)$$

где n_{pk} выражение для преобразования Фурье-Лапласа.

В дальнейшем нас будет интересовать поведение концентрации, адсорбированной на коллоидах, так как перенос в жидкой фазе замедляется уходом частиц в матрицу, и именно коллоиды отвечают за распространение примеси на большие расстояния.

С учетом связи $q_{p,k}$ и $c_{p,k}$ из системы уравнений (181) для концентрации примеси на коллоидах в переменных p и k нетрудно получить:

$$N_{pk} = \frac{M_0}{a\tau} \left[\left(p + ikv + Dk^2 + \frac{\sigma}{\tau} \right) \left(p + ikV + Dk^2 + \Lambda(p) + \frac{1}{\tau} \right) - \frac{\sigma}{\tau^2} \right]^{-1} \quad (182)$$

Откуда выражение для концентрации находится с помощью обратного преобразование Фурье-Лапласа:

$$\bar{c}(r, t) = \frac{1}{(2\pi)^2 i} \iint N_{pk} \exp(ikp + pt) dk dp \quad (183)$$

В общем случае выражение для концентрации в переменных пространственных координат и времени не представляется возможным, поэтому далее мы будем описывать режимы переноса примеси с помощью моментов функции распределения:

- Число частиц, адсорбированных на коллоидах $N(t)$;
- Среднее смещение $r(t)$;
- Дисперсия $\sigma(t)$,

которые, по-прежнему, определяются формулами (4)-(6), или (79)-(82), если пользоваться решением в представлении Фурье-Лапласа.

3.5 Расчет моментов функции распределения

Число частиц, адсорбированных на коллоидах

Учитывая выражение (182), с помощью формулы (79) получаем, что полное количество частиц примеси, адсорбированных на коллоидах, определяется интегралом:

$$\langle N(t) \rangle = \int \frac{e^{pt} M_0}{2\pi i a \tau} \left[\left(p + \frac{\sigma}{\tau} \right) (p + \Lambda(p)) + \frac{p}{\tau} \right]^{-1} dp. \quad (184)$$

Среднее смещение частиц примеси

Аналогично для среднего смещения частиц примеси, адсорбированных на коллоидах, имеем:

$$\langle x(t) \rangle = \frac{1}{\langle N(t) \rangle} \int \frac{M_0 e^{pt} V \left(2p + \Lambda(p) + \frac{1}{\tau} \right) dp}{2\pi i a \tau \left[\left(p + \frac{\sigma}{\tau} \right) (p + \Lambda(p)) + \frac{p}{\tau} \right]^2} \quad (185)$$

Дисперсия

Рассматриваем два типа дисперсии: продольную (вдоль координаты x) и поперечную (в плоскости $y - z$).

Для продольной дисперсии имеем

$$\langle x^2(t) \rangle = \int M_0 e^{pt} \frac{\left(D \left[2p + \Lambda(p) + \frac{1}{\tau} + \frac{\sigma}{\tau} \right] + [iV]^2 \right) \left(\left[p + \frac{\sigma}{\tau} \right] \left[p + \Lambda(p) + \frac{p}{\tau} \right] - (iV)^2 \left(2p + \Lambda(p) + \frac{1}{\tau} + \frac{\sigma}{\tau} \right)^2 \right)}{\pi i a \tau \left[\left(p + \frac{\sigma}{\tau} \right) (p + \Lambda(p)) + \frac{p}{\tau} \right]^3} dp \quad (186)$$

Аналогично, для поперечной дисперсии:

$$\langle z^2(t) \rangle = \int M_0 e^{pt} \frac{D \left[2p + \Lambda(p) + \frac{1}{\tau} + \frac{\sigma}{\tau} \right]}{\pi i a \tau \left[\left(p + \frac{\sigma}{\tau} \right) (p + \Lambda(p)) + \frac{p}{\tau} \right]^2} dp \quad (187)$$

3.6 Описание режимов переноса

Описание режимов переноса сводится к вычислению полученных интегралов (184), (185), (186) и (187). Перейдем к описанию режимов переноса.

Как показал анализ уравнений, поведение примеси (режим переноса) меняется с течением времени. Например, функция ухода примеси на коллоиды $\Lambda(p)$ имеет две асимптотики, как следствие возникает некоторое количество интервалов, отличающихся

характером переноса. Границы интервалов, помимо введенных выше характерных времен t_a и t_b , определяются следующими характерными временами: $t_1 = \frac{\tau}{\sigma}$, $t_2 = \frac{\tau^2}{t_a}$ и $t_3 = \frac{t_a}{\sigma^2}$.

Возникающие режимы переноса и их последовательность определяются соотношением между этими временами. Также в зависимости от параметров среды (σ , τ , t_a , t_b) возможно различное взаимное расположение характерных времен. В данной работе было рассмотрено три случая:

$$\begin{cases} t_a \ll \tau \ll t_2 \ll t_1 \ll t_3 \ll t_b & (A) \\ t_a \ll \tau \ll t_2 \ll t_1 \ll t_b \ll t_3 & (B) \\ t_a \ll \tau \ll t_b \ll t_2 \ll t_1 \ll t_3 & (C) \end{cases}.$$

Дадим подробное описание выводов основных соотношений для случая А. Остальные случаи имеют подобные выкладки, и их изложение считаю нецелесообразным.

Случай А: $t_a \ll \tau \ll t_2 \ll t_1 \ll t_3 \ll t_b$

Этот случай соответствует следующему соотношению между исходными параметрами: $\frac{\varphi_b}{\varphi_{fr}} \frac{\xi}{\rho^2 \eta} \gg 1$. При вычислении искомых функций на временах t характерные значения переменной Лапласа p , дающие основной вклад в интегралы, определяются из условия $pt \sim 1$. Поэтому интегралы сильно упрощаются. Число частиц, адсорбированных на коллоидах, будет описано подробнее остальных моментов функции распределения, по той причине, что именно этот параметр позволяет судить об усилении переноса.

Интервал А1: $t \ll t_a$

В этом интервале времени примесь, в основном, находится в растворе, за исключением малой части, адсорбированной на коллоидах. Действие ловушек, обусловленных матрицей, пренебрежимо мало. Среднее смещение и дисперсия (части примеси, находящейся на коллоидах) определяются классическими выражениями:

$$\langle N(t) \rangle \approx \int \frac{e^{pt}}{2\pi i} \frac{M_0}{a\tau} \frac{dp}{p^2} \approx \frac{M_0}{a\tau} t, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

Интервал А2: $t_a \ll t \ll t_2$

На этих временах скорость осаждения примеси на коллоидах замедляется, что обусловлено активным взаимодействием растворенной примеси с ловушками. Теперь видно, что время t_2 характеризует скорость осаждения примеси на коллоидах. Учитывая,

что перенос примеси, сосредоточенной на коллоидах, определяется, в основном, характером переноса последних, выражения для среднего смещения и дисперсии те же, что и в предыдущем случае.

$$\langle N(t) \rangle \approx \int \frac{e^{pt}}{2\pi i} \frac{M_0}{a} \frac{dp}{p \sqrt{\frac{p}{t_2}}} \approx \frac{M_0}{a} \sqrt{\frac{t}{t_2}}, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

Интервал А3: $t_2 \ll t \ll t_3$

Во всем диапазоне практически вся примесь оказывается сосредоточенной на коллоидах и переносится вместе с ними. Подобно предыдущим отрезкам времени перенос происходит в режиме классической адвекции-диффузии.

$$\langle N(t) \rangle \approx \int \frac{e^{pt}}{2\pi i} \frac{M_0}{a} \frac{dp}{p} \approx \frac{M_0}{a}, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

Интервал А4: $t_3 \ll t \ll t_b$

На этих временах становится существенным механизм перерастворения примеси с коллоидов и ее уход в ловушки (диффузия в пористую матрицу). Полное число частиц примеси, сосредоточенной на коллоидах, начинает уменьшаться со временем, а среднее смещение и продольная дисперсия описываются квазидиффузионной закономерностью с эффективным коэффициентом дисперсии $D_{eff} = V^2 t_3$.

$$\langle N(t) \rangle \approx \int \frac{e^{pt}}{2\pi i} \frac{M_0}{a} \frac{dp}{\sqrt{\frac{p}{t_3}}} \approx \frac{M_0}{a} \sqrt{\frac{t_3}{t}}, \quad \langle x(t) \rangle \approx \sqrt{\sigma_x^2} \approx \sqrt{D_{eff} t}, \quad \sigma_z^2 \approx 2D \sqrt{t_3 t}.$$

Интервал А5: $t \gg t_b$

На этих временах матрица насыщается примесью, и устанавливается равновесие между примесью в трещинах и матрице. Все дело в том, что доля времени, проводимого примесью в трещинах, остается постоянным. В итоге перенос описывается классическими закономерностями, но с перенормированными транспортными константами.

$$\langle N(t) \rangle \approx \int \frac{e^{pt}}{2\pi i} \frac{M_0}{a\sigma} \frac{dp}{p \sqrt{\frac{t_b}{t_a}}} \approx \frac{M_0}{a\sigma} \sqrt{\frac{t_a}{t_b}}, \quad \langle x(t) \rangle \approx \tilde{V}t, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4\tilde{D}t,$$

где перенормированные транспортные константы равны:

$$\tilde{V} = V \sqrt{\frac{t_3}{t_b}}, \quad \tilde{D} = D \sqrt{\frac{t_3}{t_b}}.$$

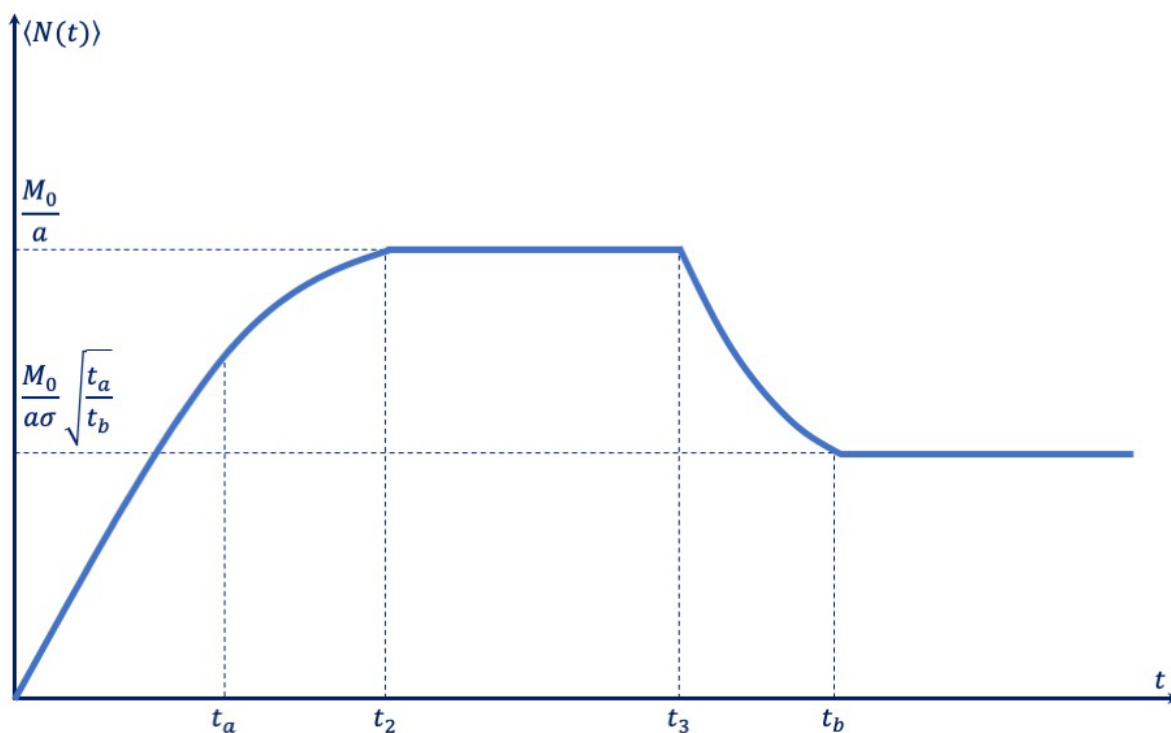


Рис. 13 Зависимость полного числа частиц примеси от времени для случая А

Случай В: $t_a \ll \tau \ll t_2 \ll t_1 \ll t_b \ll t_3$

Случай реализуется при выполнении соотношения: $\frac{\varphi_b}{\varphi_{fr}} \frac{\xi}{\rho^2 \eta} \ll 1$.

На временах $t \ll t_3$ поведение примеси полностью совпадает с первым случаем, так как на этих временах параметры среды не играют большой роли.

Интервал В1: $t \ll t_a$

Взаимодействие с матрицей мало. Почти вся примесь находится в каналах. Среднее смещение и дисперсия (части примеси, находящейся на коллоидах) определяются классическими выражениями:

$$\langle N(t) \rangle \approx \frac{M_0}{a\tau} t, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

Случай В2: $t_a \ll t \ll t_2$

Как и в первом случае, скорость осаждения примеси на коллоидах замедляется в силу активного взаимодействия с коллоидами.

$$\langle N(t) \rangle \approx \frac{M_0}{a} \sqrt{\frac{t}{t_2}}, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

Интервал В3: $t_2 \ll t \ll t_b$

Практически вся примесь осела на коллоидах и перемещается вместе с ними.
Перенос в классическом режиме.

$$\langle N(t) \rangle \approx \frac{M_0}{a}, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

Интервал В4: $t_b \ll t \ll t_3$

В данный период времени равновесие между примесью, растворенной в жидкости, и примесью в пористых блоках уже наступило. Примесь переносится вместе с коллоидами.

$$\langle N(t) \rangle \approx \frac{M_0}{a}, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

Интервал В5: $t \gg t_3$

Данный период соответствует началу и последующему развитию процесса перерастворения примеси. Но, в отличии от случая А, уход примеси в пористую матрицу считается незначительным в силу малой емкости пористых блоков. Поэтому изменения в режиме переноса считаются незначительными.

$$\langle N(t) \rangle \approx \frac{M_0}{a}, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

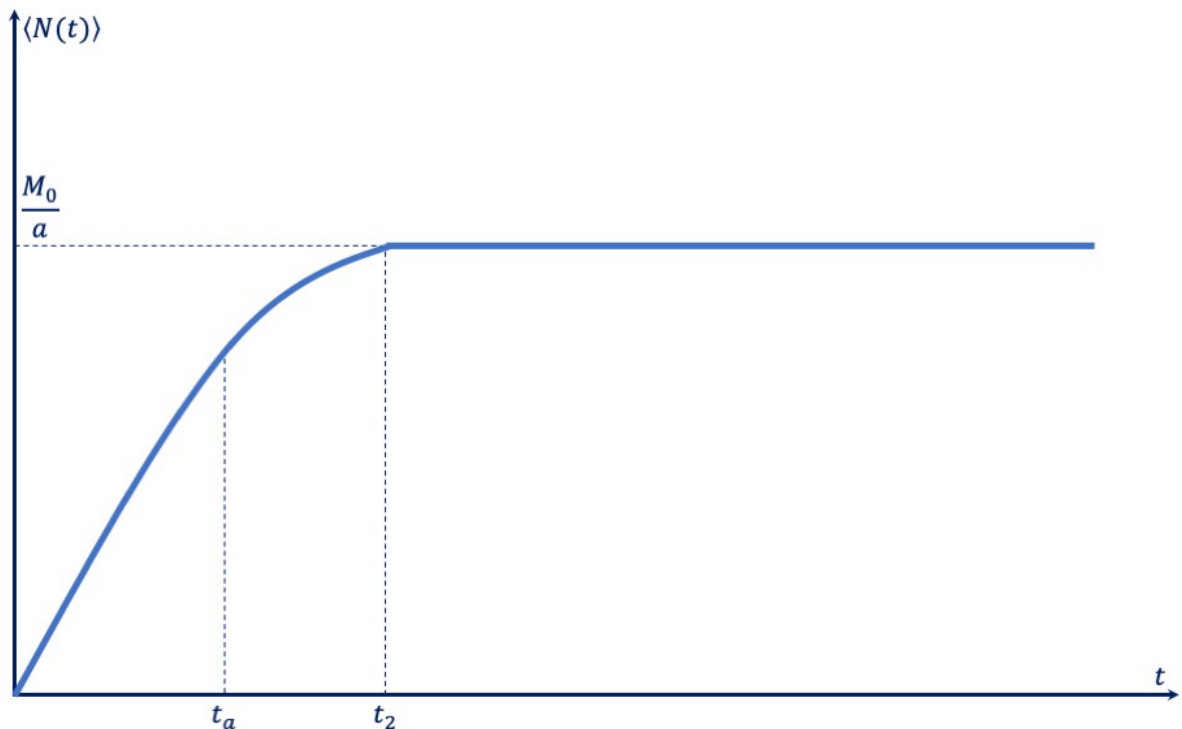


Рис. 14 Зависимость полного числа частиц примеси от времени для случая В

Случай С: $t_a \ll \tau \ll t_b \ll t_2 \ll t_1 \ll t_3$

Параметры среды удовлетворяют неравенству $\left(\frac{V_b}{S_b}\right)^2 \rho \eta \frac{\varphi_{fr} D}{\varphi_b a} \ll 1$

Для описания данного случая необходимо ввести еще одно характерное время $t_4 = \tau \sqrt{\frac{t_b}{t_a}}$.

Данное время, также как и время t_2 , характеризует процесс полного осаждения примеси на подвижных коллоидах. В силу параметров среды процесс осаждения примеси отличается от предыдущих случаев и заслуживает отдельного рассмотрения.

Интервал С1: $t \ll t_a$

На данном этапе различие в параметрах среды не играет определяющей роли, и перенос описывается хорошо знакомыми выражениями:

$$\langle N(t) \rangle \approx \frac{M_0}{a\tau} t, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

Интервал С2: $t_a \ll t \ll t_b$

Происходит замедление переноса, наблюдаемое в предыдущих случаях. Справедливы классические выражения:

$$\langle N(t) \rangle \approx \frac{M_0}{a} \sqrt{\frac{t}{t_2}}, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

Интервал С3: $t_b \ll t \ll t_4$

В данный период продолжается процесс адсорбции растворенной примеси на коллоидах, однако равновесие между примесью, растворенной в жидкости, и примесью в пористых блоках уже наступило. Поэтому опять возникает линейная зависимость числа адсорбированных частиц от времени, но он отличается множителем от режима С1. Как и раньше, классические выражения для режима адвекции-диффузии позволяют описать данный отрезок времени.

$$\langle N(t) \rangle \approx \frac{M_0}{a\tau} \sqrt{\frac{t_a}{t_b}} t, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

Интервал С4: $t \gg t_4$

Практически вся примесь находится на коллоидах и переносится вместе с ними. Емкость пористой матрицы считается незначительной, поэтому процессы перерастворения примеси не имеют большого значения.

$$\langle N(t) \rangle \approx \frac{M_0}{a}, \quad \langle x(t) \rangle \approx Vt, \quad \sigma_z^2 = 2\sigma_x^2 \approx 4Dt.$$

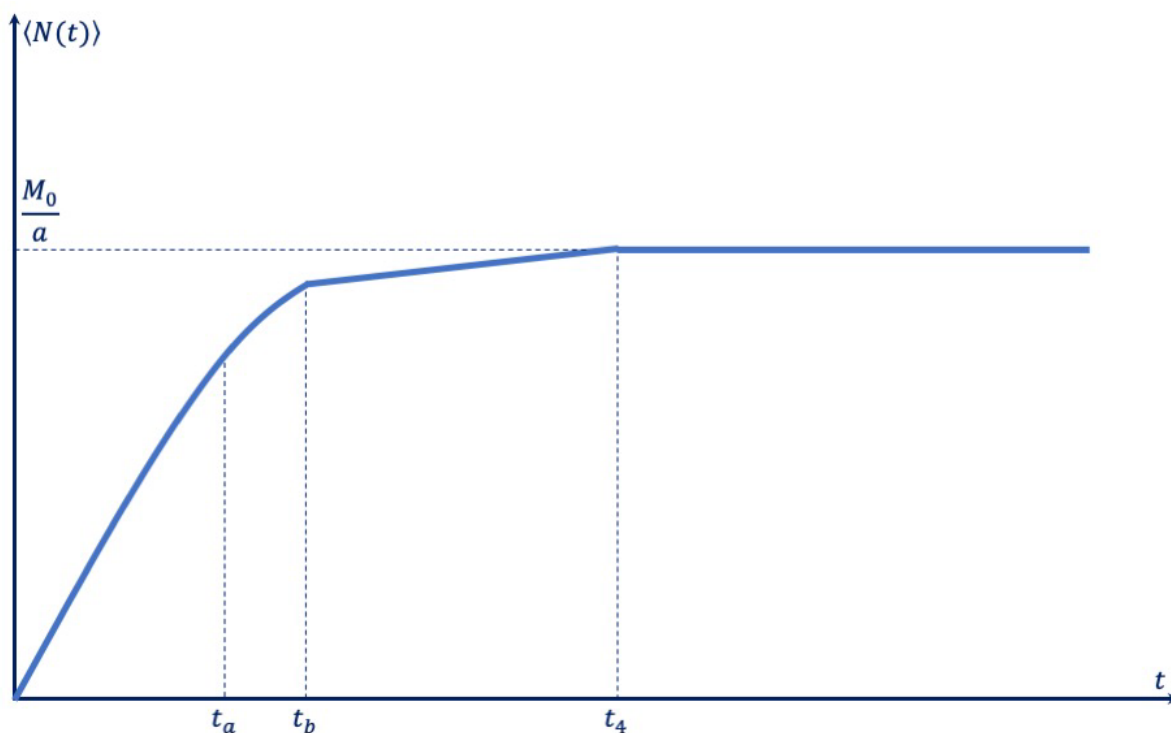


Рис. 15 Зависимость полного числа частиц примеси от времени для случая С

3.7 Коллоидно-усиленное выщелачивание примеси в статистически однородных двупористых средах

Постановка задачи

Развитая в предыдущем разделе модель коллоидно-усиленного переноса примеси в среде с двупористой структурой позволяет сделать качественный вывод, что наличие адсорбирующих примесь коллоидов приводит к значительному подавлению процесса ухода примеси в пористую матрицу, что и приводит к ускорению переноса. Данный эффект может быть использован для повышения эффективности метода выщелачивания загрязнений за счет прокачивания флюида в двупористых средах, описанного в Главе 2.

Как и в Главе 2 рассмотрим динамику выщелачивания загрязнений при фильтрации флюида через трещиновато-пористую среду, но теперь учтем, что флюид содержит коллоидные включения, способные адсорбировать примесь.

Среда, как и прежде, представляет собой совокупность двух подсистем: систему хорошо проницаемых каналов, соответствующих сетке трещин, и совокупность слабопроницаемых пористых блоков, заполняющих все остальное пространство (рисунок 12). Перенос по каналам обусловлен адвекцией в поле скоростей фильтрующейся жидкости и молекулярной диффузией, а в блоках – только молекулярной диффузией. В

начальный момент считаем, что и каналы, и матрица пористых блоков указанной области равномерно насыщены примесью. Чистая жидкость, содержащая коллоиды, поступает в исследуемую область на левой границе, и насыщенная примесью выводится на правой границе.

Поместим начало координат в центре облака примеси при $t = 0$. В каналах присутствуют частицы (коллоиды). Их размеры достаточно велики, существенно превышают размеры пор в матрице, так что уход коллоидов в матрицу не происходит. Мы полагаем, что коллоиды переносятся с той же средней скоростью, что и течение V , а коэффициент дисперсии, обусловленный флуктуациями направления скорости течения в системе трещин, есть D . Считаем, что распределение в пространстве коллоидных частиц однородно с концентрацией η . Их размеры ρ , $\rho \ll \eta^{-1/3}$. На них возможна адсорбция растворенной примеси.

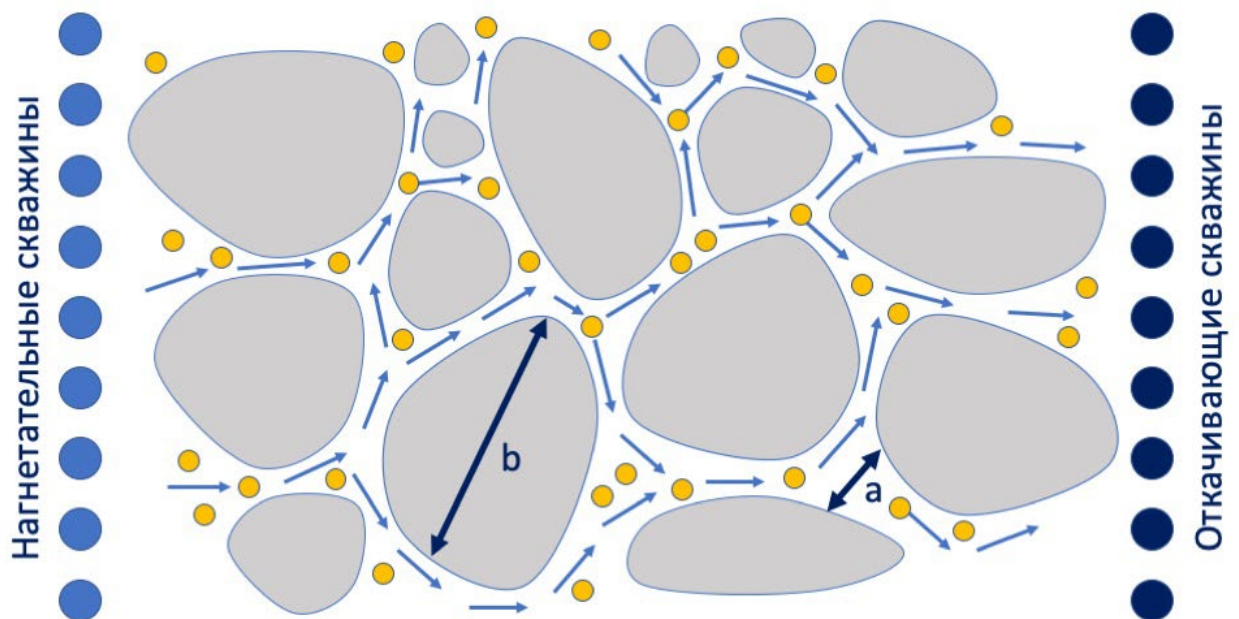


Рис. 16 Схематическое изображение среды

Проанализируем влияние коллоидов на процесс выщелачивания примеси в двупористой среде. При рассмотрении влияния коллоидных частиц будем проводить сравнение с результатами, полученными в Главе 2 для случая без коллоидов.

Возможны два варианта постановки задачи:

- 1) Во флюиде, текущем по каналам, исходно присутствуют коллоиды, и адсорбированная на коллоидах примесь находится в равновесии с примесью в растворе (а, следовательно, и в блоках). Чистый флюид на входе подается вместе с

коллоидами, обладающими теми же характеристиками, что и исходные;

- 2) Изначально в жидкой фазе в каналах коллоиды отсутствуют и начинают поступать в среду вместе с чистой жидкостью.

Анализ начнем с первого случая.

Анализ влияния коллоидных частиц на процесс вымывания загрязнений

Коллоиды изначально присутствуют в загрязненной среде

При учете коллоидов для концентрации примеси, по прежнему усредненной по объему, содержащему большое число блоков, вместо уравнения (132)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = q$$

справедливо уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = q - Q, \quad (188)$$

где теперь слагаемое в правой части Q описывает обмен примеси между раствором и коллоидными частицами. Для объемной концентрации примеси, адсорбированной на коллоидах m (также усредненной по объему, содержащему большое число блоков), справедливо уравнение переноса

$$\frac{\partial m}{\partial t} + V \frac{\partial m}{\partial x} = Q. \quad (189)$$

Все свойства функции q , рассмотренные ранее, остаются прежними. Для Q с хорошей точностью справедливо выражение (см. (178)):

$$Q = \beta(c - \sigma m), \quad (190)$$

где β имеет смысл обратного времени установления равновесия между раствором и коллоидами, а σ – константа распределения, связывающая равновесные значения концентраций в растворе и на коллоидах. Данное приближение справедливо, когда поверхностная концентрация примеси, адсорбированной на коллоидах, существенно меньше концентрации насыщения. В общем случае константы β и σ зависят от концентрации, размера коллоидных частиц, сорбционных свойств их поверхности. Например, если коллоидные частицы можно охарактеризовать средним размером R и концентрацией \aleph , то их можно оценить как (см. формулы (177), (179)) $\beta \approx 4\pi dR\aleph$, $\sigma \approx \frac{\xi}{4\pi R^2 \aleph}$, где ξ – термодинамический параметр, связывающий концентрацию примеси в растворе с ее поверхностной концентрацией на коллоидной частице.

Наиболее сильно влияние коллоидов проявляется в случае «сильной» сорбции [36], когда выполняется условие

$$\sigma \ll 1. \quad (191)$$

Именно этот случай мы и будем рассматривать. Также мы ограничимся случаем «быстрой» сорбции, когда время установления равновесия между адсорбированной примесью и примесью в растворе $\tau = \beta^{-1}$ мало:

$$\tau \ll t_a. \quad (192)$$

Как и раньше ищем решение в области $x > 0$ с начальными условиями, определяемыми формулой (99)

$$c(t = 0, 0 < x < L) = c_0 \quad (193)$$

и

$$m(t = 0, x > 0) = m_0 = \sigma^{-1}c_0, \quad (194)$$

и граничными условиями (133):

$$c(t, x = 0) = 0$$

и

$$m(t, x = 0) = 0 \quad (195)$$

Для решения системы уравнений (188), (189), (190) с начальными условиями (193), (194) и граничными условиями (133), (195) перейдем к представлению Лапласа для функций c и m , а также к новой пространственной переменной $y = \frac{x}{V}$. В итоге, с учетом выражения (142) для $q_p = \varphi_p c_p(x) + n_0 \psi_p$, система уравнений приобретает вид

$$\begin{cases} \frac{\partial c_p}{\partial y} = (\varphi_p - \beta - p)c_p + \beta \sigma m_p + c_0 + \psi_p \\ \frac{\partial m_p}{\partial y} = \beta c_p - (\beta \sigma + p)m_p + m_0 \end{cases} \quad (196)$$

Решение системы уравнений (196), ищем в виде суммы общего решения однородной системы и частного решения неоднородной системы уравнений:

$$\begin{pmatrix} c_p(y) \\ m_p(y) \end{pmatrix} = A(\hat{1})e^{\lambda_1 y} + B(\hat{2})e^{\lambda_2 y} + \begin{pmatrix} c_{p0}(y) \\ m_{p0}(y) \end{pmatrix} \quad (197)$$

где $\lambda_{1,2}$ - есть корни характеристического уравнения, $(\hat{1})$, $(\hat{2})$ – собственные векторы, соответствующие этим корням, а A , B – константы. Учитывая неравенство (192) и явный вид асимптотик φ_p и ψ_p , нетрудно получить, что во всем диапазоне $t \gg t_a$ справедливо $\varphi_p/\beta \ll 1$. С учетом этого получаем приближенные выражения для корней $\lambda_{1,2}$:

$$\lambda_1 \cong -p + \frac{\sigma}{1+\sigma} \varphi_p + \frac{\varphi_p^2}{2\beta(1+\sigma)}, \quad (198)$$

$$\lambda_2 \cong -p - \beta(1+\sigma) + \frac{\varphi_p}{1+\sigma}, \quad (199)$$

и соответствующих им собственных векторов

$$(\hat{1}) = \begin{pmatrix} \sigma \\ 1 - \frac{\varphi_p}{\beta(1+\sigma)} \end{pmatrix}, \quad (\hat{2}) = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 - \frac{\varphi_p}{\beta(1+\sigma)} \end{pmatrix} \quad (200)$$

Частное решение неоднородного уравнения имеет вид

$$\begin{pmatrix} c_{p0}(y) \\ m_{p0}(y) \end{pmatrix} = \frac{c_0}{p} \begin{pmatrix} 1 \\ \sigma^{-1} \end{pmatrix} \quad (201)$$

Подставляя полученные решения в граничные условия, находим с точностью до первого порядка по $\varphi_p/\beta \ll 1$ коэффициенты A и B

$$A \cong -\frac{c_0}{\sigma p} \left(1 + \frac{\varphi_p}{\beta(1+\sigma)^2} \right), \quad B \cong \frac{c_0}{p} \frac{\varphi_p}{\beta(1+\sigma)^2} \quad (202)$$

В итоге, возвращаясь обратно к переменной x , получаем выражение для концентрации примеси в растворе $c_p(x)$

$$\begin{cases} c_p(x) \approx \frac{c_0}{p} \left[1 - \left(1 + \frac{\varphi_p}{\beta(1+\sigma)^2} \right) \exp\left(\lambda_1 \frac{x}{V}\right) + \left(\frac{\varphi_p}{\beta(1+\sigma)^2} \right) \exp\left(\lambda_2 \frac{x}{V}\right) \right], \\ m_p(x) \approx \frac{c_0}{\sigma p} \left[1 - \left(1 - \frac{\sigma\varphi_p}{\beta(1+\sigma)^2} \right) \exp\left(\lambda_1 \frac{x}{V}\right) - \left(\frac{\varphi_p}{\beta(1+\sigma)^2} \right) \exp\left(\lambda_2 \frac{x}{V}\right) \right] \end{cases} \quad (203)$$

Из выражения (199) видно, что члены пропорциональные $\exp\left(\lambda_2 \frac{x}{V}\right)$ в (203) убывают в пространстве на масштабах порядка $\sim V\tau$, и при описании поведения на больших расстояниях ими можно пренебречь.

Рассмотрим интервал $t \gg t_b$, поскольку, как показано ранее, только на этих временах появляются области, в которых концентрация примеси (и в каналах, и в блоках) экспоненциально мала. Из (203) следует, что в главном порядке по малому параметру $\varphi_p/\beta \ll 1$ примесь в растворе и адсорбированная на коллоидах находятся в равновесии:

$$m \approx \sigma^{-1}c. \quad (204)$$

Принимая во внимание выражения (157) и (198) для $c(t, x)$ получаем

$$c(t, x) \approx c_0 \left\{ 1 - \int \exp\left(p\left(t - \frac{x}{V_2}\right) + \frac{\gamma_2 t_b x}{V_2} p^2\right) \frac{dp}{2\pi i p} \right\}, \quad (205)$$

где учтено $\sigma \ll 1$, и введены следующие величины

$$V_2 = \frac{V}{\alpha\sigma + 1} \quad (206)$$

$$\gamma_2 \approx \begin{cases} \frac{3}{5} \frac{\alpha\sigma}{\alpha\sigma + 1}, & \sigma t_b < \alpha\tau, \\ \frac{\alpha^2\tau}{2(\alpha\sigma + 1)t_b}, & \sigma t_b > \alpha\tau. \end{cases} \quad (207)$$

Как следует из сравнения формул (158) и (205) различие между ними состоит лишь в замене V_1 на V_2 и γ_1 на γ_2 .

При вычислении средней концентрации примеси в блоках выражение (136), очевидно, не меняется, так как примесь, сосредоточенная в блоках, с примесью,

адсорбированной на коллоидах, непосредственно не взаимодействует. Поэтому для описания поведения примеси можно воспользоваться предыдущими выводами.

Суммируя ранее полученные результаты, из выражений (205) и (206) следует, что скорость фронта выщелачивания возрастает в σ^{-1} раз, по сравнению со скоростью фронта в отсутствие коллоидов.

Размер переходной области определяется выражением

$$V_2(t - \sqrt{2\gamma_2 t_b t}) < x < V_2(t + \sqrt{2\gamma_2 t_b t}) \quad (208)$$

где значение γ_2 зависит от параметра $\frac{\sigma t_b}{\alpha \tau}$. Когда $\frac{\sigma t_b}{\alpha \tau} > 1$, размер переходной области практически совпадает со случаем, когда коллоиды отсутствуют, поскольку $\gamma_2 \approx \gamma_1$. При $\frac{\sigma t_b}{\alpha \tau} < 1$ рост размера переходной области определяется, по-прежнему, корневой зависимостью от времени, но величина скорости расплывания переходной области увеличивается.

За пределами левой границы переходного диапазона (180) следует область практически полного выщелачивания, в которой концентрация примеси, как в каналах, так и в блоках, экспоненциально мала. Таким образом, результирующая скорость роста очищенной области растет в σ^{-1} раз, по сравнению со случаем, когда коллоиды отсутствуют.

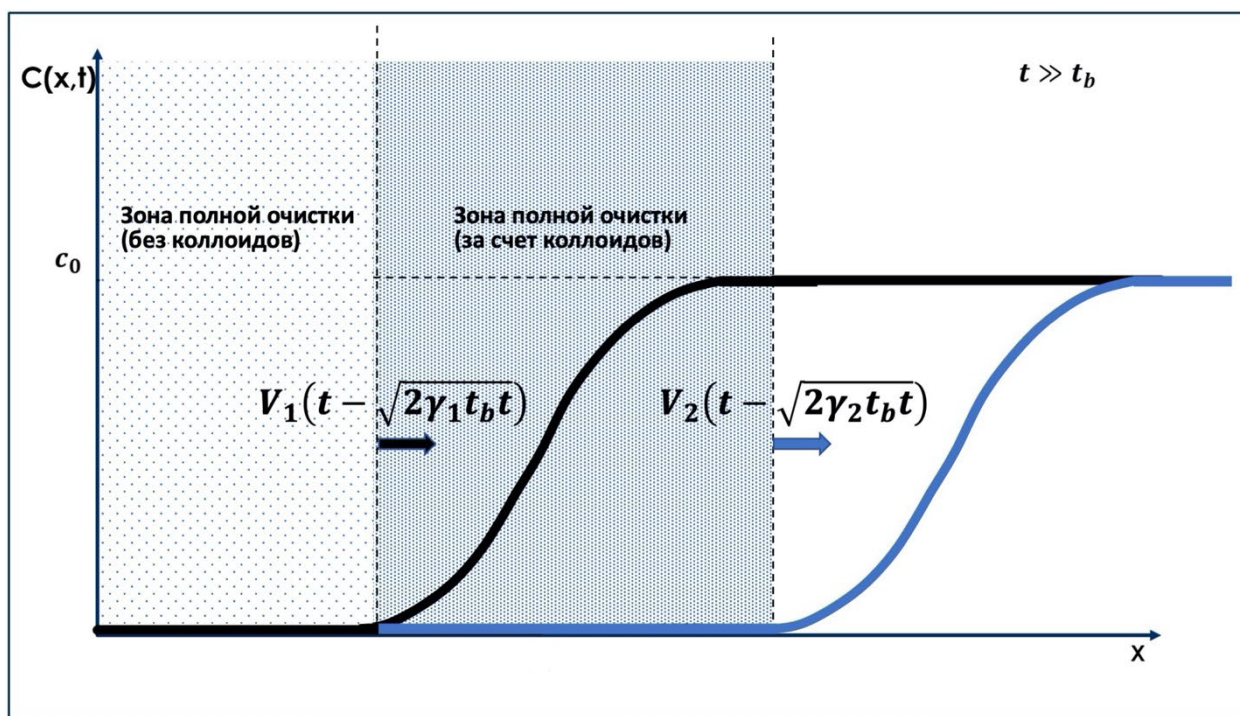


Рис. 17 Концентрация растворенной примеси (c коллоидами и без) при $t \gg t_b$

Оценим величину эффекта. Возможные значения σ были проанализированы в работе [38], где было показано, что σ может меняться в достаточно широких пределах и достигать значений $\sim 10^{-1}$. Для оценки α учтем, что обычно объемная пористость составляет $\sim 10^{-1}$, а доля объема, занятая областями с высокой проницаемостью (трещиноватость) $\sim 10^{-3}$, так что в итоге получаем оценку $\alpha \sim 10^2$. Поэтому, если в случае выщелачивания чистым флюидом скорость роста очищенной области согласно (160) будет составлять $V_1 \sim 10^{-2}V$, то при наличии коллоидов можно увеличить скорость на порядок: $V_2 \sim 10^{-1}V$.

Коллоиды изначально отсутствуют в загрязненной среде

Здесь задача усложняется тем, что по мере поступления коллоидов вместе с чистой жидкостью, в каждый момент времени ими заполнена лишь некоторая область, граница которой движется в направлении течения со скоростью V . Однако, если интересоваться временами $t \gg t_b$, то можно воспользоваться тем, что область, в которой концентрация примеси в каналах и блоках меняется значительно (переходная область вблизи положения фронта), движется со скоростью $V_2 \ll V_1$.

Учитывая также, что локальное равновесие между примесью в растворе и на коллоидах устанавливается очень быстро (см. условие (192)), в качестве начальных условий можно считать, что вся область, где происходит процесс выщелачивания, заполнена коллоидами, и концентрация адсорбированной на них примеси находится в равновесии с концентрацией в растворе.

Таким образом справедлива постановка, которая была рассмотрена в предыдущем случае.

3.8 Ключевые результаты и заключение

В данной главе исследован перенос растворенной примеси в трещинах, окруженных слабопроницаемой матрицей, при учете адсорбции на подвижных коллоидах. Подтвердилась гипотеза о влиянии коллоидов на режим переноса при достаточно больших временах. Результаты исследования показали, что в зависимости от свойств среды и коллоидов в двух из трех рассмотренных случаев вклад коллоидов оказывается определяющим. Проведенный анализ позволил получить необходимые для этого условия.

Сформулируем данные условия:

1) Для первого случая условие получается из соотношения времени установления равновесия примеси в блоках и трещинах и времени начала процесса перерастворения примеси с коллоидов: $t_b \ll t_3$. Подставляя выражения для характерных времен, получаем необходимое условие: $\sigma A \ll 1$. Или, с учетом выражения для этих времен через параметры среды, это можно записать как $\frac{\varphi_b}{\varphi_{fr}} \frac{\xi}{\rho^2 \eta} \ll 1$.

2) Для второго случая условие получим из подобного соотношения: $t_b \ll t_2$. Подставив выражения для характерных времен, можно получить:

$$\left(\frac{V_b}{S_b}\right)^4 \frac{1}{(dA\tau)^2} \ll 1. \text{ Подстановка выражений для характерных величин дают}$$

$$\text{следующее выражение: } \left(\frac{V_b}{S_b}\right)^2 \rho \eta \frac{\varphi_{fr} D}{\varphi_b d} \ll 1.$$

В обоих случаях «емкость» коллоидной подсистемы существенно превосходит емкость пористой матрицы. В результате адсорбция примеси на коллоидах почти полностью подавляет замедление переноса, обусловленное возможным уходом растворенной примеси в матрицу, что и приводит к эффективному ускорению переноса.

Но и в том случае, когда $t_b \ll t_3$, но $\sigma = 1$, усиление переноса все равно имеет место.

Именно, на временах $t \gg t_b$ небольшая часть примеси $\langle N(t) \rangle = \frac{M_0}{a\sigma} \sqrt{\frac{t_a}{t_b}}$ остается адсорбированной на коллоидах и переносится с постоянной, хотя и уменьшенной скоростью. Из результатов модели видно, какие параметры необходимо знать, чтобы оценить усиление переноса.

Исследован процесс выщелачивания примеси из статистически однородной двупористой среды протекающим через среду флюидом. Рассмотрен случай, когда в жидкости содержатся коллоидные частицы, способные адсорбировать примесь. Показано, что важными параметрами, определяющим динамику процесса, являются два характерных времени: t_a , время, определяющее, когда выход примеси из блоков в каналы становится существенным, и t_b , имеющее смысл характерного времени диффузионного выхода примеси из пористых блоков. Если длительность процесса отчистки не превышает t_b , то формируется лишь частично очищенная область. Размер этой области растет по «диффузионному» закону (пропорционально корню из времени), так что эффективный коэффициент диффузии равен коэффициенту квазидиффузии для статистически однородных двупористых сред. Внутри области концентрация примеси убывает по мере

удаления от передней границы области приблизительно по линейному закону. На временах больше t_b размер очищенной от примеси области растет по линейному закону со временем. Скорость роста есть произведение скорости потока флюида по каналам на корень из отношения t_a к t_b . Сама область состоит из двух подобластей: подобласти полной очистки, внутри которой содержание примеси практически равно нулю (экспоненциально мало) и переходной подобласти, внутри которой концентрация падает от первоначальной величины до экспоненциально малых значений. Размер этой области растет пропорционально корню из времени.

Наличие коллоидов приводит к увеличению скорости роста очищенной области. Данное увеличение может быть весьма существенным. Структура области остается прежней. При этом рост размера переходной области также описывается корневой зависимостью от времени, хотя коэффициент, входящий в закономерность роста, может измениться. Таким образом, можно утверждать, что наличие коллоидов в прокачиваемом флюиде может существенно ускорить процесс выщелачивания.

Данная модель может быть использована для оценки эффективности и оптимизации процесса очистки загрязненных территорий.

Глава 4

Вопросы ограничения, эффективности и оптимизации действия Проницаемого Химически Активного Барьера

4.1 Введение

В настоящее время использование Проницаемых Химически-Активных барьеров (Permeable Reactive Barrier) рассматривается как одно из наиболее экономически эффективных средств для предотвращения расширения загрязненных территорий. Под PRB понимаются внедрения в геологическую породу, заполненные активным веществом, так что при фильтрации под действием естественного градиента напора загрязненных грунтовых вод через эти внедрения, в результате взаимодействия загрязнений с веществом барьера эти грунтовые воды очищаются [62]. В зависимости от типа загрязнений и характеристик активной среды при конструировании PRB могут использоваться различные варианты взаимодействия вещества барьера с загрязнениями, именно, адсорбция, химические реакции, биологическое воздействие [63]. Более подробную информацию можно найти в недавних, достаточно исчерпывающих обзорах [8,9]. В данной главе мы будем рассматривать барьеры, в которых очистка грунтовых вод происходит в результате адсорбции загрязнений на поверхности пор в веществе барьера, через которое фильтруются грунтовые воды. В частности, именно этот тип барьеров предлагается использовать для ограничения распространения радиационно-опасных примесей, таких как уран [64].

Как правило, при анализе действия барьера основное внимание уделяется процессам взаимодействия (физико-химического, биологического) вещества барьера с загрязнениями. А именно, измеряются параметры кривой адсорбции для конкретных веществ (например [65]). В серии лабораторных экспериментов по инфильтрации загрязненных растворенных веществ через колонки, заполненные адсорбирующими материалами, были проведены измерения кривой прорыва [66-68]. Большею частью экспериментальные (лабораторные и полевые) исследования и моделирование посвящены стадии, когда свойства барьера еще не меняются. Хотя следует отметить, что в литературе имеются работы, в которых учитывается изменение со временем свойств барьера (изменение его проницаемости) (например, [69]), но данные исследования касаются химически активных барьеров, когда иммобилизация примеси происходит в результате выпадения коллоидных частиц. На наш взгляд, не меньший интерес для анализа вызывает

поведение системы (загрязненные грунтовые воды + барьер) на больших временах, когда сорбирующий барьер уже насыщен примесью, а фильтрация грунтовых вод через него продолжается.

Другим важным вопросом является определение характеристик сорбирующего барьера с точки зрения наиболее эффективного его использования. Известно, что одним из требований при создании барьера является то, что его проницаемость должна быть не меньше проницаемости окружающей среды, чтобы избежать обтекания барьера, и собрать поток загрязненных грунтовых вод, подлежащих очистке [70]. С другой стороны, для максимальной эффективности задержки примеси в барьере необходимо, чтобы удельная сорбирующая поверхность (площадь сорбирующей поверхности в единице объема) вещества барьера была по возможности максимальна, в противном случае потребуется большее количество сорбирующего вещества. Это, в свою очередь, приводит к тому, что при данном значении пористости апертура каналов будет минимальна, что приведет к уменьшению проницаемости барьера и, как следствие, может привести к нарушению картины течения грунтовых вод [71]. Данные факторы, а также наличие микроструктурных неоднородностей барьера должны учитываться при определении его эффективности.

Что касается конструкционных решений при установке барьера, то для адсорбционных барьеров, как правило, рассматриваются два варианта [72]: 1) однородный плоский барьер, устанавливаемый перпендикулярно направлению потока грунтовых вод, и 2) барьер в конфигурации funnel-gate (с некоторыми вариациями). В последнем случае поток загрязненных грунтовых вод с достаточно большой площади с помощью непроницаемых стенок направляется в сравнительно узкую, хорошо проницаемую область, через которую данные воды фильтруются. Вещество, заполняющее эту область, активно взаимодействует с загрязнением (химически, или сорбирует), тем самым очищая поток. Качественные рассуждения показывают, что в первом варианте проницаемость барьера должна быть приблизительно равна проницаемости среды в данном месте, чтобы не нарушать картину течения [9]. Во втором случае условие на проницаемость должно быть более жесткое: проницаемость должна быть существенно больше по сравнению с окружающей средой, чтобы дать возможность всему собранному потоку фильтроваться через суженную проницаемую часть барьера, и тем самым предотвратить обтекание барьера.

Целью данной главы является определение ограничений и оптимизация свойств сорбирующего барьера с учетом перечисленных факторов, а также возможных особенностей его микроструктуры, и оценка его эффективности на больших временах.

4.2 Модель переноса примеси в среде с барьером

Рассмотрим водоносный слой с изначально загрязненной областью (область I) протяженностью L вдоль направления течения грунтовых вод. На границе загрязненной области вниз по течению установлен однородный плоский барьер толщиной M (область II), отделяющий загрязненную область от очищенной области (III). Высота барьера перекрывает высоту водоносного слоя [64], а его ширина, очевидно, должна быть больше ширины облака загрязнения (см. рисунок 18). Будем считать, что концентрация загрязнения в области I приблизительно постоянна.

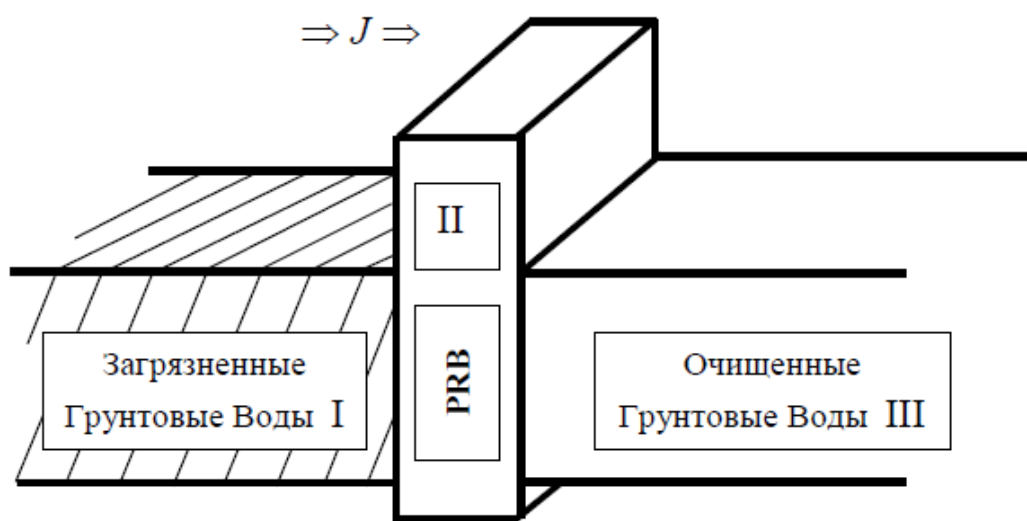


Рис. 18 Плоский однородный барьер в среде с загрязненной областью

Проанализируем перенос загрязнений вдоль потока грунтовых вод при следующих приближениях. Во-первых, будем рассматривать процесс в одномерной постановке. Для этого введем концентрацию, проинтегрированную по поперечным координатам (в плоскости, перпендикулярной направлению потока грунтовых вод). Обозначим эти проинтегрированные концентрации как c (концентрация в области I), n (в области II) и m (в области III). Во-вторых, будем пренебрегать расплыванием облака загрязнений вследствие молекулярной диффузии и гидродинамической дисперсии, полагая, что основной вклад в перенос дает адвекция со средней скоростью. Влияние данного диффузионного расплывания облака оценим ниже. И в-третьих, будем рассматривать случай, когда очистка фильтрующейся через барьер жидкости определяется исключительно сорбцией загрязняющего вещества на поверхности каналов. Данная

модель с хорошей точностью применима к процессу взаимодействия загрязнений с активными веществами различного типа, которые предлагаются использовать в барьерах, такими как красная глина [73,74], активированный углерод [75], цеолиты [64], отходы водоочистных станций [65,66] и некоторые другие [8,9]. Кроме того, будем полагать, что сорбция загрязнений на стенках каналов пористой среды барьера (или, что то же самое, на поверхности частиц, слагающих барьер) происходит очень быстро, так что перенос в барьере можно описывать в равновесном приближении. Последнее справедливо практически всегда, так как равновесие между загрязнением в виде раствора в каналах, по которым просачиваются грунтовые воды, и поверхностью этих каналов устанавливается за малые времена $\tau \sim b^2/d$, где b - характерный диаметр каналов в среде барьера не превышает десятка микрон, а коэффициент диффузии примеси в воде $d \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, так что τ составляет порядка десятка секунд.

Тогда система уравнений для концентраций c , n и m принимает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(u_1 c) = 0, \quad (209)$$

$$R \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(u_2 n) = 0, \quad (210)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(u_3 m) = 0. \quad (211)$$

Здесь ось x направлена вдоль скорости фильтрации, u_α , $\alpha = 1, 2, 3$ есть средняя скорость течения грунтовых вод в каналах областей I, II и III, соответственно, где для большей общности мы предположили, что в областях I и III возможны различные скорости. R есть коэффициент задержки в среде барьера, обусловленный адсорбцией загрязнений на поверхности частиц, составляющих материал барьера.

В общем случае, если имеет место также сорбция загрязнений в областях I и III, соответствующий коэффициент задержки нужно ввести также в уравнения (209) и (211). Обычно эти коэффициенты много меньше, чем в барьере, поэтому здесь мы ими пренебрегаем.

Далее для решения системы (209) - (211) необходима постановка начальных и граничных условий.

Будем считать, что в начальный момент времени, $t = 0$, область вверх по течению от барьера, $0 < x \leq L$, однородно заполнена загрязнением с концентрацией c_0

$$c|_{t=0} = c_0, \quad 0 < x \leq L. \quad (212)$$

Барьер непосредственно примыкает к этой области и при $t=0$ загрязнения в барьере отсутствуют. Также в начальный момент времени отсутствуют загрязнения в области за барьером:

$$n|_{t=0} = 0 \text{ при } L < x \leq L + M, \quad (213)$$

$$m|_{t=0} = 0 \text{ при } x > L + M. \quad (214)$$

Условия на границе состоит в равенстве плотности потоков загрязнений с обеих сторон границы:

$$\begin{aligned} u_1 c &= u_2 n \quad x = L, \\ u_2 n &= u_3 m \quad x = L + M. \end{aligned} \quad (215)$$

Система уравнений (209)-(211) с начальными (212)-(214) и граничными (215) условиями определяет динамику распространения примеси в среде с барьером.

4.3 Определение параметров барьера

Свойства барьера определяются как сорбционными свойствами самого вещества, из которого состоит барьер, так и его микроструктурой. Обычно для создания барьера используются частицы сорбирующего вещества, характеризующиеся определенным размером. Данный размер также определяет характерный диаметр каналов, по которым течет жидкость, и, следовательно, проницаемость барьера. С другой стороны, размер частиц является важной величиной при определении удельной поверхности, на которой происходит адсорбция загрязнений, и, следовательно, коэффициента задержки. Таким образом, эти величины, проницаемость и коэффициент задержки, связаны между собой. Проанализируем эту связь.

Проницаемость

В общем случае характеристики течения в среде определяются ее пористостью ε и проницаемостью K [71]. Последняя величина связывает удельный поток грунтовых вод \vec{J} (количество жидкости, протекающее через единицу площади среды) и градиент напора H согласно закону Дарси:

$$\vec{J} = -K \nabla H. \quad (216)$$

В силу того, что течение в пористых средах достаточно медленные, напор H в пористых средах связан со средним давлением в каналах P как $P = \rho g (H - z)$, где ρ есть плотность жидкости, g - ускорение свободного падения, а z - координата в вертикальном направлении.

Согласно модели Кармана-Козени [80,81] проницаемость K определяется средним размером слагающих породу частиц d_s , пористостью ε и вязкостью жидкости ν

$$K = d_s^2 \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \frac{g}{32\nu\tau^2}. \quad (217)$$

Кроме того, в формулу входит параметр τ , который учитывает геометрический фактор - изогнутость каналов, по которым течет жидкость. В исходной работе КК полагалось $\tau \approx 2.5$, но фактически – это подгоночный параметр.

С другой стороны, поток \vec{J} связан со средней скоростью жидкости в каналах u как [71]

$$\vec{J} = \vec{u}\varepsilon, \quad (218)$$

Как указывалось во введении, для эффективной работы барьера необходимо исключить обтекание барьера загрязненными грунтовыми водами. Это, в свою очередь, требует, чтобы установка барьера на местности не приводила к существенному изменению картины течения грунтовых вод. Для однородного плоского барьера это означает, что должна сохраняться плотность потока \vec{J} : $\vec{J} \approx const$, при неизменном распределении напора.

Отсюда при заданном градиенте напора $\nabla H \approx const$ следует, что должно выполняться условие

$$K_1 \approx K_2 \quad (219)$$

или с учетом формулы (217) получаем условие на параметры сред I и II:

$$\frac{d_{s1}^2 \varepsilon_1^3}{(1-\varepsilon_1)^2} \approx \frac{d_{s2}^2 \varepsilon_2^3}{(1-\varepsilon_2)^2}, \quad (220)$$

где индексы 1 и 2 относятся к исходной среде и барьеру, соответственно, а вязкость жидкости и геометрический фактор считаются постоянными.

Отметим, что из равенства потока и формулы (218) также следует условие на скорость жидкости в каналах сред 1 и 2

$$u_1 \varepsilon_1 \approx u_2 \varepsilon_2. \quad (221)$$

Поскольку свойства среды в области III та же, что и в области I, то $\varepsilon_3 = \varepsilon_1$, и из постоянства потока Дарси $J_3 = J_1$ имеем $u_3 = u_1$.

Коэффициент задержки

Входящий в уравнение (210) коэффициент задержки R выражается через коэффициент распределения k_D :

$$R = 1 + k_D, \quad (222)$$

где k_D в нашей модели связывает удельные (на единицу объема среды) концентрации примеси в растворе в каналах n (рассматривается область II) и адсорбированной на поверхности этих каналов n_{ad} (также в единице объема среды):

$$n_{ad} = k_D n. \quad (223)$$

В данной работе будем считать, что процесс адсорбции описывается изотермой Генри (линейным участком изотермы Ленгмюра) [76], которая связывает равновесные микроскопические объемную концентрацию в растворе \hat{n} и концентрацию на поверхности \hat{n}_{ad}

$$\hat{n}_{ad} \approx \sigma \hat{n}. \quad (224)$$

Приближенное выражение (224) справедливо, когда концентрация адсорбированной на поверхности примеси значительно меньше концентрации насыщения.

Обычно считают, что коэффициент пропорциональности σ определяется произведением двух сомножителей:

$$\sigma = a\alpha. \quad (225)$$

Множитель a размерности длины имеет порядок межатомного расстояния (в случае полного насыщения адсорбционного слоя поверхностная концентрация атомов в этом слое порядка a^{-2}). Для безразмерного параметра α справедливо соотношение Аррениусовского типа

$$\alpha \approx \exp(Q/RT), \quad (226)$$

где Q есть теплота адсорбции, R - универсальная газовая постоянная, T - температура. Принято различать физическую адсорбцию с Q порядка $10 \div 40$ кДж/моль и хемосорбцию с $Q \geq 80$ кДж/моль.

Средние удельные концентрации связаны с микроскопическими концентрациями как

$$n = \hat{n}\varepsilon \quad (227)$$

$$n_{ad} = \hat{n}_{ad}s, \quad (228)$$

где s удельная площадь адсорбирующей поверхности.

Подставляя (227), (228) в (224) для k_D получаем выражение

$$k_D = \frac{\sigma}{\varepsilon} s. \quad (229)$$

Далее будем различать два случая. В первом случае будем считать, что частицы, слагающие барьер, являются непроницаемыми для загрязнений, так что адсорбция

происходит только на поверхности этих частиц. Это соответствует простой пористой среде, в которой каналы, образующие пористость, характеризуются приблизительно одной апертурой, так что просачивание влаги и адсорбция загрязнений определяется одной и той же системой каналов. Во втором случае рассмотрим, так называемую, двупористую среду, для которой сами частицы являются пористыми, так что просачивание жидкости определяется системой каналов между частицами, в то время как адсорбция примеси происходит на поверхностях пор внутри частиц. Площадь этой поверхности обычно существенно больше, чем поверхность самих частиц.

Простая пористая среда

В модели Кармана-Козени считается, что площадь каналов, по которым протекает жидкость равна площади поверхности частиц, слагающих вещество. Тогда удельная площадь поверхности сорбирующей среды s выражается через диаметр слагающих частиц:

$$s = \frac{6}{d_s}(1 - \varepsilon), \quad (230)$$

так что для k_D из (229) окончательно получаем

$$k_D = \frac{6\sigma}{d_s} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}. \quad (231)$$

Отметим, что в рамках модели Кармана-Козени, диаметр каналов D , по которым просачивается жидкость, связан с размером частиц d_s , формирующих среду, как

$$D \approx d_s \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}. \quad (232)$$

Откуда следует, что удельную сорбирующую поверхность s и k_D можно также представить в виде

$$s \approx \frac{6\varepsilon}{D}, \quad (233)$$

$$k_D \approx \frac{6\sigma}{D}. \quad (234)$$

Среда с двупористой структурой

Двупористую среду как описано выше представляют как совокупность двух подсистем: сетки хорошо проницаемых каналов и совокупности слабопроницаемых пористых блоков, заполняющих пространство между этими каналами (см. рисунок 4). В этом случае просачивание жидкости по среде определяется сеткой каналов, и определяемой ими проницаемостью, а по порам внутри пористых блоков просачивания нет, так как диаметр пор внутри этих блоков очень мал. В то же время сорбция

происходит не только на поверхности блоков, но и на поверхности пор внутри блоков, куда примесь проникает по механизму диффузии.

Для описания свойств такой среды вводятся следующие характеристики: d_s - характерный размер пористых блоков (соответствует размеру частиц в простой пористой среде), φ - их пористость, κ - коэффициент задержки внутри блоков, который аналогично (234) можно представить в виде

$$\kappa \approx \frac{6\sigma}{\delta}, \quad (235)$$

где δ есть характерный диаметр пор в блоках. Каналы характеризуются апертурой раскрытия (прежний диаметр каналов) D , а также долей занимаемого ими объема ε . Из решения задачи переноса в такой среде [4] следует, что можно ввести характерное время

$$t_D = \frac{d_s^2}{4d} \kappa, \quad (236)$$

где d введенный выше коэффициент диффузии примеси в воде, так что на временах $t > t_D$ можно считать, что примесь в каналах и в блоках находятся в равновесии. В итоге, на таких временах задача распространения примеси в барьере может быть описана уравнением (210) с новым коэффициентом задержки $\tilde{R} = 1 + \tilde{k}_D \approx \tilde{k}_D$, который вычисляется аналогично k_D из (229), но с новой удельной поверхностью, зависящей теперь от параметров пористых блоков

$$\tilde{s} = \frac{6\varphi}{\delta}. \quad (237)$$

В итоге получаем

$$\tilde{k}_D \approx \frac{6\sigma \varphi}{\delta \varepsilon}. \quad (238)$$

4.4 Распределение концентрации загрязнений при фильтрации грунтовых вод в среде с барьером

Для решения системы (209)-(211) удобно перейти в представление Лапласа $c_p(x) = \int_0^{\infty} c(x,t) \exp(-pt) dt$ (см., например, [82]). Тогда уравнение (181) принимает вид:

$$\frac{\partial c_p}{\partial x} = -\frac{p}{u_1} c_p + \frac{c_0}{u_1}, \quad (239)$$

решение которого есть

$$c_p = A \exp\left(-\frac{p}{u_1} x\right) + \frac{c_0}{p}, \quad (240)$$

где A есть константа интегрирования. Эта константа находится из граничного условия при $x = 0$:

$$c|_{x=0} = 0 \rightarrow c_p|_{x=0} = 0, \quad (241)$$

откуда решение в представлении Лапласа есть

$$c_p = \frac{c_0}{p} \left(1 - \exp\left(-\frac{p}{u_1} x\right) \right). \quad (242)$$

Выполняя обратное преобразование Лапласа, получаем окончательно для концентрации в области I:

$$c = c_0 \left(1 - \Theta\left(t - \frac{x}{u_1}\right) \right), \quad (243)$$

что соответствует тому, что концентрация примеси равна c_0 в области $u_1 t < x \leq L$, и равна нулю при $x \leq u_1 t$.

Для решения в области II, удобно переписать уравнение (210) в виде

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\tilde{u}_2 n) = 0, \quad (244)$$

где

$$\tilde{u}_2 = u_2/R. \quad (245)$$

С учетом первого граничного условия (215) решение уравнения (244) принимает вид

$$n_p = \frac{u_1}{u_2} c_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{p}{u_1} L\right) \right) \exp\left(-\frac{p}{\tilde{u}_2} (x - L)\right), \quad (246)$$

откуда окончательно имеем

$$n = \frac{u_1}{u_2} c_0 \left[\Theta\left(t - \frac{x - L}{\tilde{u}_2}\right) - \Theta\left(t - \frac{L}{u_1} - \frac{x - L}{\tilde{u}_2}\right) \right]. \quad (247)$$

Формула (247) имеет простой смысл, состоящий в следующем. На временах $t < t_1$, где

$t_1 = L/u_1$, в области $L < x < \tilde{u}_2 t$, концентрация примеси в растворе равна $\frac{u_1}{u_2} c_0$, а в области

$\tilde{u}_2 t < x < M$ концентрация примеси в растворе равна нулю. На временах $t > t_1$

концентрация равна $\frac{u_1}{u_2} c_0$ в области $L + \tilde{u}_2 (t - t_1) < x < \tilde{u}_2 t$, а слева и справа концентрация

равна нулю (при условии, что $\tilde{u}_2 t_1 < M$).

Аналогично находится концентрация в области III:

$$m = \frac{u_1}{u_3} c_0 \left[\Theta\left(t - \frac{M}{\tilde{u}_2} - \frac{x - L - M}{u_3}\right) - \Theta\left(t - \frac{L}{u_1} - \frac{M}{\tilde{u}_2} - \frac{x - L - M}{u_3}\right) \right]. \quad (248)$$

На временах меньших $t_2 = \frac{M}{\tilde{u}_2}$, концентрация в области III равна нулю. Когда $t > t_2$,

появляется область $L + M < x < L + M + u_3(t - t_2)$, в которой концентрация равна $c_0 \frac{u_1}{u_3}$.

На временах $t > t_1 + t_2$ вся примесь вымывается из барьера в область III, и распространяется вместе с фильтрацией грунтовых вод со скоростью u_3 .

Так как область III является идентичной области I, имеем равенства $\varphi_3 = \varphi_1$, $\delta_3 = \delta_1$ и, как следствие $u_3 = u_1$.

Отсюда следует, что есть два характерных времени

$$t_1 = \frac{L}{u_1}, \quad (249)$$

и

$$t_2 = \frac{M}{\tilde{u}_2}, \quad (250)$$

где

$$\tilde{u}_2 = \frac{u_2}{R}. \quad (251)$$

На временах меньших t_1 часть загрязненных грунтовых вод поступает в барьер, где загрязнения частично адсорбируются на поверхности каналов, причем фронт движется со скоростью \tilde{u}_2 , определяемой формулой (251). По достижении времени t_1 все загрязнение сосредотачивается в барьере, и в приближении равновесной сорбции сгусток загрязнения продолжает двигаться со скоростью \tilde{u}_2 . На временах $t > t_2$ передний фронт облака примеси выходит за пределы барьера, и загрязнение начинает вымываться из барьера и попадать в область III. Причем концентрация оказывается сравнимой с первоначальной величиной (если перед барьером и позади него среда обладает одинаковыми свойствами, так что $u_1 = u_3$, то при выходе загрязнений за пределы барьера, концентрация загрязнений после барьера оказывается такой же, как и перед ним).

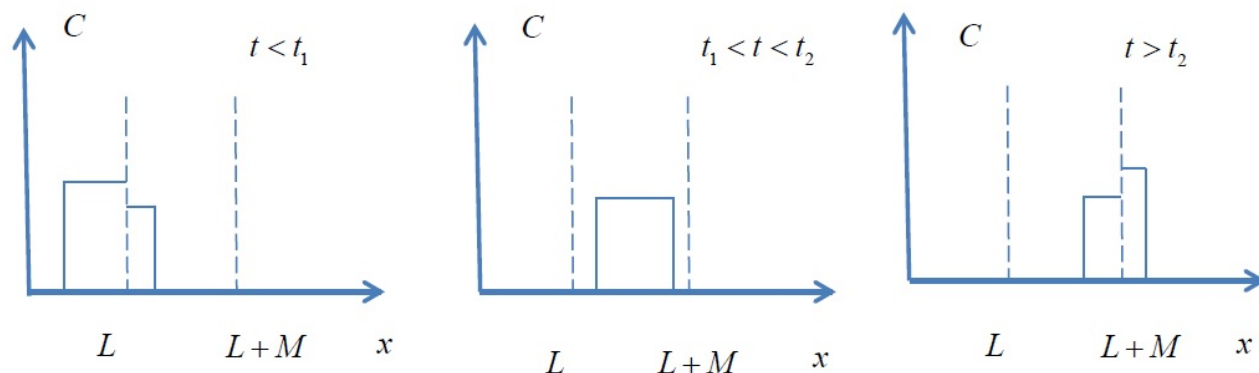


Рис. 19 Распределение концентрации в различные интервалы времени, где C - концентрация примеси $\{c, n, m\}$.

Отсюда следует два вывода.

1. Первый – это то, что на временах $t > t_2$ следует либо удалить барьер с адсорбированной примесью, либо прекратить в него доступ грунтовых вод, поставив (в момент времени $t \approx t_1$) впереди барьера (выше по течению) дополнительный непроницаемый барьер. Следует отметить, что в ряде случаев после извлечения вещества барьера возможна его очистка и повторное использование, как, например, для гранулированного активированного углерода [77].

2. Второй вывод состоит в том, что для оптимизации расхода вещества барьера его толщина должна быть такова, чтобы $t_2 \approx t_1$ (учет расплывания сгустка загрязнений за счет продольной дисперсии будет оценен ниже). В этом случае вся загрязняющая грунтовые воды примесь сосредоточится в барьере, и после проведения мероприятий пункта 1 загрязнения не будут попадать в окружающую среду.

Таким образом, наиболее эффективно вещество барьера будет использоваться при соблюдении условия $t_2 \approx t_1$, что с учетом формул (249), (250) и (251) приводит к условию

$$\left(\frac{M}{L}\right)_{opt} \approx \frac{u_2}{u_1} \frac{1}{R}. \quad (252)$$

Поскольку нас интересует случай, когда сорбционные свойства вещества барьера существенны ($R \gg 1$), то можно полагать

$$R \approx k_D. \quad (253)$$

Данное выражение с учетом (221) и (231) можно представить как

$$\left(\frac{M}{L}\right)_{opt1} \approx \frac{\varepsilon_1}{1-\varepsilon_2} \frac{d_s}{6\sigma}. \quad (254)$$

Из (224) видно, что для уменьшения расхода материала барьера (M/L) при заданных его сорбционных свойствах (α) необходимо уменьшать отношение $\frac{d_s}{1-\varepsilon_2}$. Однако, как следует из условия (220), входящие в это соотношение параметры не являются независимыми и на соотношение (254) существует ограничение.

Для оценки $\left(\frac{M}{L}\right)_{opt1}$ естественно полагать, что исходными параметрами задачи являются проницаемость K_1 и пористость ε_1 исходной (загрязненной) геологической среды (область I). Из учета того, что $K_1 \approx K_2$, и формулы (217) следует, что

$$d_s^2 \frac{\varepsilon_2^3}{(1-\varepsilon_2)^2} \approx K_1 \frac{32\nu}{g} \tau^2. \quad (255)$$

$$(225)$$

В итоге, для оптимального размера барьера из соотношения (254) с учетом (255) имеем оценку

$$\left(\frac{M}{L}\right)_{opt1} \approx \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{2\tau}{3\sigma} \sqrt{\frac{2K_1\nu}{\varepsilon_2 g}}, \quad (256)$$

Причем, по крайней мере, должно выполняться очевидное дополнительное условие

$$\varepsilon_2 < 1. \quad (257)$$

Численные оценки на основе формулы (256) будут проведены далее.

Для случая, если среда барьера обладает двупористой структурой, воспользовавшись соотношением (252) с заменой R на \tilde{R} , приближением (253) и выражением (238), получаем для оптимальной толщины барьера выражение

$$\left(\frac{M}{L}\right)_{opt2} \approx \frac{\delta}{6\sigma} \frac{\varepsilon_1}{\varphi}. \quad (258)$$

где φ и δ уже никак не связаны с параметрами области I.

4.5 Практические выводы

Проанализируем, к каким практическим выводам приводят полученные оценки.

Основной характеристикой материала барьера, определяющей его способность сорбировать загрязняющую примесь, является параметр σ , в общем случае, определяемый формулами (225) и (226). Входящая в (226) теплота активации Q , в свою очередь, определяется механизмом, приводящим к осаждению загрязняющего вещества на поверхности. Как было указано в разделе 4.4, для физической адсорбции характерные

значения Q составляют $10 \div 40$ кДж/моль, для хемосорбции $Q \geq 80$ кДж/моль. Если для оценки взять $Q \approx 40$ кДж/моль, то при $T \approx 300\text{K}$, с учетом $R \approx 8,3$ Дж/мольК, получаем согласно (226) $\alpha \approx 10^7$ и при характерных межатомных расстояниях $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см это приводит к значению параметра $\sigma \approx 0,3$ см. Характерные значения проницаемости водоносного слоя могут лежать в широком диапазоне $K_1 \approx 1 \div 10^{-4}$ см/сек. Учитывая значениями входящих констант $g \approx 10^3$ см/сек², $\nu \approx 10^{-2}$ см²/сек для случая барьера с наполнением простой пористой средой из (256) получаем

$$\left(\frac{M}{L}\right)_{\min 1} \approx 2 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-4}. \quad (259)$$

причем из (255) следует, что характерная апертура каналов в барьере должна быть

$$\delta_2 \approx \frac{1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \sqrt{\frac{32\tau^2 K_1 \nu}{g \varepsilon_2}} \approx 6 \cdot 10^{-2} \div 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}, \quad (260)$$

соответственно.

Для барьера с двупористым наполнением основными параметрами, определяющими эффективность барьера, являются пористость φ и диаметр пор δ внутри отдельных гранул, причем на эти величины нет ограничений по свойствам окружающей среды. Выбирая $\delta \approx 10^{-6}$ см, $\varphi \approx 0,3$ для того же значения $\sigma \approx 0,3$ см из (258) получаем

$$\left(\frac{M}{L}\right)_{\min 2} \approx 2 \cdot 10^{-7}, \quad (261)$$

что выглядит существенно более предпочтительно по сравнению с (259).

При этом адсорбированный загрязнение барьер должен быть изолирован (извлечен) через время t_2 , которое зависит от масштабов области согласно (250).

В работе [66] в качестве кандидата для использования в PRB для очистки грунтовых вод от ионов свинца исследовалась грязь от водоочистных станций. Исследование проводилось в два этапа. На первом этапе измерялись сорбционные свойства материала, приготовленного из грязи. На втором этапе фиксировались кривые прорыва, описывающие зависимость концентрации свинца от времени при прокачке воды с растворенными ионами свинца через слой пористой среды, содержащей смесь песка с указанным материалом (в пропорции 15:1). В качестве результата первого этапа было получено, что сорбционные свойства материала хорошо описываются изотермой Ленгмюра

$$q_l = \frac{q_{\max} b C_l}{1 + b C_l}, \quad (262)$$

где q_l - есть количество мг свинца, адсорбированного на один грамм грязи, которое находится в равновесии со свинцом в растворе C_l (количество мг свинца в литре раствора). В частности, были получены значения входящих в (262) величин: $q_{\max} \approx 20$ мг/г, $b \approx 0,6$ л/мг. На основе данных величин для параметров описанной выше модели были получены следующие значения: $\sigma \approx 25$ см, $a \approx 2,5 \cdot 10^{-9}$ см, $\alpha \approx 10^{10}$ ($Q \approx 57,5$ кДж/моль). Отличие значения a от характерных значений межатомных расстояний на поверхности твердого тела может быть связано с «изрезанностью» поверхности слагающих частиц (см., напр., [78]). Отсюда, с учетом указанных в работе [66] размеров гранул грязи и доли грязи в смеси, было получено значение $k_D \approx 2,4 \cdot 10^3$. С другой стороны, значение этой величины на основе кривых прорыва работы [66] есть $k_D \approx 0,6 \cdot 10^3$. Наблюдаемое расхождение в 4 раза связано, по-видимому, с неопределенностью некоторых параметров работы [66], а также с тем, что используемая в нашей модели линейная часть изотермы Ленгмюра не вполне применима для исследованных в эксперименте [66] концентраций (20 мг/л), поскольку из значения $b \approx 0,6$ л/мг следует, что отклонение от линейного закона в изотерме сорбции будут наблюдаться уже при $C_l \approx 2$ мг/л.

Отметим, что для полученных параметров адсорбции и для предлагаемого в [66] характерном значении проницаемости геологической среды $K_1 \approx 1$ см/сек для оптимальной толщины барьера получается $\left(\frac{M}{L}\right)_{\min 1} \approx 5 \cdot 10^{-4}$.

Как следует из литературных данных, один из наиболее многообещающих кандидатов для использования в качестве материала для PRB, активированный уголь, характеризуется высокой удельной поверхностью порядка 1000 м²/г [75], что с точностью до числа порядка двойки равно удельной площади активной поверхности в кубическом сантиметре вещества ($\sim 10^7$ см⁻¹). Учитывая, что согласно (237) последняя величина может быть оценена как $s \approx 6\varphi/\delta$, где φ пористость, а δ характерный размер пор, и при максимальной пористости $\varphi \sim 1$ получаем $\delta \sim 6 \cdot 10^{-7}$ см, что существенно меньше величины, определяемой формулой (260), и, естественно, не может обеспечить необходимую проницаемость барьера. В этом случае более приемлемым вариантом может оказаться использование двупористой структуры вещества барьера.

Оценим, роль дисперсионного расплывания облака локализации загрязнений на картину распространения примеси. При принятых начальных условиях (212)-(214) расплывание, например, заднего фронта облака локализации примеси на момент времени t_1 , когда вся примесь переходит в барьер, составит

$$\Delta X \sim \sqrt{Dt_1} = \sqrt{\frac{DL}{u_1}} = \sqrt{\frac{D}{u_1}} L. \quad (263)$$

Дисперсия D в общем случае определяется молекулярной диффузией и гидродинамической дисперсией [19, 79]. Если основной вклад дает молекулярная диффузия, то учитывая $d \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, значение скорости $u_1 \approx 10^{-3} \text{ cm/s}$ (где для оценки бралось $K \approx 10^{-2} \text{ cm/s}$, $\nabla H \approx 10^{-2}$, $\varphi \approx 0,1$), для $L \approx 10^5 \text{ cm}$, получаем $\frac{\Delta X}{L} \sim \sqrt{\frac{d}{u_1 L}} \approx 10^{-4}$.

Данная величина сравнима с $\left(\frac{M}{L}\right)_{\min 1}$ из (259), но существенно превышает $\left(\frac{M}{L}\right)_{\min 2}$ из (261), так что в последнем случае требуется более точный расчет. Это же касается случая, когда главный вклад в дисперсию определяется гидродинамической дисперсией, так что $D \approx bu_1$, где b масштаб неоднородности среды. В этом случае для $b \approx 10 \text{ cm}$, и для тех же масштабов L имеем $\frac{\Delta X}{L} \sim \sqrt{\frac{b}{L}} \approx 10^{-2}$.

4.6 Ключевые результаты и заключение

В данной главе проанализированы факторы, определяющие эффективность барьера, установленного в геологическую среду, для очистки грунтовых вод в процессе естественной фильтрации грунтовых вод через барьер, действие которого основано на сорбции растворенного в воде загрязнения на поверхности частиц, составляющих барьер. Для случая однородного плоского барьера показано, что требование к величине проницаемости барьера, необходимое, чтобы исключить его обтекание загрязненными грунтовыми водами, приводит к ограничению удельной сорбционной поверхности вещества барьера и, следовательно, к ограничению на минимальную толщину барьера. Получены выражения, которые позволяют при заданных свойствах изначально загрязненной геологической среды и сорбционных свойствах вещества барьера подобрать оптимальные параметры барьера. При этом показано, что при использовании в барьере вещества с двупористой структурой, эффективность барьера может быть значительно повышена.

Обращается внимание, что на больших временах необходимо учитывать эффект перерастворения загрязнений в фильтрующиеся грунтовые воды и принимать соответствующие меры для исключения данного процесса. Возможные варианты – это возведение дополнительного непроницаемого барьера выше по течению, либо извлечение вещества барьера с адсорбированными в нем загрязнениями. Последнее может представлять особенный интерес, так как в ряде случаев возможна последующая глубокая очистка вещества барьера и его повторное использование. Приведена оценка времени, когда наступает необходимость учета данного процесса.

Заключение

Сформулируем основные результаты, полученные в диссертации.

1. Описаны режимы переноса примеси в статистически однородных двупористых средах для случая, когда источник примеси отделен от среды переноса случайно неоднородным барьером с очень низкой проницаемостью. Показано, что на временах меньших, чем диффузионное время преодоления примесью барьера, перенос в окружающей среде существенно подавлен, и описывается режимами аналогичными безбарьерному случаю, но с введением эффективного времени. При этом длительность реализации каждого из режимов существенно увеличивается. На временах, больших характерного диффузионного времени преодоления барьера, роль барьера сводится к модификации поведения примеси на асимптотически далеких расстояниях.
2. Построена модель очистки территории методом выщелачивания загрязнения за счет прокачки флюида через загрязненную область для случая, когда обрабатываемая среда имеет двупористую структуру. Показано, что на малых временах имеет место только частичная очистка среды. Начиная с некоторого времени очищаемую область можно разбить на две подобласти, одна из которых является полностью очищенной (с экспоненциальной степенью), а вторая – переходная, в которой происходит постепенное уменьшение степени загрязнения от первоначального уровня до очищенного состояния. Размер первой области растет линейно со временем, тогда как второй – по корневому от времени закону.
3. Продемонстрировано, что добавление в прокачиваемый флюид коллоидных частиц способных адсорбировать загрязнения приводит к значительному повышению эффективности процесса очистки: скорость роста очищенной области возрастает, а толщина переходной области уменьшается по сравнению со случаем отсутствия сорбирующих коллоидов.
4. При использовании Проницаемых Химически-Активных барьеров показано, что требование необходимого уровня проницаемости барьера приводит к ограничению его сорбционной емкости, и, как следствие, уменьшению эффективности его применения. Этого, однако, можно избежать, если в качестве материала барьера использовать вещество с двупористой структурой. Также при использовании

барьера необходимо учитывать, что на временах больше некоторого характерного времени необходимо прекратить контакт барьера грунтовыми водами, чтобы не допустить повторного загрязнения окружающей среды.

Благодарности

Выражаю благодарность моему научному руководителю Матвееву Леониду Владимировичу. Также хочу поблагодарить Петра Сергеевича Кондратенко и всех сотрудников Лаборатории теоретической физики ИБРАЭ РАН за плодотворные обсуждения работы, советы и поддержку, и Валентина Евграфовича Калантарова за помощь в решении организационных вопросов.

Литература

1. Л.А. Большов, П.С. Кондратенко, Л.В. Матвеев, «Неклассический перенос в сильно неоднородных и резко-контрастных средах», УФН (2019) т. 189, № 7, стр. 691-702;
2. O.A. Dvoretckaya and P.S. Kondratenko, «Transport phenomena in sharply contrasting media with a diffusion barrier», J. Phys. A: Math. Theor. 44 465001 (2011);
3. O.A. Dvoretckaya and P.S. Kondratenko, «Anomalous transport in fractal media with randomly Inhomogeneous diffusion barrier», Trans Porous Med 103 325 (2014);
4. L.V. Matveev, «Anomalous transport regimes in nonequilibrium model of statistically homogeneous fractured-porous medium», Physica A 406 119 (2014);
5. J. Nathanail, P. Bardos, P. Nathanail, «Contaminated land management: Ready reference», Land Quality Press & EPP Publications (2007);
6. Научно-методический труд МЧС России, «Основные направления совершенствования технологий защитных мероприятий и технической базы по преодолению последствий радиационных аварий на современном этапе» (2012);
7. Н.Н. Рахимова, «Восстановление почв, загрязненных радионуклидами методом фитомелиорации», Оренбургский государственный университет (2014);
8. M.A. Hashima, S. Mukhopadhyaya, J.N. Saha, B. Sengupta, «Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater», Journal of Environmental Management 92(10) 2355-88 (2011);
9. A.A.H. Faisal, A.H. Sulaymon, Q.M. Khaliefa, «A review of permeable reactive barrier as passive sustainable technology for groundwater remediation», Int. J. Environ. Sci. Tekhnol. 15:1123-1138 (2018);
10. Б.И. Шкловский, А. Л. Эфрос, «Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред», УФН 117 (3), 401-435 (1975);
11. M.B. Isichenko, «Percolation, statistical topography, and transport in random media», Rev. Mod. Phys. 64, 961 (1992);
12. A.M. Dykhne, I.L. Dranikov, P.S. Kondratenko, L.V. Matveev, «Anomalous diffusion in a self-similar random advection field», Phys. Rev. E 72, 061104 (2005);
13. A.M. Dykhne, I.L. Dranikov, P.S. Kondratenko, «Anomalous diffusion in regularly non-uniform media», Journal of Hydraulic Research 43, 2 (2005);
14. J.P. Bouchaud and A. Georges, «Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications», Phys. Reports 195 (4&5), 127-293 (1990);

15. P.S. Kondratenko and L.V. Matveev, *Journal of Physics: Conference Series* 1099 012020 (2018);
16. О.А. Дворецкая, П.С. Кондратенко «Аномальные режимы переноса примеси в фрактальных средах в присутствии диффузионного барьера» *ЖЭТФ* т. 143, в.4, стр. 799 (2013);
17. Л.В. Матвеев «Перенос примеси в трещиновато-пористой среде с сорбцией», *ЖЭТФ* т. 142, в. 5, стр. 943 (2012);
18. Н.Н. Gerke, and M.T. van Genuchten «A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media», *Water Resour. Res.* 29, 305-319 (1993);
19. В.Г. Румынин, «Геомиграционные модели в гидрогеологии», СПб.: Наука, 2011, 1160 с.
20. G.I. Barenblatt, Iu.P. Zheltov and I. N. Kochina, «Basic concepts in the theory of seepage of homogenous liquids in fissured rocks», *J. Appl. Math. Mekh.* 24:1225-1303 (1960);
21. J. Carrera, X. Sanchez-Vila, I. Benet, A. Medina, G. Galarza, and J. Guimera «On matrix diffusion formulations, solution methods and qualitative effects», *Hydrogeol. J.* 6 178-190 (1998)
22. M. Dentz and B. Berkowitz «Transport behavior of a passive solute in continuous time random walks and multirate mass transfer» *Water Resour. Res.* 39, № 5, 1111 (2003)
23. N.M. Goltz and P.V. Roberts, «Interpreting organic solute transport data from a field experiment using physical nonequilibrium models» *J. Contam. Hydrol.* 1, 77-93 (1986)
24. V. Cvetcovic, A general memory function for modeling mass transfer in groundwater transport, *Water Resour. Res.* 48 (2012) W04528
25. L. D. Donado, X. Sanchez-Vila, M. Dentz, J. Carrera and D. Bolster, Multicomponent reactive transport in multi-continuum media, *Water Resour. Res.*, 45 (2009), W11402
26. R. Haggerty, S.M. Gorelick, Multiple-rate mass transfer for modeling diffusion and surface reactions in media with pore-scale heterogeneity. *Water Resour. Res.* 31 (1995), 2383-2400
27. M. Willmann, J. Carrera, X. Sanchez-Vila, O. Silva and M. Dentz, Coupling of mass transfer and reactive transport for non-linear reactions in heterogeneous media, *Water Resour. Res.* 46 (2010), W07512
28. Ch. Dong, S. Sun and G. A. Taylor, Numerical modeling of contaminant transport in fractured porous media using mixed finite-element and finite volume method, *J. Porous Media* 14 (3) (2011), 219-242

29. P. Kekäläinen, M. Voutilainen, A. Poteri, P. Hölttä, A. Hautojärvi and J. Timonen, Solutions to and Validation of Matrix-Diffusion Models, *Transport Porous Media*, 87 (2011), 125-149, DOI:10.1007/s11242-010-9672-y
30. C. Masciopinto, and G. Passarella, Mass-transfer impact on solute mobility in porous media: a new mobile-immobile model, *J. Contam. Hydrol.* 215 (2018), 21-28
31. V.V. Nair and S.G. Thampi, Numerical modeling of contaminant transport in sets of parallel fractures with fracture skin, *J. Porous Media*, 15 (1) (2012), 95-100
32. N. Muscus, and R.W. Falta, Semi-analytical method for matrix diffusion in heterogeneous and fractured systems with parent-daughter reactions, *J. Contam. Hydrol.*, 218 (2018), 94-109
33. Lichtner P. Critique of dual continuum formulations of multicomponent reactive transport in fractured porous medium // In “Dynamics of Fluids in Fractured Rock”. 2000. V.122. Ed. by Faybishenko B., Witherspoon P.A., Benson S.M. P. 281–298
34. Nakshatrala K.B., Joodat S.H.S., Ballarini R. Modeling flow in porous media with double porosity/permeability: mathematical model, properties, and analytical solutions // *Journal of Applied Mechanics*. 2018. V. 85. № 8. 081009. doi:10.1115/1.4040116
35. Beneš M. and Krupička L. Weak solutions of coupled dual porosity flows in fractured rock mass and structured porous media // *Journal of Mathematical Analysis and Applications*. 2016. V. 433. №1. P. 543-565
36. Ranjbar E., Hassanzadeh H., Chen Z. One-dimensional matrix-fracture transfer in dual porosity systems with variable block size distribution // *Transport in porous media*. 2012. V. 95. №1. P. 185-212
37. M Dentz, P Gouze, J Carrera, Effective non-local reaction kinetics for transport in physically and chemically heterogeneous media, *Journal of Contaminant Hydrology*. 2011. V. 120-121, pp. 222-236
38. N. Muscus and R.W. Falta «Semi-analytical method for matrix diffusion in heterogeneous and fractured systems with parent-daughter reactions», *J. Contam. Hydrol.* 218 94 (2018);
39. E. Raikh and I.M. Ruzin «Mesoscopic Phenomena in Solids», Elsevier Science, Amsterdam, Holland. p. 315. (1991);
40. П.С. Кондратенко, К.В. Леонов «Перенос примеси во фрактальных средах в присутствии деградирующего диффузионного барьера» *ЖЭТФ* т. 152, в. 2, стр. 398 (2017);
41. П.С. Кондратенко, Л.В. Матвеев «Асимптотические режимы и структура «хвостов» концентрации в модели Дыхне» *ЖЭТФ* т. 131, в.3, стр. 494 (2007);

42. B.R. Magee, L.W. Lion, A.T. Lambley «Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media», *Environ. Sci. Technol.* 25, 232-331 (1991);
43. C.G. Enfield, G. Bengtsson «Macromolecular transport of hydrophobic contaminants in aqueous environments», *Ground Water* 26, 64-70 (1988);
44. Nyhan J.W., Drennon B.J., Abeele W.V. et al. Distribution of plutonium and americium beneath a 33-yr-old liquid waste disposal site // *J. of Environment Quality*. 1985. V. 14. № 4 P. 501–509
45. Penrose W.R., Polzer W.L., Essington E.H. et al. Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region // *Environmental Science and Technology*. 1990. V. 24. № 2. P. 228–234
46. McCarthy J.F., Sanford W.E., Stafford P.L. Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter // *Environmental Science and Technology*. 1991. V. 25. № 24. P. 3901–3906
47. Мальковский В.И., Пэк А.А. Влияние коллоидов на перенос радионуклидов подземными водами // *Геология рудных месторождений*. 2009. Т.51. №2. С.91–106
48. Ryan J.N., Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater // *Colloids and surfaces A*. 1996. V. 107. P. 1–56
49. Molnar I.L., Pensini E., Asad M.A. et al. Colloid transport in porous media: a review of classical mechanisms and emerging topics // *Transport in Porous Media*. 2019 v. 130, pp. 129-156
50. Мироненко В.А., Румынин В.Г. Проблемы гидрогеологии. М.: Изд-во Мос. горного ун-та, 1998, т.1
51. W.B. Mills, S. Liu, F.K. Fong «Literature review and model (COMET) for colloid/metal transport in porous media», *Ground Water* 29, 199-208 (1991);
52. A. Abdel-Salam, C.V. Chrysikopoulos «Analysis of a model for contaminant transport in fractured media in the presence of colloids», *J. Hydrol.* 165, 261-281 (1995);
53. P.A. Smith, C. Degueldre «Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media», *J. Contam. Hydrol.* 13, 143-166 (1993);
54. Malkovsky V.I., Petrov V.A., Dikov Yu.P. et al. Colloid-facilitated transport of Uranium by groundwater at the U-Mo ore field in eastern Transbaikalia // *Environmental Earth Sciences*. 2015. V.73. №10. P.6145–6152
55. Y. Corapcioglu, S. Jiang «Colloid facilitated groundwater contaminant transport», *Water Resources Res.* 29, 2215-2226 (1993);

56. В.И. Мальковский, «Осаждение неоднородного радиокolloида из подземных вод на вмещающих породах», Доклады Академии наук 436, №1, стр. 86-88 (2011);
57. В.И. Мальковский, С.В. Юдинцев, «Модель коллоидного переноса радионуклидов подземными водами», Доклады Академии наук 470, №1, стр. 87-90 (2016);
58. Malkovsky V. I., Pek A. A. Effect of elevated velocity of particles in groundwater flow and its role in colloid-facilitated transport of radionuclides in underground medium // *Transport in Porous Media*. 2009. V. 78. №2. P. 277–294
59. J.E. Saiers, G.M. Hornberger «The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns», *Water Resources Res.* 32, 33-41 (1996);
60. Л.В. Матвеев «Перенос примеси в модели двупористой регулярно-неоднородной среды при наличии коллоидов» *ЖЭТФ* 135, в. 6, стр. 1200 (2009);
61. L. A. Bolshov, P. S. Kondratenko, L. V. Matveev «Colloid-facilitated contaminant transport in fractal media», *Phys. Rev. E* 84 041140 (2011);
62. US EPA, «Evaluation of Groundwater Extraction Remedies». EPA Office of Emergency and Remedial Responses, Washington, DC. (1989);
63. M.M. Scherer, S. Richter, R.L. Valentine, P.J.J. Alvarez «Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean-up». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30, 363-411 (2000);
64. K.E. Roehl, T. Meggyes, F.G. Simon, D.I. Stewart «Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers», Volume 7, Elsevier Science, 244 p. (2005);
65. A. Hovsepyan, J.C.J. Bonzogo «Aluminium drinking water treatment residuals (Al-WTRs) as sorbent for mercury: Implications for soil remediation», *Journal of Hazardous Materials* 164 73-80 (2009);
66. A.A.H. Faisal, S.F.A. Al-Wakel, H.A. Assi, L.A. Naji, Mu. Naushad «Waterworks sludge-filter sand permeable reactive barrier for removal of toxic lead ions from contaminated groundwater», *Journal of Water Process Engineering* 33 101112 (2020);
67. A.H. Salaymon, A.A.H. Faisal, Q.M. Khaliefa «Cement kiln dust (CKD)-filter sand permeable reactive barrier for the removal of Cu(II) and Zn(II) from simulated acidic groundwater», *Journal of Hazardous Materials* 297 160-172 (2015);
68. K. De Pourcq, C. Ayora, M. Garcia-Gutierrez, T. Missana, J. Carrera «A clay permeable reactive barrier to remove Cs-137 from groundwater Column experiments», *Journal of Environmental Radioactivity* 149 36-42 (2015);
69. B. Indraratna, P.U. Pathirage, R.K. Rowe, L. Banasiak, «Coupled hydro-geochemical modelling of a permeable reactive barrier for treating acidic groundwater», *Computers and Geotechnics* 55 429-439 (2014);

70. Y. Yin, H.E. Allen «In-situ Chemical Treatment. Technology Evaluation Report», Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pub. No TE-99-01.Pittsburg, PA. (1999);
71. G.I. Barenblatt, V.M. Entov, V.M. Ryzhik «Theory of Fluid Flows Through Natural Rocks (Theory and application of transport in porous media)» Springer, 406 p. (1990);
72. A.R. Gavaskar «Design and construction techniques for permeable reactive barriers», Journal of Hazardous Materials 68 41-71 (1999);
73. R. Apak, E. Tutem, M. Hugul, J. Hizal «Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes)», Water Research 32, 430-440 (1998);
74. D. Chvedov, S. Ostap, T. Le «Surface properties of red mud particles from potentiometric titration», Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 182, 131-141 (2001);
75. P. Huttenloch, K.E. Roehl, K. Czurda «Sorption of nonpolar aromatic contaminants by chlorosilane surface modified natural minerals», Environmental Science & Technology 35, 4260-4264 (2001);
76. C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith «Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms», Journal of the Chemical Society P. 3973–3993 (1960);
77. R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran, R. Naidu «Permeable reactive barrier for groundwater remediation», Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14, 145-156. (2008);
78. S. Goldberg, I. Lebron, D.L Suarez, Z.R. Hinedi «Surface characterization of amorphous aluminum oxides», Soil. Sci. Soc. Am. J. 65:78-86 (2001);
79. M. Sahimi «Flow phenomena in rocks: From continuum models to fractals, percolation cellular automata, and simulated annealing», Rev. Mod. Phys. 65 1393-1534 (1993);
80. P.C. Carman «Permeability of saturated sands, soils and clays», J. Agric. Sci. 29 (02) 262-273 (1939);
81. J. Kozeny, Über kapillare Leitung des Wassers im Boden: (Aufstieg, Versickerung und Anwendung auf die Bewässerung), Holder-Pichler-Tepsky, Vienna (1927);
82. М.А. Лаврентьев, Б.В. Шабат «Методы теории функции комплексного переменного» Москва, «Наука» 736 с. (1973);
83. V.A. Kutsepalov, L.V. Matveev «Non-classical regimes of colloid-facilitated impurity transport in statistically homogeneous double porosity media», Chaos, Solitons and Fractals 81 480-486 (2015);
84. В.А. Куцепалов, Л.В. Матвеев «Коллоидно-усиленное выщелачивание примеси в

- статистически однородных двупористых средах», ЖЭТФ 153(6) стр. 1041-1050 (2018);
85. P.S. Kondratenko, V.A. Kutsepalov, L.V. Matveev «Effects of randomly inhomogeneous diffusion barrier on impurity transport in a double-porous medium», Eur. Phys. J. B 92: 210 (2019).
86. V.A. Kutsepalov, L.V. Matveev, Non-classical regimes of colloid-facilitated impurity transport in statistically homogeneous double porosity media, International Conference on Statistical Physics 7-11 July 2014, Rhodes-Greece, p. 104.