

ПЕРЕНОС ПРИМЕСИ В ТРЕЩИНОВАТО-ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С СОРБЦИЕЙ

*Л. В. Матвеев**

*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук
115191, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 14 марта 2012 г.

Развита нестационарная модель переноса в двухпористой (трещиновато-пористой) среде, способной сорбировать примесь. Показано, что в течение большого промежутка времени отсутствие равновесия между растворенной и адсорбированной фазами приводит к возникновению неклассических режимов переноса. Указаны значения параметров, при которых поведение системы не описывается общепринятой моделью равновесной сорбции даже на больших временах, когда равновесие между растворенной и адсорбированной компонентами можно считать установившимся.

1. ВВЕДЕНИЕ

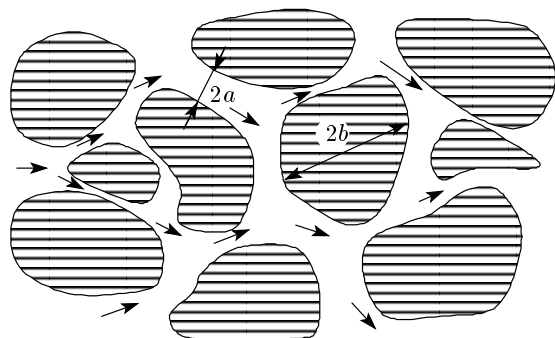
Как показывают многочисленные исследования миграции примеси в сильнонеоднородных средах, проведенные за последние десятилетия, в большинстве случаев перенос не описывается классическим режимом адвекции–диффузии [1–4]. Скорее, имеет место аномальный характер переноса, когда среднее смещение $\langle \mathbf{r} \rangle$ и дисперсия $\sigma(t)$ частиц зависят от времени как t^γ , где $\gamma < 1$ для $\langle \mathbf{r} \rangle$, и $\gamma \neq 1/2$ для $\sigma(t)$. В общем случае режим определяется геометрическими характеристиками сред (статистически однородные, регулярно неоднородные, фрактальные среды), а также физическими механизмами переноса (диффузия, адвекция). Одним из факторов, способных существенно повлиять на скорость и режим переноса, является возможность взаимодействия частиц примеси со средой [4]. Так, хорошо известно [5], что скорость переноса примеси в насыщенных влагой неоднородных (пористых либо трещиноватых) геологических средах в значительной степени определяется их способностью сорбировать эту примесь. В зависимости от того, происходит ли сорбция на поверхности каналов, по которым просачивается влага, или на подвижных коллоидах, скорость переноса может как уменьшаться, так и увеличиваться. Как правило, при моделировании переноса загрязнений в таких неоднородных средах используют модель равновесной сорбции, полагая, что концен-

трации растворенной и адсорбированной компонент однозначно связаны коэффициентом распределения k_D [5]. В случае, когда учитывается сорбция примеси только на стенках трещин, система уравнений сводится к уравнению для одной компоненты (концентрации в растворе), которое сохраняет свой вид адвекции–диффузии, но параметры, описывающие перенос (скорость адвекции \mathbf{u} и коэффициент дисперсии D), уменьшаются в R раз [5]: $\mathbf{u}_{eff} = \mathbf{u}/R$, $D_{eff} = D/R$. Параметр R носит название коэффициента задержки и, в свою очередь, определяется коэффициентом равновесного распределения k_D : $R = 1 + k_D$.

Для обоснования справедливости такого подхода необходимо, чтобы время установления равновесия было мало. Если мы имеем дело с однородной пористой средой, то переносимая в растворе примесь адсорбируется на поверхности каналов, по которым происходит просачивание влаги. В этом случае время установления равновесия есть характерное время диффузии примеси в растворе на масштабах порядка апертуры канала, $2a$. При $a \sim 1$ мкм и коэффициенте молекулярной диффузии примеси в растворе $d_m \approx 10^{-6}$ см²/с имеем $\tau \approx a^2/d_m \sim 10^{-2}$ с, что в практически важных случаях оправдывает применение равновесного приближения для однородной пористой среды.

Однако часто, как, например, для трещиновато-пористых сред, приближение однородной пористости является недостаточным. В этом случае опи-

*E-mail: matweev@ibrae.ac.ru



Схематическое изображение двухпористой среды

сание строится на базе двухпористой модели [6], в рамках которой среда представляется как совокупность двух подсистем: 1) хорошо проницаемых каналов (как правило, соответствующих сетке трещин) и 2) слабопроницаемых пористых блоков, заполняющих пространство между каналами (трещинами). Основным механизмом переноса примеси на большие расстояния здесь является адвекция по первой подсистеме, в то время как блоки играют роль ловушек, тормозящих перенос. Если вмещающая среда способна адсорбировать примесь, то процесс сорбции будет происходить не только на поверхности трещин, формирующих первую подсистему, но также на стенках мелких каналов, образующих слабопроницаемую пористость блоков. В этом случае характерное время установления равновесия будет $\tilde{\tau} \sim b^2/d$, где $2b$ — характерный размер блоков (см. рисунок), а \tilde{d} — эффективный коэффициент диффузии примеси в блоках, который существенно меньше коэффициента молекулярной диффузии в растворе, $\tilde{d} \ll d_m$. Последнее является следствием двух факторов: 1) сильной изогнутости каналов, по которым происходит диффузия примеси внутри блоков и 2) уменьшения \tilde{d} в R раз вследствие сорбции, поскольку для данной подсистемы равновесие между растворенной и сорбированной примесью устанавливается быстро и внутри блоков приближение равновесной модели справедливо.

Характерные размеры b блоков порядка расстояния между трещинами и могут меняться в широких пределах (для геологических сред, например, см. [7]). Если для оценки взять $b \sim 10$ см, $\tilde{d} \sim 10^{-8}$ см²/с, то для характерного времени получаем $\tilde{\tau} \sim 10^{10}$ с ≈ 300 лет. Для таких времен пользоваться равновесным приближением для описания миграции примеси нельзя.

Целью настоящей работы является построение модели неравновесных режимов переноса примеси в

статистически однородной двухпористой сорбирующей среде. В разд. 2 содержится постановка задачи и выписаны основные соотношения. Раздел 3 посвящен описанию режимов переноса. Основные выводы и сравнение со стандартной равновесной моделью приведены в Заключение.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Перенос примеси внутри насыщенных влагой трещин описывается классическим уравнением адвекции–диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{v}c - d_m \nabla c) = 0, \quad (1)$$

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

После стандартного усреднения уравнения (1) по пространству на масштабах, много больших характерного размера b блоков (рисунок), получаем (см., например, [8])

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

где

$$\bar{c} = \frac{1}{V} \int_V c d^3r,$$

V — объем усреднения ($V \gg b^3$), \mathbf{u} — средняя скорость адвекции, D — 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 , а вторая — флуктуирующим гидродинамическим переносом [8]. Согласно экспериментальным данным, приведенным в обзоре [9], $D \sim d_m$ при $\text{Pe} \leq 1$ и при $D \sim d_m \text{Pe}$ при $\text{Pe} \gg 1$, где число Пекле есть $\text{Pe} = bu/d_m$. Учитывая, что миграция примеси на большие расстояния определяется переносом по системе трещин, ниже примесь в трещинах с концентрацией \bar{c} мы называем активной примесью.

Решается задача с начальным условием

$$\bar{c}(\mathbf{r}, t = 0) = \bar{c}^{(0)}(\mathbf{r}). \quad (3)$$

В представлении Фурье–Лапласа уравнение (2) принимает вид

$$(p + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u} + Dk^2) \bar{c}_{p,\mathbf{k}} = -Q_{p,\mathbf{k}} + \bar{c}_{\mathbf{k}}^{(0)}, \quad (4)$$

где $\bar{c}_{\mathbf{k}}^0$ — фурье-образ начального распределения примеси $\bar{c}^{(0)}(\mathbf{r})$.

В силу линейности задачи связь между $Q_{p,\mathbf{k}}$ и $\bar{c}_{p,\mathbf{k}}$ также должна быть линейной. Кроме того, считаем, что поступление примеси в блоки происходит только из раствора в трещинах, т. е. блоки не обмениваются примесью непосредственно друг с другом. В итоге имеем

$$Q_{p,\mathbf{k}} = \Lambda(p)\bar{c}_{p,\mathbf{k}}, \quad (5)$$

где вид функции $\Lambda(p)$ будет определен ниже.

Из уравнения (4) и выражения (5) для концентрации активной примеси в представлении Фурье–Лапласа следует

$$\bar{c}_{p,\mathbf{k}} = \frac{\bar{c}_{\mathbf{k}}^{(0)}}{p + \Lambda(p) + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u} + Dk^2}. \quad (6)$$

С помощью обратного преобразования Фурье–Лапласа $\bar{c}_{p,\mathbf{k}}$ находим

$$\bar{c}(t, \mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G(t, \mathbf{r} - \mathbf{r}') \bar{c}^{(0)}(\mathbf{r}'), \quad (7)$$

где функция Грина $G(t, \mathbf{r})$ после интегрирования по волновому вектору определяется выражением

$$G(t, \mathbf{r}) = \frac{\exp(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}/2D)}{4\pi D r} \times \int_{l-i\infty}^{l+i\infty} \frac{dp}{2\pi i} \exp[-\Phi(p; t, r)], \quad \text{Re } l > 0, \quad (8)$$

$$\Phi(p; t, r) = \frac{ur}{2D} \sqrt{1 + t_u [p + \Lambda(p)]} - pt, \quad (9)$$

и введено характерное время

$$t_u = 4D/u^2. \quad (10)$$

Для определения функции $\Lambda(p)$ вычислим поток примеси на отдельный блок.

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

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_m \Delta n. \quad (11)$$

Усредняя уравнение (11) по пространству внутри блока (на масштабах, много больших размеров пор, но много меньших b) и учитывая, что для средней концентрации примеси в растворе \bar{n} применимо приближение равновесной сорбции, получаем уравнение

$$R \frac{\partial \bar{n}}{\partial t} = d \Delta \bar{n}, \quad (12)$$

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

В начальный момент времени примеси в блоках нет,

$$\bar{n}(r, t = 0) = 0. \quad (13)$$

Условие на границе блока (с учетом того, что \bar{c} есть концентрация активных частиц, усредненная на масштабах, много больших b) имеет вид

$$\bar{n}|_{\text{bound}} = A\bar{c}, \quad (14)$$

где

$$A = \varphi_b / \varphi_{fr}, \quad (15)$$

φ_b — величина пористости в блоках, а φ_{fr} — удельная доля объема, занимаемого трещинами.

Поток примеси из пространства внутри трещин на один блок определяется выражением

$$q = -d \oint_{S_b} \nabla \bar{n} dS, \quad (16)$$

где интегрирование проводится по поверхности блока S_b . Вводя объем V_b , приходящийся на один блок, для плотности стоков в уравнении (2) имеем

$$Q = q/V_b. \quad (17)$$

Найдем выражения для функции $\Lambda(p)$ в двух предельных случаях, больших и малых p . Для этого заметим, что режимы переноса примеси внутри блока существенно различаются на больших и малых временах. Именно, на временах $t \ll t_b$, где

$$t_b = \left(\frac{V_b}{S_b}\right)^2 \frac{1}{\bar{d}}, \quad (18)$$

$$\bar{d} = d/R, \quad (19)$$

примесь, ушедшая в блок, занимает лишь узкий слой вблизи поверхности блока. В этом случае задачу диффузии примеси в блок можно рассматривать как одномерную. Тогда в представлении Лапласа уравнение (12) принимает вид

$$\frac{p}{\bar{d}} \bar{n} = \frac{\partial^2 \bar{n}}{\partial x^2}, \quad (20)$$

где ось x направлена в глубь блока по нормали к границе с началом на его поверхности. Решение, убывающее при $x \rightarrow \infty$, с учетом граничного условия (14) имеет вид

$$\bar{n} = A\bar{c} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{\bar{d}}} x\right). \quad (21)$$

Подставляя это выражение в (16), а затем в (17), получаем

$$Q_{p,\mathbf{k}} \approx \sqrt{\frac{p}{t_a}} \bar{c}_{p,\mathbf{k}}, \quad (22)$$

где введено новое характерное время

$$t_a = \left(\frac{V_b}{S_b AR} \right)^2 \frac{1}{\tilde{d}}. \quad (23)$$

В итоге, замечая, что интервал $t \ll t_b$ соответствует значениям переменной Лапласа $p \gg t_b^{-1}$, с учетом (5) для функции $\Lambda(p)$ при $pt_b \gg 1$ имеем

$$\Lambda(p) \approx \sqrt{\frac{p}{t_a}}. \quad (24)$$

Перейдем к временам $t \gg t_b$. Удобно выделить в уравнении (12) малый параметр. Для этого введем пространственную координату к безразмерному виду, разделив ее на величину $\tilde{b} = V_b/S_b$, которая приблизительно равна характерному размеру блока: $\mathbf{r} \rightarrow \tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/\tilde{b}$. Уравнение (12) примет вид

$$\alpha \bar{n} = \tilde{\Delta} \bar{n}, \quad (25)$$

где $\alpha = pt_b \ll 1$, абсолютные значения новых координат меняются в интервале порядка единицы, а $\tilde{\Delta}$ — оператор Лапласа в безразмерных переменных. На рассматриваемых временах примесь в блоках распределена практически однородно, причем $\bar{n} \equiv A\bar{c}$ на границе блока и $\bar{n} < A\bar{c}$ внутри блока. Тогда мы можем представить \bar{n} в виде

$$\bar{n} = A\bar{c} [1 - f(\tilde{\mathbf{r}})], \quad (26)$$

где $f(\tilde{\mathbf{r}}) = 0$ на границе блока и $f(\tilde{\mathbf{r}}) > 0$ внутри блока. Поскольку в уравнении (25) имеется малый параметр, будем искать решение в виде ряда теории возмущений. С точностью до членов первого порядка малости имеем

$$f(\tilde{\mathbf{r}}) \approx \alpha f_1(\tilde{\mathbf{r}}),$$

где f_1 удовлетворяет следующим условиям: $\tilde{\Delta} f_1 = -1$ внутри блока и $f_1 = 0$ на его границе. Переходя в соотношении (16) от поверхностного интеграла к объемному, воспользовавшись уравнением (25) и выражением (17), получаем для плотности стоков следующее соотношение:

$$Q \approx \frac{\alpha Ad}{V_b b^2} \left\{ \int_{V_b} dV - \alpha \int_{V_b} f_1(\tilde{\mathbf{r}}) dV \right\} \bar{c}, \quad (27)$$

откуда с учетом (5) для $\Lambda(p)$ при $pt_b \ll 1$ получаем

$$\Lambda(p) \approx p \sqrt{\frac{t_b}{t_a}} (1 - Bpt_b), \quad (28)$$

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

Введенные времена (18) и (23) 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 примесями в трещинах и блоках. В настоящей работе мы полагаем

$$t_b \gg t_a. \quad (29)$$

Режим переноса определяется двумя важными величинами: средним смещением центра масс облака примеси $\langle \mathbf{r} \rangle$ и дисперсией примеси $\sigma(t)$:

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{N(t)} \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \bar{c}(t, \mathbf{r}), \quad (30)$$

$$\sigma^2(t) = \frac{1}{N(t)} \int d\mathbf{r} (\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)^2 \bar{c}(t, \mathbf{r}), \quad (31)$$

где $N(t) = \int d\mathbf{r} \bar{c}(t, \mathbf{r})$ — полное число активных частиц примеси в момент времени t .

Далее будем рассматривать перенос примеси на временах, когда $\sigma(t) \gg \sigma_0$, где $\sigma_0 = \sigma(t=0)$. В этом случае, согласно уравнению (7), для концентрации активных частиц справедливо следующее выражение:

$$\bar{c}(t, \mathbf{r}) = N_0 G(t, \mathbf{r}), \quad N_0 = \int \bar{c}^{(0)} d\mathbf{r}. \quad (32)$$

Полное число активных частиц примеси выражается через нулевую фурье-гармонику функции Грина:

$$N(t) = \int \frac{dp}{2\pi i} G_{p,\mathbf{k}|\mathbf{k}=0} e^{pt}. \quad (33)$$

Выражения (8), (9) во многом аналогичны выражениям, полученным в задачах о миграции примеси в гребешковых структурах [10] и в резкоконтрастных средах в рамках модели Дыхне [11]. Поэтому в дальнейшем анализе будем следовать методу, развитому в указанных работах.

3. РЕЖИМЫ ПЕРЕНОСА И АСИМПТОТИКИ КОНЦЕНТРАЦИИ

Поведение функции Грина и структура асимптотики концентрации зависят от соотношения между характерными временами t_u , t_a и t_b . Проанализируем поведение для различных случаев.

Как обычно, считаем, что в основном облаке главный вклад в интеграл (8) определяется значениями переменной Лапласа, удовлетворяющими соотношению $pt \sim 1$, а в асимптотиках концентрации — $pt > 1$.

3.1. $t_u \ll t_a$

3.1.1. $t \ll t_u$. В этом интервале мы можем перейти к пределу $u \rightarrow 0, t_a \rightarrow \infty$. Поэтому здесь функция Грина принимает вид, соответствующий известному выражению классической диффузии:

$$G(\mathbf{r}, t) \approx \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}\right). \quad (34)$$

3.1.2. $t_u \ll t \ll t_b$. В основном облаке имеем $t_b^{-1} \ll p \ll t_u^{-1}$, и при интегрировании выражения (8) можем использовать следующее разложение функции $\Phi(p; t, r)$:

$$\Phi(p; t, r) = \frac{ru}{2D} + \frac{r}{u} \left(\sqrt{\frac{p}{t_a}} - \frac{t_u}{4} p^2 \right) - pt', \quad (35)$$

где $t' = t - r/u$.

Как следует из дальнейших вычислений, поведение функции Грина существенно различается на временах, меньших и больших характерного времени $t_* = (t_u t_a^2)^{1/3}$.

3.1.2a. $t_u \ll t \ll t_*$. Во-первых, рассмотрим поведение концентрации в основном облаке примеси. Предположим, что в данном интервале времени слагаемым, пропорциональным \sqrt{p} , в формуле (35) можно пренебречь. Тогда вычисление интеграла (8) приводит к следующему выражению:

$$G(\mathbf{r}, t) \approx \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{u}t)^2}{4Dt}\right). \quad (36)$$

При вычислении интеграла, вблизи пика концентрации, $\mathbf{r} = \mathbf{u}t$, характерные значения p , дающие основной вклад при интегрировании выражения (8), имеют вид $p \sim (t_u t)^{-1/2}$. Откуда следует оценка слагаемого в выражении (35), пропорционального \sqrt{p} :

$$\frac{r}{u} \sqrt{\frac{p}{t_a}} \sim \left(\frac{r}{ut_*}\right)^{3/4}. \quad (37)$$

Поскольку в области основного облака пространственная переменная удовлетворяет неравенству $r \leq ut$, из (37) следует оценка

$$\frac{r}{u} \sqrt{\frac{p}{t_a}} \leq \left(\frac{r}{ut_*}\right)^{3/4} \ll 1,$$

которая подтверждает сделанное выше предположение.

Таким образом, перенос основной массы примеси, описываемый выражением (36), происходит в режиме трехмерной классической адвекции-диффузии. Среднее смещение частиц и дисперсия равны соответственно $\langle \mathbf{r} \rangle = \mathbf{u}t$ и $\sigma = \sqrt{4Dt}$.

Выражение (36) справедливо там, где экспонента не слишком мала по сравнению с единицей. В далеких крыльях функции $G(t, \mathbf{r})$ (в асимптотиках) при интегрировании в формуле следует воспользоваться методом перевала. В соответствии с уравнением $\partial\Phi(p; \mathbf{r}, t)/\partial p|_{p=p_0} = 0$ находим перевальную точку $p_0 \approx -2t'/t_u t$. Поскольку величина p_0 вещественна и имеет знак, противоположный знаку t' , поведение в крыльях различно перед и за пиком основного облака. В далеком переднем крыле ($t' < 0$) остается справедливым выражение (36). Позади пика $t' > 0$ и, следовательно, $p_0 < 0$, поэтому при смещении контура интегрирования к перевальной точке влево последний «цепляется» за точку ветвления $p = 0$, обусловленную слагаемым в (35), пропорциональным \sqrt{p} . В итоге возникает добавочный вклад δG , определяемый интегралами вдоль берегов разреза. После подстановки (35) в (8) и разложения подынтегрального выражения до первого порядка по \sqrt{p} находим

$$\delta G = \frac{1}{(4\pi Dt')^{3/2}} \left(\frac{t_u}{t_a}\right)^{1/2} \times \exp\left[-\frac{ru}{2D}(1 - \cos\varphi)\right], \quad (38)$$

где

$$\cos\varphi = \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{u}}{ru}.$$

По мере уменьшения r , концентрация, определяемая δG , убывая по степенному закону, существенно превышает вклад от $G(t, \mathbf{r})$ (формула (36)) и фактически диктует поведение концентрации в области, где выполняется условие $t' > \sqrt{t_u t \ln(t_*/t)}$.

Таким образом, на временах $t_u \ll t \ll t_*$ перенос происходит в режиме, практически совпадающем с классической адвекцией-диффузией с почти симметричным гауссовым профилем, модифицированным позади фронта степенным шлейфом.

3.1.2б. $t_* \ll t \ll t_b$. В этом интервале в области основного облака примеси главным в разложении (35) становится член, пропорциональный \sqrt{p} , так что справедлива аппроксимация

$$\Phi(p; t, \mathbf{r}) \approx \frac{ru}{2D} + \frac{r}{u} \sqrt{\frac{p}{t_a}} - pt'. \quad (39)$$

С учетом (39) из выражения (8) при $t' > 0$ находим

$$G \approx \frac{1}{(2\pi)^{3/2} Dt' \sqrt{D_u t'}} \times \exp\left[-\frac{ru}{2D}(1 - \cos\varphi) - \frac{r^2}{4D_u t'}\right], \quad (40)$$

где

$$D_u = u^2 t_a. \quad (41)$$

Выражение (40) справедливо во всем временном интервале $t_* \ll t \ll t_b$. Однако режим переноса существенно различается в двух диапазонах времени, $t_* \ll t \ll t_a$ и $t_a \ll t \ll t_b$.

На временах $t_* \ll t \ll t_a$ среднее смещение облака частиц есть $\langle \mathbf{r} \rangle \approx \mathbf{u}t$, в то время как расплывание облака определяется выражением $\sigma(t) \sim ut(t/t_a)^{1/4}$. Поскольку $\langle r \rangle \gg \sigma(t)$, мы можем заменить r^2 в показателе экспоненты на $u^2 t^2$. В итоге выражение для функции Грина примет вид

$$G \approx \frac{1}{(2\pi)^{3/2} D t' \sqrt{D_u t'}} \times \exp \left[-\frac{ru}{2D} (1 - \cos \varphi) - \frac{r^2}{4t_a t'} \right]. \quad (42)$$

Таким образом, в данном диапазоне времени режим переноса будет являться адвекция с резко анизотропным профилем концентрации. Позади максимума концентрации профиль характеризуется степенным убыванием, тогда как на переднем фронте концентрация убывает сначала резко экспоненциально, а затем по Гауссу.

На временах $t_a \ll t \ll t_b$ средняя величина смещения частиц примеси и их дисперсия одного порядка, $\langle r \rangle \sim \sigma(t) \sim \sqrt{D_u t}$. Поэтому в области основного облака и в области первой ступени хвоста концентрации можно заменить t' на t в (40). В итоге имеем

$$G \approx \frac{1}{(2\pi)^{3/2} D t \sqrt{D_u t}} \times \exp \left[-\frac{ru}{2D} (1 - \cos \varphi) - \frac{t^2}{4D_u t} \right]. \quad (43)$$

Существенно, что на временах $t \gg t_a$ полное число активных частиц убывает со временем:

$$N(t) \approx N_0 \sqrt{\frac{t_a}{\pi t}}. \quad (44)$$

Режим переноса, аналогичный описываемому формулами (43), (44), был впервые найден для одномерного случая в работе [12] и получил название квазидиффузии. Заметим, что зависимости $\langle r \rangle \sim \sigma \sim t^{1/2}$ при квазидиффузионном режиме аналогичны зависимостям при классической диффузии, однако полное число частиц в данном случае не сохраняется.

Для вычисления концентрации на асимптотически больших расстояниях (в хвосте) используем метод перевала. В области, определяемой условием $t' \gg t(t_u/2t_a)^{1/3}$, перевальная точка, дающая наиболее медленное убывание концентрации, определяется выражением $p_0 = r^2/4D_u t'^2$. Вклад от этой точки сводится к выражению (40).

Для значений $|t'| \ll t(t_u/2t_a)^{1/3}$ выражение для перевальной точки имеет вид $p_0 \approx (t_u^2 t_a)^{-1/3}$, что дает для области вблизи $r \approx ut$ следующую оценку для функции Грина: $G \propto \exp(-3t/4t_*)$.

При $r \gg ut$ перевальная точка приобретает вид $p_0 \approx r^2/4D t^2$, что приводит к классической диффузионной форме профиля концентрации (34).

3.1.3. $t \gg t_b$. На этих временах для основного облака и первой ступени хвоста концентрации главный вклад дают значения переменной Лапласа $p \ll t_b^{-1}$. Воспользовавшись разложением $\Lambda(p)$ (28), для Φ получаем

$$\Phi(p; t, r) \approx \frac{ru}{2D} - p\tilde{t}' - \frac{r\tilde{D}_u}{\tilde{u}^3} p^2, \quad (45)$$

где введены обозначения $\tilde{u} = u\sqrt{t_a/t_b}$, $\tilde{D}_u = BD_u$ и $\tilde{t}' = t - r/\tilde{u}$.

Подставляя (45) в (8), для области максимальной концентрации ($\mathbf{r} \sim \tilde{\mathbf{u}}t$) получаем

$$G \approx \frac{1}{(4\pi)^{3/2} D \tilde{D}_u^{1/2} t^{3/2}} \times \exp \left[-\frac{ru}{2D} (1 - \cos \varphi) - \frac{(r - \tilde{u}t)^2}{4\tilde{D}_u t} \right]. \quad (46)$$

Данный режим очень близок к режиму классической адвекции-диффузии с модифицированными скоростью адвекции и диффузионным коэффициентом. Будем называть этот режим медленной адвекцией-I. Среднее смещение примеси в этом случае $\langle r \rangle = \tilde{u}t$ и дисперсия $\sigma = \sqrt{2\tilde{D}_u t}$, откуда следует $\langle r \rangle \ll \sigma$.

Отметим, что полное число частиц в этом режиме не зависит от времени и определяется формулой

$$N(t) \approx N_0 \sqrt{t_a/t_b}. \quad (47)$$

Оценим скорость расплывания облака примеси в поперечном направлении. В случаях 3.1.1 и 3.1.2а дисперсия примеси в поперечном направлении (обозначим ее как $\sigma_\perp = \sqrt{\langle r_\perp^2 \rangle}$) следует непосредственно из формул (34) и (36) и имеет вид $\sigma_\perp \sim \sqrt{Dt}$. В случае 3.1.2б на временах $t_* \ll t \ll t_a$ при условии, что продольное смещение $r_\parallel \approx ut$, из первого слагаемого в показателе экспоненты в выражении (42) следует, что убывание концентрации в поперечном направлении пропорционально $\exp(-r_\perp^2/4Dt)$. Таким образом, здесь, как и в предыдущих случаях, реализуется классическая диффузия. В случае

3.1.2б на временах $t_a \ll t \ll t_b$ среднее продольное смещение $\langle r_{\parallel} \rangle \sim \sqrt{D_u t}$ и, соответственно, показатели экспоненты в (43) зависят от поперечной координаты как $-r_{\perp}^2/4D\sqrt{t_b t}$, т.е. реализуется субдиффузия. В случае 3.1.3 из (46) в области пика концентрации, $r_{\parallel} \approx \tilde{u}t$, следует, что убывание концентрации в поперечном направлении пропорционально $\exp(-r_{\perp}^2/4\tilde{D}t)$, где

$$\tilde{D} = D\sqrt{t_a/t_b}, \quad (48)$$

и, следовательно, также реализуется режим классической диффузии. Подчеркнем, что в данном случае, в силу условия $t_u \ll t_a$, продольная дисперсия $\sigma_{\parallel} \approx \sqrt{4\tilde{D}_u t}$ много больше дисперсии примеси в поперечном направлении, $\sigma_{\perp} \approx \sqrt{4\tilde{D}t}$.

3.2. $t_a \ll t_u^2/t_a \ll t_b$

При вычислении функции Грина на временах $t \ll t_u^2/t_a$ можно пользоваться следующим приближением для функции Φ :

$$\Phi(p; t, r) \approx \frac{r}{\sqrt{D}} \sqrt{p + \sqrt{\frac{p}{t_a}}} - pt. \quad (49)$$

3.2.1. $t \ll t_a$. Этот случай полностью аналогичен случаю 3.1.1.

3.2.2. $t_a \ll t \ll t_u^2/t_a$. В этом диапазоне мы можем пренебречь слагаемым порядка p под корнем в (49). Подставляя выражение для Φ в (8), получаем

$$G(t, \mathbf{r}) \approx \frac{1}{4\pi D t r} F(\xi), \quad \xi = \frac{r}{\sqrt{D\sqrt{t_a t}}}, \quad (50)$$

$$F(\xi) \approx \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \exp(s - \xi s^{1/4}) \frac{ds}{2\pi i}, \quad (51)$$

$$s = pt, \quad \text{Re } a > 0.$$

Это выражение соответствует субдиффузионному режиму, который ранее был исследован в работах [13–15]. При этом режиме дисперсия частиц есть $\sigma \sim \sqrt{D\sqrt{t_a t}}$. Используя (51), нетрудно получить выражение для первой ступени асимптотики концентрации:

$$G(t, \mathbf{r}) \approx \frac{1}{\sqrt{24\pi^3} D t r} \left(\frac{\xi}{4}\right)^{1/3} \times \exp\left(-3\left(\frac{\xi}{4}\right)^{4/3}\right). \quad (52)$$

Вторая ступень асимптотики соответствует классическому диффузионному выражению (34). На границе между первой и второй ступенями асимптотики (где $\xi \sim 4(t/3t_a)^{3/4}$) порядок функции Грина определяется выражением

$$G(t, \mathbf{r}) \sim (4\pi D t)^{-1/3} \exp(-t/t_a). \quad (53)$$

3.2.3. $t_u^2/t_a \ll t \ll t_b$. В этом временном интервале реализуется режим квазидиффузии (выражение (43)) в основном облаке и в первой ступени асимптотики (хвоста). Вторая ступень определяется выражением (52), а третья описывается классической диффузией (выражение (34)).

3.2.4. $t \gg t_b$. Вывод для основного облака и первой ступени хвоста проводится аналогично случаю 3.1.3 и приводит к выражению, описывающему медленную адвекцию-I (см. (46)). На этих временах хвост состоит из четырех ступеней, описываемых соответственно формулами (46), (43), (52), (34).

В поперечном направлении в случае 3.2.1 перенос происходит в режиме классической диффузии с коэффициентом D , в случаях 3.2.2 и 3.2.3 — в режиме субдиффузии, а в случае 3.2.4 — в режиме классической диффузии с коэффициентом \tilde{D} .

3.3. $t_u^2/t_a \gg t_b$

3.3.1. $t \ll t_a$. Этот случай совпадает со случаем 3.1.1, так что перенос определяется классической диффузией.

3.3.2. $t_a \ll t \ll t_b$. В этом случае реализуется режим субдиффузии (см. случай 3.2.2).

3.3.3. $t_b \ll t \ll t_u\sqrt{t_b/t_a}$. Здесь можно воспользоваться приближением (28), а также устремить u к нулю в области основного облака примеси и первой ступени хвоста. В результате с учетом (29) получаем

$$G(t, \mathbf{r}) \approx \frac{3}{(4\pi\tilde{D}t)^{3/2}} \sqrt{\frac{t_a}{t_b}} \exp\left(-\frac{r^2}{4\tilde{D}t}\right). \quad (54)$$

Данный режим соответствует медленной классической диффузии.

3.3.4. $t \gg t_u\sqrt{t_b/t_a}$. Формально этот случай совпадает со случаем 3.1.3. Так что функция Грина (46) описывает поведение концентрации в основном облаке и в первой ступени хвоста. Однако в данном случае коэффициент диффузии \tilde{D}_u должен быть заменен на \tilde{D} , введенный формулой (48). Будем называть этот режим медленной адвекцией-II.

В поперечном направлении в случае 3.3.1 перенос происходит в режиме классической диффузии с

коэффициентом D , в случае 3.3.2 — в режиме субдиффузии, а в случаях 3.3.3 и 3.3.4 — в режиме классической диффузии с коэффициентом \tilde{D} .

Анализ поведения концентрации на асимптотически больших расстояниях показывает, что хвосты имеют многоступенчатую структуру и справедлива следующая закономерность: по мере увеличения расстояния от источника реализуются режимы переноса основного облака примеси в более ранние интервалы времени. Такая закономерность в структуре хвостов была установлена ранее в работах [14, 16].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развита модель и описаны режимы переноса примеси в двухпористой (трещиновато-пористой) сорбирующей среде. Показано, что в большом диапазоне времени отсутствует равновесие между подвижной и адсорбированной фракциями примеси, так что процесс переноса описывается режимами, качественно отличающимися от классического режима адвекции–диффузии, имеющего место в общепринятой модели равновесной сорбции.

Совокупность и последовательность режимов переноса определяется соотношением между тремя характерными временами, t_a , t_b и t_u . Выделены три случая: $t_u \ll t_a$, $t_a \ll t_u^2/t_a \ll t_b$, $t_u^2 \gg t_a t_b$. В первом случае ($t_u \ll t_a$, средняя скорость течения велика), реализуется последовательность пяти режимов: классической диффузии, классической адвекции–диффузии, адвекции со степенным шлейфом, квазидиффузии и медленной адвекции-I. При $t_a \ll t_u^2/t_a \ll t_b$ последовательность режимов следующая: классическая диффузия, субдиффузия, квазидиффузия и медленная адвекция-I. В случае малой средней скорости адвекции, $t_u^2 \gg t_a t_b$, реализуются классическая диффузия, субдиффузия, медленная классическая диффузия и медленная адвекция-II.

Важным результатом настоящей модели является то, что на больших временах, когда имеет место равновесие между растворенной и адсорбированной фазами, поведение системы может отличаться от результатов общепринятой равновесной модели. В последней перенос примеси описывается режимом адвекции–диффузии с уменьшенными в R раз скоростью адвекции и коэффициентом дисперсии: $\mathbf{u}_{eff} = \mathbf{u}/R$, $D_{eff} = D/R$. Совпадение результатов двух моделей имеет место только при достаточно медленной средней скорости течения, когда выполняется соотношение $t_u^2 \gg t_a t_b$. В этом случае $R \approx \sqrt{t_b/t_a} \gg 1$. В обратном пределе, когда $t_u^2 \ll t_a t_b$, средняя скорость движения максимума концентрации по-прежнему задается выражением

$\mathbf{u}_{eff} = \mathbf{u}/R$, однако расплывание облака примеси определяется взаимодействием примеси с ловушками, так что эффективный коэффициент дисперсии есть $\tilde{D}_u \approx u^2 t_a$. Учитывая условие $t_u^2 \ll t_a t_b$, получаем $\tilde{D}_u \gg D_{eff} \approx D/R$, т. е. расплывание облака примеси происходит гораздо быстрее, чем в соответствии с общепринятой равновесной моделью.

Распределение концентрации на расстояниях, много больших размеров облака примеси, описывается многоступенчатыми хвостами. С увеличением расстояния характер убывания в хвостах диктуется все более ранними по времени режимами.

Автор приносит благодарность П. С. Кондратенко за поддержку и плодотворные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Havlin and D. Ben-Avraham, *Adv. Phys.* **36**, 695 (1987).
2. J.-P. Bouchaud and A. Georges, *Phys Rep.* **195**, 127 (1990).
3. М. В. Исиченко, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 961 (1992).
4. M. Dentz, T. L. Borgne, A. Englert et al., *J. Contam. Hydrol.* **120–121**, 1 (2011).
5. В. Г. Румынин, *Геомиграционные модели в гидрогеологии*, Наука, Санкт-Петербург (2011).
6. Н. Н. Gerke and M. Th. van Genuchten, *Water Resour. Res.* **29**, 305 (1993).
7. E. Bonnet, O. Bour, N. E. Odling et al., *Rev. Geophys.* **39**, 347 (2001).
8. M. Sahimi, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1393 (1993).
9. J. J. Freid and M. A. Combarous, *Adv. Hydrosci.* **7**, 169 (1971).
10. О. А. Dvoretzskaya and P. S. Kondratenko, *Phys. Rev. E* **79**, 041128 (2009).
11. О. А. Дворецкая, П. С. Кондратенко, Л. В. Матвеев, *ЖЭТФ* **137**, 67 (2010).
12. К. В. Чукбар, *ЖЭТФ* **109**, 1335 (1996).
13. В. Е. Архинчеев, Е. М. Баскин, *ЖЭТФ* **100**, 292 (1991).
14. А. М. Дыхне, П. С. Кондратенко, Л. В. Матвеев, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 464 (2004).
15. К. В. Чукбар, А. С. Романов, П. В. Попов, В. Ю. Забурдаев, *ЖЭТФ* **133**, 1140 (2008).
16. П. С. Кондратенко, Л. В. Матвеев, *ЖЭТФ* **131**, 494 (2007).