

DOI: [10.7242/1999-6691/2021.14.4.38](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2021.14.4.38)

УДК 532.546; 53.096

ПОВЫШЕННОЕ НАСЫЩЕНИЕ ЖИДКОСТИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ АТМОСФЕРНЫМИ ГАЗАМИ ЗА СЧЕТ КОЛЕБАНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ

Д.С. Голдобин¹, А.В. Долматова^{1,2}¹*Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Российская Федерация*²*Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, Москва, Российская Федерация*

Работа посвящена изучению неизотермического диффузионного переноса слабо растворимого вещества в пористой среде, насыщенной жидкостью, при контакте с большим объемом этого вещества. Температура поверхности полупространства пористой среды периодически изменяется во времени, что приводит к появлению волны температуры, распространяющейся вглубь пористой среды. Поскольку растворимость экспоненциально зависит от температуры, в среде формируется бегущая волна растворимости, затухающая по мере удаления от поверхности. В такой системе зоны насыщенного раствора и нерастворенной фазы сосуществуют с зонами недонасыщенного раствора. Наблюдаемый эффект рассмотрен для случая годовых колебаний температуры поверхности водонасыщенного грунта, находящегося в контакте с атмосферой. Описано явление формирования приповерхностного пузырькового горизонта вследствие колебаний температуры для одно- и двухкомпонентного растворимого вещества. У двухкомпонентного растворимого вещества растворимость зависит от состава нерастворенной фазы, что потребовало построения соответствующей математической модели растворения многокомпонентных смесей. Разработана аналитическая теория явления формирования пузырькового горизонта. В аналитической теории и численном расчете учтено также, что коэффициент молекулярной диффузии является функцией температуры. При прохождении температурных волн нелинейное взаимодействие этой зависимости с температурной зависимостью растворимости создает дополнительные ненулевые вклады в осредненный по времени поток массы. Установлено, что для многокомпонентных растворов в системе возникает диффузионный пограничный слой, образование которого невозможно в однокомпонентных растворах. Осуществлено аналитическое описание диффузионного слоя и найдены эффективные граничные условия для задачи диффузионного транспорта за пределами этого слоя. Аналитические результаты хорошо согласуются с данными численного расчета.

Ключевые слова: диффузионный перенос, пористые среды, растворимость атмосферных газов

ENHANCED SATURATION OF LIQUID-SATURATED POROUS MEDIUM WITH ATMOSPHERE GASES DUE TO SURFACE TEMPERATURE OSCILLATIONS

D.S. Goldobin¹ and A.V. Dolmatova^{1,2}¹*Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation*²*Institute for Information Transmission Problems of RAS, Moscow, Russian Federation*

We study the non-isothermal diffusion transport of a poorly soluble substance in a porous liquid-saturated medium being in contact with the reservoir of this substance. The surface temperature of a half-space porous medium oscillates in time, which creates a decaying temperature wave propagating deep into sediments. Since the solubility exponentially strongly depends on temperature, a decaying running solubility wave forms in the porous medium. In such a system, the zones of saturated solution and non-dissolved phase coexist with the zones of undersaturated solution. The effect is considered for the case of annual oscillation of the surface temperature of water-saturated ground being in contact with atmosphere. We reveal the phenomenon of formation of a near-surface bubbly horizon due to the temperature oscillation for one- and two-component solutes. In the case of a two-component solute, the solubility depends on the composition of the nondissolved phase, which necessitates the construction of a corresponding mathematical model of dissolution of multicomponent mixtures. We develop an analytical theory of the phenomenon of formation of the bubbly horizon. In both analytical theory and numerical simulations, the temperature dependence of the molecular diffusion coefficient is taken into account. In the presence of a propagating temperature wave, the nonlinear interaction between this dependence and the temperature dependence of the solubility creates an additional nonzero contribution to the mean-over-period mass flux. For multicomponent solutions, we report the formation of a diffusive boundary layer, which is not possible for single-component solutions. We construct an analytical theory for this boundary layer and derive effective boundary conditions for the problem of the diffusive transport beyond this layer. Theoretical results are in fair agreement with the results of numerical simulation.

Key words: diffusion transport, porous media, solubility of atmosphere gases

1. Введение

Процесс диффузионного переноса в пузырьковых средах [1–6] и средах с конденсированной нерастворенной фазой [3, 7–9] вызывает особый интерес, поскольку обнаруживает уникальные свойства как в изотермических, так и в неизотермических условиях. В таких системах нерастворенная фаза делает локальную концентрацию растворенного вещества равной растворимости. Концентрация растворенного вещества больше не является свободной переменной, а становится функцией температуры и давления. Одновременно с этим ненулевая дивергенция потока растворенного вещества, обусловленного градиентом растворимости, не изменяет концентрацию захваченного растворенного вещества, но перераспределяет массу нерастворенной фазы. Таким образом, при определении динамики систем с нерастворенной фазой

в игру вступают новые явления и механизмы, которые никогда не возникают в недонасыщенных растворах. Особенно сильно они выражены в системах, в которых нерастворенная фаза является иммобилизованной (например, заключена в пористую среду) при условии, что растворимость мала [4]. Для иммобилизованной нерастворенной фазы массоперенос осуществляется только через раствор и, когда растворимость мала, масса, накопленная в нерастворенной фазе, может быть на несколько порядков больше, чем растворенная масса.

В работе [5] показано влияние колебаний температуры поверхности, создающих волну растворимости, на диффузионный перенос в пористой среде, где нерастворенная фаза присутствует повсюду. Там же приведены примеры физических систем, для которых актуален описываемый эффект. Системы, в которых зоны с нерастворенной фазой могут сосуществовать с зонами ненасыщенного раствора, способны на более богатую и сложную динамику. Пористая среда, насыщенная жидкостью, контактирующая с большим объемом слаборастворимого вещества (например, с атмосферой), является ярким примером подобной системы. В данной работе рассматривается влияние колебаний температуры поверхности на диффузионный перенос в полупространстве пористой среды, контактирующем с большим объемом слаборастворимого вещества.

С математической точки зрения контакт с атмосферой учитывается через граничное условие, согласно которому на границе контакта концентрация растворенного вещества равна растворимости в любой момент времени. В данной работе будет показано, что температурная волна приводит к образованию приповерхностного пузырькового горизонта и «перенасыщению» среды атмосферным газом по сравнению со средней за период растворимостью. В частности, чистая молярная доля (нерастворенная фаза+раствор) молекул газа в порах рядом с поверхностью равна максимальной растворимости за период.

Описываемое явление имеет значение для систем с разным происхождением колебаний температуры поверхности, в том числе для технологических систем (фильтров, пористых тел ядерных и химических реакторов и других). Однако для определенности сосредоточимся на случае, для которого характерен градиент гидростатического давления, так как именно в таком состоянии пребывают геологические системы, в которых на глубине 10 метров давление удваивается, что приводит к значительному изменению растворимости.

Эффект усиленного наполнения водонасыщенного грунта атмосферными газами создает более благоприятные условия для местной флоры и фауны и влияет на условия протекания многих геохимических процессов. Так, из залежей гидрата метана в донных отложениях водоемов под воздействием температурных волн происходит выделение газа метана, что представляет интерес в связи с естественными Ледниковыми циклами [10] и потенциальным глобальным изменением климата [11].

2. Диффузия в насыщенных многокомпонентных растворах

2.1. Физическая и математическая модели

Рассматриваемую проблему удобно описывать в терминах молярной концентрации растворенного вещества, которая представляет собой количество растворенного вещества на 1 моль растворителя. Для однокомпонентного идеального газа в термодинамическом равновесии молярная концентрация $X_s^{(0)}$ в контакте с газовой фазой (растворимость) определяется согласно закону Генри [12]:

$$P = K_H X_s^{(0)}, \quad (1)$$

где P — это давление, а K_H — константа Генри. Согласно теории масштабной частицы [13],

$$K_H = \frac{P_0}{X_s^{(0)}(T_0, P_0)} \frac{T}{T_0} \exp \left[q \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (2)$$

Здесь: T — температура; T_0 и P_0 — некоторые базовые значения, их выбор обуславливается исключительно удобством вычислений; $X_s^{(0)}(T_0, P_0)$ — растворимость при выбранных базовых температуре и давлении; q — параметр, $q \equiv -G_i/k_B$, где G_i — энергия взаимодействия молекулы растворенного вещества с окружающими молекулами растворителя, а k_B — постоянная Больцмана (для некоторых типичных газов значения q приведены далее в таблице). Теория масштабной частицы позволяет найти q и $X_s^{(0)}(T_0, P_0)$ из первых принципов, в то время как уравнение (2) является более общим. С эмпирически определенными q и $X_s^{(0)}(T_0, P_0)$ уравнение (2) применимо для умеренных

колебаний температуры и давления, при которых газ можно считать идеальным (обычно при давлении до нескольких десятков атмосфер).

В многокомпонентных газах каждый из компонентов раствора создает парциальное давление P_j в газовой фазе в соответствии с уравнением

$$P_j = K_{H,j}(T)X_{s,j}, \quad (3)$$

где $K_{H,j}$ — постоянная Генри для j -го компонента, а $X_{s,j}$ — концентрация j -го компонента в растворе. Если молярная доля j -го компонента в газовой фазе составляет Y_j , то его парциальное давление равно

$$P_j = PY_j,$$

и давление $P = \sum_j P_j$, то есть $\sum_j Y_j = 1$.

При нормальных условиях растворимость типичных газов (см. Табл.) настолько мала, что при образовании растворенными молекулами пузырьков газа объемная доля этих пузырьков в жидкости внутри пор будет пренебрежимо мала. Следовательно, удобно количественно оценивать состав жидкости в порах с помощью $X_{s,j}$, $X_{b,j}$ и $X_{\Sigma,j} = X_{s,j} + X_{b,j}$, где $X_{s,j}$ — количество молекул вещества j в растворе, деленное на общее количество молекул в жидкой и газовой фазах, $X_{b,j}$ — количество молекул вещества j в газовой фазе (пузырьках), деленное на общее количество молекул, а $X_{\Sigma,j}$ — суммарная молярная доля вещества j в жидкости внутри поры. Поскольку объемная доля газовой фазы в порах мала, $X_{s,j}$ почти равна молярной концентрации растворенного вещества, поэтому в дальнейшем будем пренебрегать количественным расхождением между $X_{s,j}$ и соответствующей молярной концентрацией.

Таблица. Физико-химические свойства растворов типичных газов в воде

| Компонент | Азот | Кислород | Метан | Углекислый газ |
|--|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | N ₂ | O ₂ | CH ₄ | CO ₂ |
| Параметр | | | | |
| $q = -G_i/k_B$, К | 781 | 831 | 1138 | 1850 |
| $X^{(0)} \times 10^5$ (при 20°C и 1 атм) | 1,20 | 2,41 | 2,60 | 68,7 |
| $R_d \times 10^{10}$, м | 1,48 | 1,29 | 1,91 | 1,57 |
| $\nu \times 10^5$, Па·с | 9,79 | 16,3 | 28,3 | 4,68 |

Примечание: Уравнения (1), (2) со значениями q и $X^{(0)}(T_0, P_0)$, указанными в таблице, соответствуют экспериментальным данным из [14–16].

2.1.1. Растворимость двухкомпонентного газа

Рассмотрим двухкомпонентный газ. Такая задача особенно актуальна для моделирования атмосферы Земли, где азот и кислород составляют 99% всего молярного состава. Если известен состав жидкости в порах ($X_{\Sigma,1}$ и $X_{\Sigma,2}$), то можно оценить, будет ли образовываться газовая фаза, а также рассчитать состав раствора и газовой фазы. Для образования газовой фазы максимальные концентрации растворенных веществ $\max(X_{s,j}) = X_{\Sigma,j}$ должны быть достаточными для создания давления пара $\max(P_1 + P_2)$, превышающего давление P . Согласно уравнению (3), условие возникновения газовой фазы имеет следующий вид:

$$K_{H,1}X_{\Sigma,1} + K_{H,2}X_{\Sigma,2} > P. \quad (4)$$

После того, как газовая фаза образовалась, ее равновесный состав определяется по формуле (3)

$$K_{H,j}X_{s,j} = PY_j \quad (5)$$

и выражениями

$$X_{s,j} + X_{b,j} = X_{\Sigma,j}, \quad (6)$$

$$X_{b,1}/X_{b,2} = Y_1/Y_2, \tag{7}$$

$$Y_1 + Y_2 = 1. \tag{8}$$

При $j = 1, 2$ система (5)–(8) дает шесть уравнений для шести неизвестных $X_{s,j}$, $X_{b,j}$, Y_j и имеет единственное решение

$$X_{s,1} = \frac{2X_{\Sigma,1}X_{s,1}^{(0)}}{X_{\Sigma,1} + X_{\Sigma,2} + X_{s,1}^{(0)} - X_{s,2}^{(0)} + \sqrt{(X_{\Sigma,1} - X_{\Sigma,2} - X_{s,1}^{(0)} + X_{s,2}^{(0)})^2 + 4X_{\Sigma,1}X_{\Sigma,2}}}, \tag{9}$$

$$X_{s,2} = X_{s,2}^{(0)} \left(1 - X_{s,1}/X_{s,1}^{(0)}\right), \tag{10}$$

где $X_{s,j}^{(0)} \equiv P/K_{H,j}$ — растворимость однокомпонентного газа. Решение (9), (10) имеет физический смысл, когда выполняется условие (4): при этом условии уравнения (9), (10) позволяют вычислить локальное состояние равновесия для заданных $X_{\Sigma,1}$ и $X_{\Sigma,2}$.

2.1.2. Поля температуры и давления

Геологические образования обычно гораздо более однородны в горизонтальных направлениях, чем в вертикальном. Поэтому ограничимся одномерным случаем, полагая пористую среду и формирующиеся структуры однородными в горизонтальных направлениях. Считаем, что ось z направлена вниз, а ее начало находится на поверхности среды.

Проанализируем распространение температурной волны в пористой среде. Будем рассматривать гармонические колебания температуры поверхности вида $T_0 + \Theta_0 \cos \omega t$, где T_0 — средняя температура, Θ_0 — амплитуда колебаний, ω — циклическая частота колебаний температуры. Так, например, годовые колебания температуры поверхности лишь незначительно отклоняются от гармонического приближения (см. например, [20]). Из уравнения теплопроводности $\partial T/\partial t = \chi \Delta T$ при условии отсутствия теплового потока глубоко под поверхностью (на бесконечности) и заданной температуре поверхности следует:

$$T(z, t) = T_0 + \Theta_0 e^{-kz} \cos(\omega t - kz), \quad k = \sqrt{\omega/(2\chi)}, \tag{11}$$

где χ — коэффициент теплопроводности, а z — расстояние от поверхности пористой среды. Поле давления является гидростатическим:

$$P = P_0 + \rho g z, \tag{12}$$

при этом P_0 — атмосферное давление, ρ — плотность жидкости, а g — ускорение свободного падения.

2.1.3. Уравнения диффузионного переноса

Поскольку нерастворенная фаза не может перемещаться в порах среды, масса передается исключительно за счет молекулярной диффузии и описывается уравнениями:

$$\frac{\partial X_{\Sigma,j}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_j \frac{\partial}{\partial z} X_{s,j} \right), \tag{13}$$

в которых D_j — эффективный коэффициент молекулярной диффузии вещества j . По сравнению с коэффициентами молекулярной диффузии в объеме чистой жидкости ($D_{mol,j}$), на эффективные коэффициенты влияют геометрия сетки пор (извилистость поровых каналов) и адсорбция диффузионных агентов на матрице пор. На интересующих в данной работе временных масштабах адсорбция не приводит к аномальной диффузии, она изменяет только эффективную скорость нормальной диффузии [21]. Хотя важность эффекта термодиффузии на геологических временных масштабах показана для газов [4] и гидратов метана [8, 9], при исследовании диффузионного транспорта в рассматриваемой системе им можно пренебречь [5]. Концентрации растворенных веществ $X_{s,j}$ определяются уравнениями (9), (10),

если выполняется условие (4), то есть при образовании газовой фазы. В противном случае она равняется суммарной молярной доле $X_{s,j}$, и тогда $X_{b,j} = 0$.

Уравнение (13) является точным при условии, что макроскопическая пористость пространственно однородна, а нерастворенная фаза занимает незначительную часть объема пор, что справедливо для пористых сред.

Итак, на верхней границе среды имеет место контакт с атмосферой. Это означает, что $Y_j = Y_{j0}$, где Y_{j0} — молярная доля компонента j в атмосфере, и, следовательно,

$$X_{s,j}(z=0,t) = \frac{Y_{j0}P_0}{K_{H,j}(T(z=0,t))}. \quad (14)$$

Глубоко под поверхностью предполагаем отсутствие как потока, так и нерастворенной фазы:

$$\left. \frac{\partial X_{s,j}}{\partial z} \right|_{z=+\infty} = 0, \quad (15)$$

$$X_{b,j}(z=+\infty) = 0.$$

Заметим, что при $z \rightarrow +\infty$ требуются два граничных условия. Однако, из-за специфики решаемой задачи при $z=0$, достаточно одного граничного условия, а именно (14). Действительно, поскольку $X_{s,j}(z=0)$ не может быть меньше растворимости, значение $X_{b,j}$ в точке $z=0$ не влияет на эволюцию распределения растворенной фазы, условие для него избыточно.

В общем случае все материальные характеристики жидкости и растворов являются функциями температуры и давления. Однако возможные относительные изменения абсолютной температуры достаточно малы. Следовательно, можно пренебречь колебаниями значений тех параметров, которые связаны с температурой полиномиально, и рассматривать нестационарность только тех параметров, которые зависят от температуры экспоненциально, то есть зависят от постоянной Генри (2) и коэффициента молекулярной диффузии D_j . Единственный параметр, чувствительный к давлению, — это растворимость газа (см. уравнение (3)).

Воспользуемся следующей зависимостью молекулярной диффузии от температуры [22]:

$$D_{mol,j}(T) = \frac{k_B T}{2\pi\mu R_{d,j}} \frac{\mu + \nu_j}{2\mu + 3\nu_j}, \quad (16)$$

где μ — динамическая вязкость растворителя, $R_{d,j}$ — эффективный радиус молекул растворенного вещества j с коэффициентом трения скольжения β_j , $\nu_j = R_{d,j}\beta_j/3$ (уравнение (16) с приведенными в таблице значениями эффективного радиуса R_d и параметра ν молекул растворенного вещества соответствует экспериментальным данным из [17–19]). Зависимость динамической вязкости от температуры может быть описана модифицированной формулой Френкеля [23]:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp \frac{a}{T + \tau}. \quad (17)$$

Для воды имеем $\mu_0 = 2,42 \cdot 10^{-5}$ Па·с, $a = W/k_B = 570$ К (здесь W — энергия активации) и $\tau = -140$ К. При определении эффективного коэффициента диффузии D_j полагаем, что его относительное изменение связано с температурой так же, как и у $D_{mol,j}$. Значения параметров для водных растворов типичных газов приведены в таблице.

2.2. Численное моделирование

Численное моделирование осуществлялось следующим образом. Пространственная координата дискретизировалась так, чтобы на область максимального проникновения нерастворенной фазы L приходилось не менее 200 узлов. Тесты показали, что колебания полей концентрации компонентов раствора слабо проникают за пределы этой области, и в качестве условия на бесконечности достаточно задавать условие отсутствия диффузионного потока на двойной глубине L . На текущем шаге по времени

для поля температуры (11) вычислялись поля констант Генри (2) для каждого из компонентов смеси. На поверхности ($z=0$) поля $X_{s,1}$ и $X_{s,2}$ задавались равными полям растворимости соответствующего компонента в текущий момент времени согласно (3). В остальных узлах (в каждом) для текущих полей $X_{\Sigma,1}$ и $X_{\Sigma,2}$ проверялось присутствие нерастворенной фазы (4). При ее отсутствии имели место равенства $X_{s,1} = X_{\Sigma,1}$ и $X_{s,2} = X_{\Sigma,2}$, при наличии — концентрации раствора $X_{s,1}$ и $X_{s,2}$ вычислялись по формулам (9) и (10). По получившимся в расчетной области полям $X_{s,1}$ и $X_{s,2}$ с помощью конечно-разностной версии уравнения (13) вычислялись поля $X_{\Sigma,1}$ и $X_{\Sigma,2}$ для следующего временного шага.

Для иллюстрации механизмов нестационарного поведения системы приведем, в первую очередь, результаты численного моделирования однокомпонентной атмосферы, состоящей исключительно из азота. Удалось обнаружить, что при любом начальном состоянии после завершения переходного процесса пористая среда переходит в единый устойчивый периодический во времени режим, представленный на рисунке 1.

Линейный рост растворимости с глубиной, обусловленный градиентом гидростатического давления, модулируется температурной волной (11). Осциллирующий профиль растворимости (1), (2) для температурной волны (11) и давления (12) также можно видеть на рисунке 1.

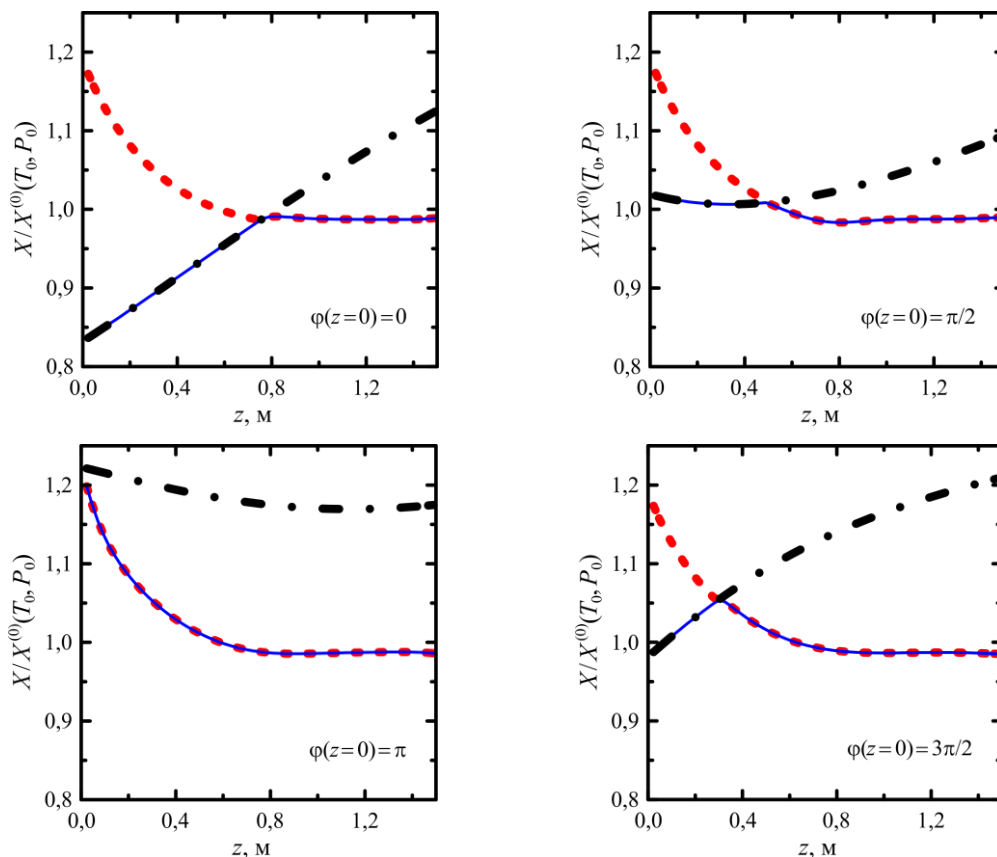


Рис. 1. Профили осциллирующей растворимости однокомпонентного газа (азота) $X^{(0)}$, формирующиеся при прохождении годовой волны температуры в затопленной почве при $T_0 = 300$ К, $\Theta_0 = 15$ К в различные моменты времени (штрихпунктирные линии): лето $\varphi(z=0)=0$, осень $\varphi(z=0)=\pi/2$, зима $\varphi(z=0)=\pi$, весна $\varphi(z=0)=3\pi/2$; сплошная линия – молярная концентрация раствора X_s ; пунктирная линия – суммарная молярная доля азота в порах X_Σ

Колебания профиля растворимости приводят к образованию почти постоянного во времени профиля молярной доли $X_\Sigma(z)$. Молярная доля вещества в пузырьковой фазе $X_b(z)$ равна разности профилей $X_\Sigma(z)$ и $X_s(z)$. Профиль молярной доли $X_\Sigma(z)$ почти достигает максимальной растворимости (зимой — при минимальной температуре) рядом с поверхностью ($z=0$); здесь пузырьковая фракция существует почти весь год, за исключением короткого — самого холодного — периода. Кроме того, $X_\Sigma(z)$, вместе с сужением временного интервала, монотонно уменьшается от глубины, когда присутствует пузырьковая фаза, до глубины, на которой пузырьковая фаза никогда не появляется. Еще ниже $X_\Sigma(z) = X_s(z)$ почти однородна и лишь незначительно изменяется в течение года. Неравномерность профиля $X_\Sigma(z)$ в этой зоне

быстро падает с глубиной. Асимптотическое значение X_∞ близко к среднегодовой растворимости газа на поверхности.

Профиль молярной доли почти постоянен в течение года, поскольку молекулярная диффузия D на 3 порядка меньше, чем коэффициент температуропроводности χ , а это означает, что диффузионное перераспределение массы является на фоне быстрых колебаний температуры (и следовательно, растворимости) медленным процессом. Это четко выраженное разделение временных масштабов дает возможность разработать аналитическую теорию процесса, позволяющую лучше описать механизмы образования пузырькового горизонта. Результаты численного моделирования также становятся более понятными в контексте этой теории.

В случае двухкомпонентной атмосферы картина несколько усложняется в силу того, что растворимость компонентов зависит от температуры по-разному и по-другому реагирует на температурную волну, а сами вещества диффундируют с различной скоростью. Одно из главных проявлений этого усложнения — формирование диффузионного пограничного слоя в тонком приповерхностном слое пористой среды, которое можно видеть на рисунке 2. За пределами этого пограничного слоя поведение двухкомпонентной среды подобно поведению однокомпонентной с некоторыми эффективными параметрами. Диффузионный пограничный слой при этом вводит для этой эффективной однокомпонентной среды неочевидные граничные условия, которые будут приведены ниже. При численном моделировании, результаты которого представлены на рисунке 2, учитывались более высокая, по сравнению с водой, температуропроводность водонасыщенной пористой среды и уменьшение эффективной диффузии за счет сложной геометрии поровых каналов и закупорки части из них: полагалось $D_{eff,j}/\chi_{eff} = 0,01D_{mol,j}/\chi$.

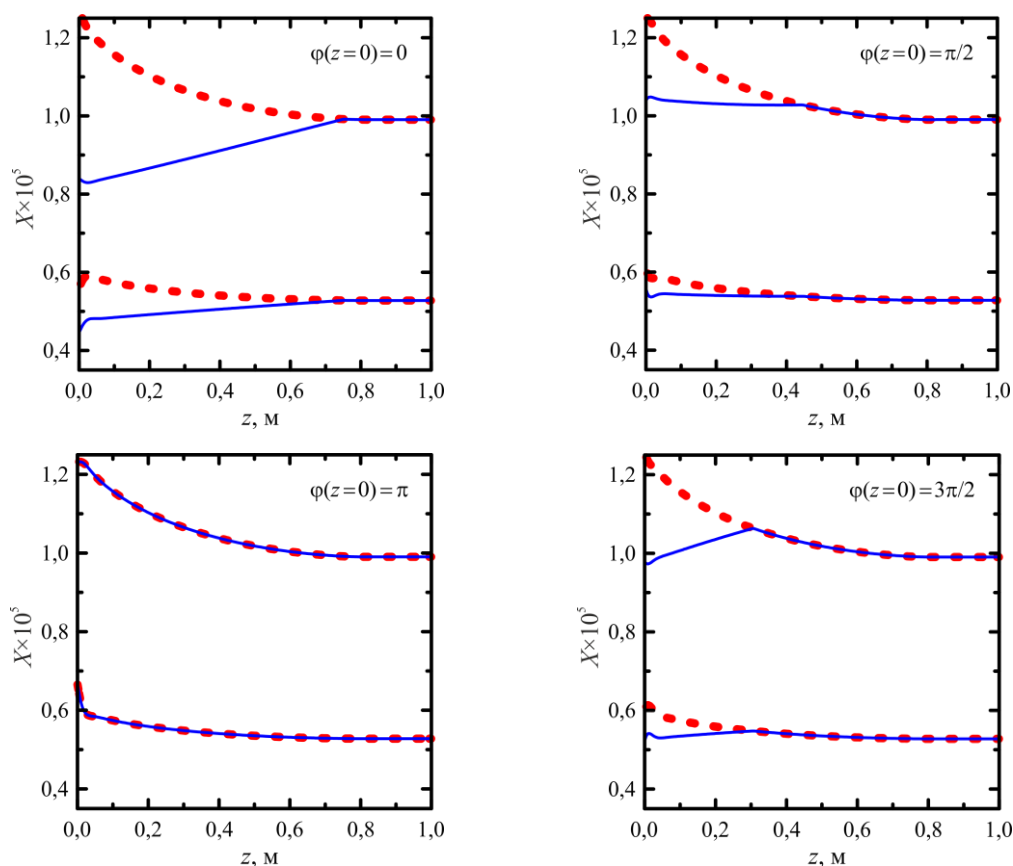


Рис. 2. Профили молярной концентрации двухкомпонентного газа (смеси азота и кислорода) $X_{s,1}$ и $X_{s,2}$ (сплошные линии, верхняя – преобладающий компонент – азот, нижняя – кислород) при $T_0 = 300$ К, $\Theta_0 = 15$ К в различные моменты времени: лето $\varphi(z=0)=0$, осень $\varphi(z=0)=\pi/2$, зима $\varphi(z=0)=\pi$, весна $\varphi(z=0)=3\pi/2$; пунктирные линии – суммарная молярная доля азота $X_{s,1}$ и кислорода $X_{s,2}$ в порах

3. Аналитическая теория

Для построения аналитической теории будем считать колебания температуры небольшими. Удобнее начать с основных физических уравнений и использовать малость некоторых величин в процессе вывода, чем брать за основу уравнения (9), (10) и упрощать их для случая малых колебаний.

Рассмотрим двухкомпонентные пузырьки газа в жидкости при градиенте гидростатического давления и неизотермических условиях. Локально равновесное парциальное давление P_j в газовой фазе, находящейся в контакте с раствором вещества j , при его молярной концентрации $X_{s,j}$ составляет:

$$P_j = K_{H,j}(T)X_{s,j}, \quad (18)$$

где $K_{H,j}$ — постоянная Генри для вещества j . При колеблющейся температуре $T = T_0 + \Theta_0 \cos \omega t$ на границе раздела донных отложений и атмосферы поле температуры внутри отложений равно:

$$T(z,t) = T_0 + \Theta(z,t) = T_0 + \Theta_0 e^{-kz} \cos(\omega t - kz) = T_0 + \Theta_0 e^{-kz} \cos \varphi, \quad (19)$$

где $\varphi = \omega t - kz$ — фаза колебаний температуры, $k = \sqrt{\omega/(2\chi)}$, z — глубина ниже границы раздела отложений и атмосферы, χ — коэффициент температуропроводности. Следовательно, локально равновесные концентрации растворенных веществ $X_{s,j}$ в присутствии пузырьков двухкомпонентного газа подчиняются уравнению:

$$K_{H,1}X_{s,1} + K_{H,2}X_{s,2} = P_0(1+bz), \quad (20)$$

где P_0 — атмосферное давление, $b = \rho_l g/P_0$, ρ_l — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения. Будем использовать обозначение

$$K_j = \frac{K_{H,j}}{P_0}$$

и линеаризуем зависимость констант Генри от температуры:

$$K_j = K_{j0} \left(1 + a_j \Theta + O\left((a_j \Theta)^2 \right) \right), \quad (21)$$

где $O\left((a_j \Theta)^2 \right)$ — символ сравнения асимптотического поведения функций, $K_{j0} = K_j(T_0)$, $a_j = \frac{1}{K_j} \left(\frac{\partial K_j}{\partial T} \right)_{T_0}$.

Соотношение количества молекул в газовой фазе есть $X_{b,1}/X_{b,2} = P_1/P_2$, тогда, в соответствии с уравнением (18), имеем:

$$\frac{X_{\Sigma,1} - X_{s,1}}{X_{\Sigma,2} - X_{s,2}} = \frac{K_1 X_{s,1}}{K_2 X_{s,2}}.$$

Когда относительные изменения растворимости невелики, в левой части последнего равенства находится отношение малых величин, а в правой части — отношение не малых величин, значения которых незначительно возмущены изменением K_j и давления. Следовательно, можно приблизительно полагать постоянство этого отношения, что означает постоянство состава газовой фазы, как это и наблюдалось в численном моделировании:

$$\frac{X_{\Sigma,1} - X_{s,1}}{X_{\Sigma,2} - X_{s,2}} \approx \frac{Y_{10}}{Y_{20}}, \quad (22)$$

где $Y_{j0} = K_{j0} X_{s,j0}$ — молярная доля компонента j в атмосфере. Заметим, что

$$Y_{10} + Y_{20} = 1.$$

Рассмотрим отклонение массового распределения газа в жидкости в порах от состояния бестемпературных колебаний:

$$X_{\Sigma,j}|_{\Theta_0=0} = X_{s,j}|_{\Theta_0=0} = X_{s,j0} = \frac{Y_{j0}}{K_{j0}}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} X_{\Sigma,j} &= X_{s,j0} + X_{\Sigma,j}^{\sim}, \\ X_{s,j} &= X_{s,j0} + X_{s,j}^{\sim}. \end{aligned}$$

В терминах отклонений $X_{\Sigma,j}^{\sim}$ и $X_{s,j}^{\sim}$ уравнение (20) в ведущем порядке имеет вид:

$$K_{10}X_{\Sigma,1}^{\sim} + K_{20}X_{\Sigma,2}^{\sim} = bz - \Theta \sum_j a_j Y_{j0}, \quad (23)$$

а уравнение (22) дает

$$Y_{20}X_{\Sigma,1}^{\sim} - Y_{10}X_{\Sigma,2}^{\sim} = Y_{20}X_{\Sigma,1}^{\sim} - Y_{10}X_{\Sigma,2}^{\sim}. \quad (24)$$

Уравнения (23), (24) образуют самосогласованную систему уравнений для $X_{\Sigma,j}^{\sim}$ как функций Θ и $X_{\Sigma,j}^{\sim}$. Заметим, что уравнения (23), (24) справедливы для области отложений, где $X_{\Sigma,j}$ достаточна для образования газовой фазы, то есть, в соответствии с уравнением (23), $\Theta > \Theta(\varphi_*)$. Величина $X_{\Sigma,j}$ определяется по формуле:

$$K_{10}X_{\Sigma,1}^{\sim} + K_{20}X_{\Sigma,2}^{\sim} = bz - \Theta(\varphi_*) \sum_j a_j Y_{j0}. \quad (25)$$

При $\Theta < \Theta(\varphi_*)$ все гостевые молекулы газа растворены, и $X_{s,j}^{\sim} = X_{\Sigma,j}^{\sim}$.

Транспорт гостевых молекул осуществляется через жидкую фазу за счет молекулярной диффузии раствора. Из-за малости отношения коэффициентов молекулярной диффузии и температуропроводности у жидкостей профили концентрации $X_{\Sigma,j}$ практически являются «замороженными» на временном масштабе одного периода колебаний температуры. Следовательно, достаточно рассчитать средний за период молекулярный диффузионный поток.

В области пористой среды, где на некотором отрезке периода колебаний появляются пузырьки, имеем:

$$\langle J_j \rangle = \frac{1}{t_p} \int_{t_1}^{t_2} \left(-D_j \frac{\partial X_{s,j}^{\sim}}{\partial z} \right) dt + \frac{1}{t_p} \int_{t_2}^{t_1+t_p} \left(-D_j \frac{\partial X_{\Sigma,j}^{\sim}}{\partial z} \right) dt. \quad (26)$$

Здесь: $t_p = 2\pi/\omega$ — период колебаний; $t_1 < t_2$ — моменты времени, между которыми локальная температура является достаточно высокой; $\Theta > \Theta(\varphi_*)$ и не все количество молекул гостевого газа может быть растворено, а поток раствора управляется градиентом концентрации растворенного вещества $dX_{s,j}^{\sim}/dz$, описываемым системой уравнений (23), (24). Для остальной части периода справедливо равенство: $X_{s,j}^{\sim} = X_{\Sigma,j}^{\sim}$, и поток растворенного вещества управляется градиентом концентрации гостевых молекул. Уравнение (26) можно переписать в терминах фазы колебаний температуры $\varphi = \omega t - kz$:

$$\langle J_j \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\varphi_*}^{\varphi_*} \left(-D_j \frac{\partial X_{s,j}^{\sim}}{\partial z} \right) d\varphi + \frac{1}{2\pi} \int_{\varphi_*}^{\varphi_*+2\pi} \left(-D_j \frac{\partial X_{\Sigma,j}^{\sim}}{\partial z} \right) d\varphi. \quad (27)$$

4. Диффузионный пограничный слой

При рассмотрении однокомпонентного газа предположение о «замороженных» профилях $X_{\Sigma,j}$ является точным [6], поскольку профиль растворимости строго определяется температурой и давлением, и диффузионный перенос по градиенту растворимости является медленным. Вблизи поверхности не образуется диффузионный пограничный слой. Случай двухкомпонентного газа оказывается

существенно другим, потому что изменение состава газа влияет на растворимость, а профили концентрации растворенных веществ зависят не только от полей температуры и давления. Действительно, на рисунке 2 хорошо виден диффузионный пограничный слой с коротковолновыми колебаниями у поверхности, которые никогда не наблюдаются в однокомпонентном газе. Этот пограничный слой необходимо обязательно учитывать, так как внутри него профили $X_{\Sigma,j}$ фактически «не замораживаются», хотя за его пределами их можно считать «замороженными». Диффузионный пограничный слой может влиять на эффективные граничные условия полей концентрации в зонах «замороженных» профилей.

Поскольку диффузионный пограничный слой локализован у поверхности на несравнимо меньшем масштабе, чем масштаб температурной волны, можно предположить пространственную однородность температурного поля: $\Theta(z, t) = \Theta_0 \cos \omega t$, и пренебречь градиентом гидростатического давления.

Диффузионный перенос осуществляется через раствор, при этом коэффициенты диффузии являются пространственно однородными (для однородного поля температуры):

$$\frac{\partial}{\partial t} X_{\Sigma,j}^{\sim} = D_j(\Theta) \frac{\partial^2}{\partial z^2} X_{s,j}^{\sim}. \quad (28)$$

Численное моделирование показывает, что в диффузионном пограничном слое с пространственно однородным полем растворимости, осциллирующим во времени, растворенное вещество недонасыщено (пузырьковая фаза исчезает) только в течение короткой части колебательного цикла, и эта часть стремится к нулю тогда, когда стремится к нулю отношение D_j/χ . Следовательно, можно приблизительно предположить, что пузырьковая фаза присутствует всегда, а поля концентрации растворенных веществ $X_{s,j}^{\sim}$ подчиняются уравнениям (23) и (24).

В отсутствие градиента гидростатического давления уравнение (23) имеет вид

$$K_{10} X_{s,1}^{\sim} + K_{20} X_{s,2}^{\sim} = -a_{12} \Theta, \quad (29)$$

где

$$a_{12} = Y_{10} a_1 + Y_{20} a_2. \quad (30)$$

Из уравнений (29) и (24) следует, что

$$K_{12} X_{s,1}^{\sim} = -Y_{10} a_{12} \Theta + K_{20} (Y_{20} X_{\Sigma,1}^{\sim} - Y_{10} X_{\Sigma,2}^{\sim}), \quad (31)$$

$$K_{12} X_{s,2}^{\sim} = -Y_{20} a_{12} \Theta - K_{10} (Y_{20} X_{\Sigma,1}^{\sim} - Y_{10} X_{\Sigma,2}^{\sim}), \quad (32)$$

где

$$K_{12} = Y_{10} K_{10} + Y_{20} K_{20}. \quad (33)$$

Подставляя (32) и (33) в выражение (28), для $j = 1, 2$ получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} X_{\Sigma,1}^{\sim} &= \frac{D_1 K_{20}}{K_{12}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} (Y_{20} X_{\Sigma,1}^{\sim} - Y_{10} X_{\Sigma,2}^{\sim}), \\ \frac{\partial}{\partial t} X_{\Sigma,2}^{\sim} &= -\frac{D_2 K_{10}}{K_{12}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} (Y_{20} X_{\Sigma,1}^{\sim} - Y_{10} X_{\Sigma,2}^{\sim}). \end{aligned}$$

Из последней системы уравнений следует, что поле

$$X_{\Sigma,b,l}^{\sim}(z) \equiv D_2 K_{10} X_{\Sigma,1}^{\sim} + D_1 K_{20} X_{\Sigma,2}^{\sim} \quad (34)$$

остаётся постоянным во времени и

$$\frac{\partial}{\partial t} X_{\Sigma,res}^{\sim} = D_{12} \frac{\partial^2}{\partial z^2} X_{\Sigma,res}^{\sim}, \quad (35)$$

где

$$X_{\Sigma,res}^{\sim} \equiv Y_{20} X_{\Sigma,1}^{\sim} - Y_{10} X_{\Sigma,2}^{\sim}, \quad (36)$$

$$D_{12} \equiv \frac{D_2 K_{10} Y_{10} + D_1 K_{20} Y_{20}}{K_{12}}.$$

Исходные переменные можно вычислить из $X_{\Sigma, b.l.}^-$ и $X_{\Sigma, res}^-$ следующим образом:

$$X_{\Sigma, 1}^- = \frac{Y_{10} X_{\Sigma, b.l.}^- + D_1 K_{20} X_{\Sigma, res}^-}{D_1 K_{20} Y_{20} + D_2 K_{10} Y_{10}},$$

$$X_{\Sigma, 2}^- = \frac{Y_{20} X_{\Sigma, b.l.}^- - D_2 K_{10} X_{\Sigma, res}^-}{D_1 K_{20} Y_{20} + D_2 K_{10} Y_{10}}.$$

Решение уравнения (35) представляет собой волну, экспоненциально затухающую с ростом z (что остается верным и для зависящего от времени $D_{12}(\Theta)$). Следовательно, за пределами диффузионного пограничного слоя $X_{\Sigma, res}^- = 0$, а поля $X_{\Sigma, j}^-$ определяются полями $X_{\Sigma, b.l.}^-$. На поверхности $X_{\Sigma, j}^-(0) = Y_{j0} a_j \Theta_0 / K_{j0}$ (это соответствует максимальному значению концентрации раствора за период), тогда получим на поверхности

$$X_{\Sigma, b.l.}^- = D_2 Y_{10} a_1 \Theta_0 + D_1 Y_{20} a_2 \Theta_0$$

и у поверхности, сразу за диффузионным пограничным слоем,

$$X_{\Sigma, j}^- = \frac{Y_{j0} (D_2 Y_{10} a_1 \Theta_0 + D_1 Y_{20} a_2 \Theta_0)}{D_2 K_{10} Y_{10} + D_1 K_{20} Y_{20}}. \quad (37)$$

Уравнение (37) обеспечивает эффективные граничные условия при $z=0$ для решений с «замороженным» профилем вне диффузионного пограничного слоя.

5. Транспортные процессы за пределами диффузионного пограничного слоя

5.1. Случай малой как амплитуды колебаний растворимости, так и глубины проникновения пузырькового горизонта

Для лучшего понимания поведения системы удобно рассмотреть простейший случай, допускающий аналитическое решение. Для этого предполагаем не только малость колебаний растворимости и коэффициента молекулярной диффузии, но также учитываем малость глубины проникновения пузырькового горизонта при малой амплитуде колебаний температуры $e^{-kz} \approx 1$.

В ведущем порядке уравнение (27) для $j=1$ дает

$$\langle J_1 \rangle = -D_{10} \frac{1}{2\pi} \int_{-\varphi_*}^{\varphi_*} \frac{\partial X_{\Sigma, 1}^-}{\partial z} d\varphi - D_{10} \left(1 - \frac{\varphi_*}{\pi} \right) \frac{\partial X_{\Sigma, 1}^-}{\partial z}, \quad (38)$$

где $D_{j0} = D_j(T_0)$. Из уравнений (23), (24) находим:

$$K_{12} X_{\Sigma, 1}^- = b Y_{10} z - Y_{10} a_{12} \Theta + K_{20} (Y_{20} X_{\Sigma, 1}^- - Y_{10} X_{\Sigma, 2}^-). \quad (39)$$

Для устойчивого распределения растворенного вещества $\langle J_1 \rangle = 0$, поэтому из уравнения (38) с учетом (39) имеем:

$$0 = -D_{10} \left[\frac{\varphi_*}{\pi K_{12}} \left(b Y_{10} + K_{20} \left(Y_{20} \frac{dX_{\Sigma, 1}^-}{dz} - Y_{10} \frac{dX_{\Sigma, 2}^-}{dz} \right) \right) + \frac{k a_{12} \Theta_0}{\pi} \frac{Y_{10}}{K_{12}} \sin \varphi_* + \left(1 - \frac{\varphi_*}{\pi} \right) \frac{dX_{\Sigma, 1}^-}{dz} \right]. \quad (40)$$

Упростив последнее уравнение и выполнив аналогичные вычисления для вещества 2, получаем

$$Y_{10} \left[\frac{\varphi_*}{\pi} \left(b - K_{10} \frac{dX_{\Sigma,1}^{\sim}}{dz} - K_{20} \frac{dX_{\Sigma,2}^{\sim}}{dz} \right) + \frac{ka_{12}\Theta_0}{\pi} \sin \varphi_* \right] + K_{12} \frac{dX_{\Sigma,1}^{\sim}}{dz} = 0, \quad (41)$$

$$Y_{20} \left[\frac{\varphi_*}{\pi} \left(b - K_{10} \frac{dX_{\Sigma,1}^{\sim}}{dz} - K_{20} \frac{dX_{\Sigma,2}^{\sim}}{dz} \right) + \frac{ka_{12}\Theta_0}{\pi} \sin \varphi_* \right] + K_{12} \frac{dX_{\Sigma,2}^{\sim}}{dz} = 0. \quad (42)$$

5.1.1. Однокомпонентный газ

В случае однокомпонентного газа ($Y_{20} = 0$ и $X_{\Sigma,2}^{\sim} = 0$) система (41), (42) может быть упрощена:

$$\varphi_* b + ka_1 \Theta_0 \sin \varphi_* + K_{10} (\pi - \varphi_*) \frac{dX_{\Sigma,1}^{\sim}}{dz} = 0, \quad (43)$$

а уравнение (25) для φ_* становится следующим:

$$K_{10} X_{\Sigma,1}^{\sim} = bz - a_1 \Theta_0 \cos \varphi_*. \quad (44)$$

Применяя соотношение (44), можно переписать уравнение (43) в терминах φ_* :

$$\pi b + ka_1 \Theta_0 \sin \varphi_* + (\pi - \varphi_*) a_1 \Theta_0 \sin \varphi_* \frac{d\varphi_*}{dz} = 0.$$

Перейдем к безразмерным величинам: $\xi = \frac{bz}{a_{12}\Theta_0}$, $\varkappa = \frac{ka_{12}\Theta_0}{b}$ (в этом случае $a_{12} = a_1$). Безразмерное уравнение для φ_* принимает вид:

$$\pi + \varkappa \sin \varphi_* + (\pi - \varphi_*) \sin \varphi_* \frac{d\varphi_*}{d\xi} = 0. \quad (45)$$

Характерные значения безразмерной координаты ξ имеют порядок 1, поэтому предположение $kz = \varkappa \xi \ll 1$ требует $\xi \ll 1$. Следовательно, вторым членом в уравнении (44) можно пренебречь. Таким образом,

$$\pi + (\pi - \varphi_*) \sin \varphi_* \frac{d\varphi_*}{d\xi} = 0, \quad (46)$$

что идентично уравнению (19) в [6] и может быть проинтегрировано с начальным условием $\varphi_*(\xi = 0) = \pi$:

$$(\pi - \varphi_*) \cos \varphi_* + \sin \varphi_* = \pi \xi. \quad (47)$$

Уравнение (47) определяет неявную зависимость φ_* от координаты ξ . Поле $\varphi_*(\xi)$ монотонно убывает с глубиной ξ от $\varphi_*(0) = \pi$ до $\varphi_*(1) = 0$. Глубина проникновения пузырькового горизонта составляет: $\xi_b = 1$. С известным полем $\varphi_*(bz/(a_1\Theta_0))$ можно использовать уравнение (44) для нахождения $X_{\Sigma,1}^{\sim}(z)$.

Ниже глубины проникновения пузырькового горизонта имеем $\xi_b = 1$, то есть концентрация растворенного вещества пространственно однородна и постоянна во времени. В ведущем порядке

$$X_{\Sigma,1}^{\sim}(\infty) \Big|_{Y_{20}=0} = 0. \quad (48)$$

5.1.2. Двухкомпонентный газ

Как показано для однокомпонентного газа, состоятельность приближения $kz \ll 1$ предполагает пренебрежение членом $ka_{12}\Theta_0 \sin \varphi_*$ в уравнениях (41) и (42). Суммирование произведений выражения (23) на K_{10} и выражения (24) на K_{20} дает:

$$\frac{\varphi_*}{\pi} \left(b - \frac{dZ}{dz} \right) + \frac{dZ}{dz} = 0, \quad (49)$$

где

$$Z = K_{10} X_{\Sigma,1}^{\sim} + K_{20} X_{\Sigma,2}^{\sim}. \quad (50)$$

Уравнение (25) в терминах Z имеет вид:

$$Z = bz - a_{12}\Theta_0 \cos \varphi_*. \quad (51)$$

Подставляя Z из уравнения (51) в уравнение (49), в терминах $\varphi_*(\xi)$ получаем уравнение, идентичное (46). Однако его следует интегрировать с граничными условиями, учитывающими диффузионный пограничный слой (37):

$$Z(0) = K_{12} \frac{D_2 Y_{10} a_1 \Theta_0 + D_1 Y_{20} a_2 \Theta_0}{D_2 K_{10} Y_{10} + D_1 K_{20} Y_{20}}.$$

При этом $\varphi_*(0)$ не равняется π , как в случае однокомпонентного газа. Тем не менее, согласно выражению (51),

$$\cos \varphi_*(0) = - \frac{Y_{10} K_{10} + Y_{20} K_{20}}{Y_{10} a_1 + Y_{20} a_2} \frac{D_2 Y_{10} a_1 + D_1 Y_{20} a_2}{D_2 K_{10} Y_{10} + D_1 K_{20} Y_{20}}. \quad (52)$$

Тогда вместо соотношения (47), находим

$$(\pi - \varphi_*) \cos \varphi_* + \sin \varphi_* = \pi(\xi + 1 - \xi_b), \quad (53)$$

где глубина проникновения пузырькового горизонта составляет:

$$\xi_b = 1 - \frac{[\pi - \varphi_*(0)] \cos \varphi_*(0) + \sin \varphi_*(0)}{\pi}.$$

И при переносе двухкомпонентного газа она уменьшается по сравнению со случаем однокомпонентного газа.

Разность произведений выражения (23) на Y_{20} и выражения (24) на Y_{10} равняется:

$$\frac{d}{dz} X_{\Sigma,res}^{\sim} = 0,$$

где $X_{\Sigma,res}^{\sim}$ определяется из выражения (36). С учетом граничного условия (37) получаем $X_{\Sigma,res}^{\sim} = 0$.

Распределение компонентов можно рассчитать из выражений для Z и $X_{\Sigma,res}^{\sim}$:

$$X_{\Sigma,1}^{\sim} = \frac{Y_{10} Z + K_{20} X_{\Sigma,res}^{\sim}}{K_{12}} = \frac{Y_{10}}{K_{12}} (bz - a_{12}\Theta_0 \cos \varphi_*), \quad (54)$$

$$X_{\Sigma,2}^{\sim} = \frac{Y_{20} Z - K_{10} X_{\Sigma,res}^{\sim}}{K_{12}} = \frac{Y_{20}}{K_{12}} (bz - a_{12}\Theta_0 \cos \varphi_*). \quad (55)$$

Ниже глубины проникновения пузырькового горизонта ξ_b , где $\varphi_* = 0$, концентрация раствора пространственно однородна и постоянна во времени. В ведущем порядке

$$X_{\Sigma,1\infty}^{\sim} = X_{\Sigma,2\infty}^{\sim} = 0,$$

что означает, что состав раствора не меняется по сравнению со случаем отсутствия колебаний температуры.

Подводя итог этого раздела, заметим, что в терминах φ_* случай двухкомпонентной атмосферы аналогичен случаю однокомпонентной атмосферы с эффективным параметром a_{12} вместо a_j и K_{12} вместо K_{j0} . Однако диффузионный пограничный слой заметно уменьшает самую верхнюю часть пузырькового горизонта. Действительно, для однокомпонентного газа $\varphi_*(0) = \pi$, а для двухкомпонентного $\varphi_*(0)$ определяется из уравнения (52), то есть профиль $\varphi_*(\xi)$ для двухкомпонентной атмосферы — это профиль для однокомпонентной атмосферы, сдвинутый к поверхности.

Важно, что построенная аналитическая теория является приближением, а не строгим предельным случаем. Аналитическая теория требует малости Θ_0 . Между тем, при малых Θ_0 глубина проникновения пузырьковой зоны мала (из определения ξ видно, что глубина проникновения является линейной функцией Θ_0) и может стать соизмеримой с толщиной диффузионного пограничного слоя:

$$\delta_{diff} = \sqrt{2D_{12}/\omega}.$$

В этом случае приближение «замороженных» профилей $X_{\Sigma,j}(z)$ не применимо. Таким образом, приближение «замороженного» профиля не совместимо с пределом $\Theta_0 \rightarrow 0$. Тем не менее, для умеренно малых Θ_0 , оба приближения могут быть достаточно точными.

5.2. Умеренная глубина проникновения пузырькового горизонта

Теория, сформулированная для случая малой глубины проникновения пузырькового слоя, дает возможность получить аналитическое решение, что значительно улучшает понимание динамики системы и позволяет оценить ее такую характерную особенность, как соотношение между глубиной проникновения и амплитудой колебаний температуры Θ_0 . Взяв за основу теоретическое описание данной среды, можно приступить к задаче построения теории для умеренной глубины проникновения, когда kz (или $\gamma\xi$) не является малым в пузырьковой зоне.

В этом случае вычисление средних диффузионных потоков (27) требует учета зависимости коэффициентов диффузии от температуры:

$$D_j(T) = D_{j0} \left(1 + \gamma_j \Theta + O\left((\gamma_j \Theta)^2 \right) \right). \quad (56)$$

После трудоемких, но очевидных вычислений можно получить уточненную версию системы уравнений (41), (42):

$$Y_{10} \left[\frac{(\varphi_* + \gamma_1 \Theta_0 e^{-kz} \sin \varphi_*)}{\pi} \left(b - \sum_j K_{j0} \frac{dX_{\Sigma,j}^{\sim}}{dz} \right) + \frac{ka_{12}}{\pi} \left(\Theta_0 e^{-kz} \sin \varphi_* + \frac{\gamma_1 \Theta_0^2}{2} e^{-2kz} \left(\varphi_* - \frac{1}{2} \sin 2\varphi_* \right) \right) \right] + K_{12} \frac{dX_{\Sigma,2}^{\sim}}{dz} = 0, \quad (57)$$

$$Y_{20} \left[\frac{(\varphi_* + \gamma_2 \Theta_0 e^{-kz} \sin \varphi_*)}{\pi} \left(b - \sum_j K_{j0} \frac{dX_{\Sigma,j}^{\sim}}{dz} \right) + \frac{ka_{12}}{\pi} \left(\Theta_0 e^{-kz} \sin \varphi_* + \frac{\gamma_2 \Theta_0^2}{2} e^{-2kz} \left(\varphi_* - \frac{1}{2} \sin 2\varphi_* \right) \right) \right] + K_{12} \frac{dX_{\Sigma,2}^{\sim}}{dz} = 0. \quad (58)$$

Сумма выражения (57), умноженного на K_{10} , и выражения (58), умноженного на K_{20} , равняется:

$$\frac{(\varphi_* + \gamma_{12} \Theta_0 e^{-kz} \sin \varphi_*)}{\pi} \left(b - \frac{dZ}{dz} \right) + \frac{ka_{12}}{\pi} \left(\Theta_0 e^{-kz} \sin \varphi_* + \frac{\gamma_{12} \Theta_0^2}{2} e^{-2kz} \left(\varphi_* - \frac{1}{2} \sin 2\varphi_* \right) \right) + \frac{dZ}{dz} = 0, \quad (59)$$

где

$$\gamma_{12} = \frac{\gamma_1 Y_{10} K_{10} + \gamma_2 Y_{20} K_{20}}{Y_{10} K_{10} + Y_{20} K_{20}}. \quad (60)$$

Уравнение (25) для φ_* дает

$$Z = bz - a_{12} \Theta_0 e^{-kz} \cos \varphi_*. \quad (61)$$

Подставляя выражение (61) в (59), последнее переписываем в безразмерном виде для $F = e^{-z/\xi} \cos \varphi_*$ (также имея в виду выражение $Z = bz - a_{12} \Theta_0 F$):

$$\frac{d\xi}{dF} = \frac{\pi - \arccos(F e^{z/\xi}) - \gamma_{12} \Theta_0 \sqrt{e^{-2z/\xi} - F^2}}{\pi + \frac{1}{2} \gamma_{12} \Theta_0 e^{-2z/\xi} \arccos(F e^{z/\xi}) + z \left(1 - \frac{1}{2} \gamma_{12} \Theta_0 F \right) \sqrt{e^{-2z/\xi} - F^2}}. \quad (62)$$

Уравнение (62) можно проинтегрировать от начальных условий $\xi(F = \cos \varphi_*(0)) = 0$ (на поверхности) до точки, в которой выполняется условие $F = e^{-z/\xi}$ (у основания пузырькового горизонта); $\cos \varphi_*(0)$ определяется из уравнения (52). Здесь намеренно интегрируем $(d\xi/dF)$ вместо $(dF/d\xi)$, так как это позволяет легко учитывать сингулярности $dF/d\xi = \infty$ на поверхности и в основании пузырькового горизонта.

Теперь рассчитаем количественные показатели состава раствора. Как и в случае малой глубины проникновения, вычитание из выражения (57), умноженного на Y_{20} , выражения (58), умноженного на Y_{10} , дает дифференциальное уравнение для $X_{\Sigma, res}^- = Y_{20} X_{\Sigma, 1}^- - Y_{10} X_{\Sigma, 2}^-$:

$$\frac{d}{dz} X_{\Sigma, res}^- = \frac{Y_{10} Y_{20}}{\pi} (\gamma_1 - \gamma_2) a_{12} \Theta_0^2 \left[-e^{-kz} \sin \varphi_* \frac{d}{dz} (e^{-kz} \cos \varphi_*) - \frac{k}{2} e^{-2kz} \left(\varphi_* - \frac{1}{2} \sin 2\varphi_* \right) \right].$$

Последнее уравнение может быть преобразовано в безразмерную форму, удобную для интегрирования совместно с уравнением (62):

$$dX_{\Sigma, res}^- = \frac{Y_{10} Y_{20}}{\pi} (\gamma_1 - \gamma_2) a_{12} \Theta_0^2 \left[-\sqrt{e^{-2z/\xi} - F^2} dF - \frac{z}{2} \left(e^{-2z/\xi} \arccos(e^{z/\xi} F) - F \sqrt{e^{-2z/\xi} - F^2} \right) d\xi \right]. \quad (63)$$

Значение $X_{\Sigma, res}^-$ на поверхности определяется согласно граничному условию (37):

$$X_{\Sigma, res}^- \Big|_{z=0} = 0, \quad (64)$$

которое служит начальным условием для интегрирования уравнения (63). Для известных Z и $X_{\Sigma, res}^-$ вычисляем

$$X_{\Sigma, 1}^- = \frac{Y_{10} Z + K_{20} X_{\Sigma, res}^-}{K_{12}}, \quad (65)$$

$$X_{\Sigma, 2}^- = \frac{Y_{20} Z - K_{10} X_{\Sigma, res}^-}{K_{12}}. \quad (66)$$

Заметим, что значение $X_{\Sigma, res}^-$ (уравнения (63), (64)) имеет более высокий порядок малости по Θ_0 , чем Z . Таким образом, оно мало для малых колебаний растворимости. Более того, оно также

пропорционально разности температурной зависимости коэффициентов диффузии, $(\gamma_1 - \gamma_2)$. Если $\gamma_1 = \gamma_2$, расхождения в D_{j0} или в свойствах растворимости первого и второго компонентов не могут привести к изменению $X_{\Sigma, res}^{\sim}$ в пределах пузырькового слоя. Состав раствора под пузырьковым горизонтом в ведущем порядке по Θ_0 оказывается следующим:

$$X_{\Sigma, 1\infty}^{\sim} \approx X_{\Sigma, 2\infty}^{\sim} \approx 0.$$

Это означает, что состав раствора не меняется по сравнению со случаем отсутствия колебаний температуры.

6. Заключение

Рассмотрен диффузионный перенос слабо растворимого вещества в полупространстве пористой среды, насыщенной жидкостью, при контакте с большим объемом этого вещества при гармонических колебаниях температуры поверхности среды во времени. Последние создают температурную волну, которая распространяется в пористой среде от поверхности вглубь и затухает. Волна растворимости, связанная с температурной волной, приводит к зависящей от времени перемежаемости зон нерастворенной фазы с насыщенным раствором и зон недосыщенного раствора. Из-за малости отношения D/χ , которое для типичных жидкостей составляет всего $\sim 10^{-3}$, диффузионный перенос в пористой среде происходит намного медленнее, чем меняется температура (и вместе с ней растворимость). В результате профиль суммарной молярной доли гостевых молекул в порах X_{Σ} («суммарной» означает «растворенное вещество+нерастворенная фаза») остается практически постоянным в течение всего периода колебаний. Показано, что для газов профиль X_{Σ} почти достигает максимальной за период растворимости вблизи поверхности и монотонно затухает с глубиной в зоне, где можно наблюдать нерастворенную фазу (так называемый «пузырьковый горизонт») и остается на постоянном уровне ниже пузырькового горизонта. При любой глубине z пузырьковая фаза исчезает только на короткую часть периода колебаний; в предельном случае ($D/\chi \rightarrow 0$) эта часть периода колебаний также стремится к нулю.

В точки зрения физики интересно возникновение приповерхностного диффузионного пограничного слоя для случая многокомпонентных газов. При рассмотрении однокомпонентных газов выявлено, что такой слой не возникает, поскольку в указанном тонком приповерхностном слое профиль концентрации раствора является профилем растворимости, которая однозначно связывается с полем температуры. При переносе многокомпонентных газов суммарная растворимость зависит от относительных долей компонентов. Если компоненты диффундируют с разной скоростью, нестационарность концентрации на поверхности создает неодинаковое перераспределение компонентов в растворе и пузырьковой фазе. Эта колебательная нестационарность вызывает нестационарность растворимости. Поскольку механизмом транспорта молекул компонентов является диффузия, пространственный масштаб проникновения данных колебаний растворимости определяется коэффициентом диффузии. Саму же область подобного нестационарного поведения уместно называть диффузионным пограничным слоем. В работе показано, что за его пределами можно поставить эффективные граничные условия для состава газовой смеси (см. уравнение (37)), а транспорт газов рассматривать соответствующим транспортом однокомпонентного газа с эффективными параметрами растворимости и ее температурной зависимости (33) и (30).

Ранее установлено и теоретически исследовано сильное нелинейное влияние волн промерзания, возникающих при колебаниях температуры, если минимальные температуры опускаются ниже точки замерзания жидкости [24]. В пористых средах с активным выделением метана из отложений волны промерзания способны приводить к возникновению пузырьковых горизонтов. В случае рассматриваемых в настоящей работе пассивных сред (без распределенного по объему источника вещества) при переносе многокомпонентных газов должно иметь место нетривиальное взаимодействие диффузионного пограничного слоя и волн промерзания.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы «Обоснование эффективных технологий утилизации углерода в осадочных породах».

Литература

1. Donaldson J.H., Istok J.D., Humphrey M.D., O'Reilly K.T., Hawelka C.A., Mohr D.H. Development and testing of a kinetic model for oxygen transport in porous media in the presence of trapped gas // Groundwater. 1997. Vol. 35. P. 270-279. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1997.tb00084.x>

2. Donaldson J.H., Istok J.D., O'Reilly K.T. Dissolved gas transport in the presence of a trapped gas phase: Experimental evaluation of a two-dimensional kinetic model // *Groundwater*. 1998. Vol. 36. P. 133-142. <https://doi.org/10.1111/J.1745-6584.1998.TB01073.X>
3. Haacke R.R., Westbrook G.K., Riley M.S. Controls on the formation and stability of gas hydrate-related bottom-simulating reflectors (BSRs): A case study from the west Svalbard continental slope // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*. 2008. Vol. 113. B05104. <https://doi.org/10.1029/2007JB005200>
4. Goldobin D.S., Brilliantov N.V. Diffusive counter dispersion of mass in bubbly media // *Phys. Rev. E*. 2011. Vol. 84. 056328. <https://doi.org/10.1103/physreve.84.056328>
5. Krauzin P.V., Goldobin D.S. Effect of temperature wave on diffusive transport of weakly soluble substances in liquid-saturated porous media // *Eur. Phys. J. Plus*. 2014. Vol. 129. P. 221. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2014-14221-1>
6. Goldobin D.S., Krauzin P.V. Formation of bubbly horizon in liquid-saturated porous medium by surface temperature oscillation // *Phys. Rev. E*. 2015. Vol. 92. 063032. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.063032>
7. Davie M.K., Buffett B.A. A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*. 2001. Vol. 106. P. 497-514. <http://dx.doi.org/10.1029/2000JB900363>
8. Goldobin D.S. Non-Fickian diffusion affects the relation between the salinity and hydrate capacity profiles in marine sediments // *Compt. Rendus Mec.* 2013. Vol. 341. P. 386-392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crme.2013.01.014>
9. Goldobin D.S., Brilliantov N.V., Levesley J., Lovell M.A., Rochelle C.A., Jackson P.D., Haywood A.M., Hunter S.J., Rees J.G. Non-Fickian diffusion and the accumulation of methane bubbles in deep-water sediments // *Eur. Phys. J. E*. 2014. Vol. 37. 45. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2014-14045-x>
10. Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.-M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V.Y., Lorius C., Pépin L., Ritz C., Saltzman E., Stievenard M. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica // *Nature*. 1999. Vol. 399. P. 429-436. <http://dx.doi.org/10.1038/20859>
11. Hunter S.J., Goldobin D.S., Haywood A.M., Ridgwell A., Rees J.G. Sensitivity of the global submarine hydrate inventory to scenarios of future climate change // *Earth Planetary Sci. Lett.* 2013. Vol. 367. P. 105-115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.02.017>
12. Henry W. III. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures // *Phil. Trans. R. Soc.* 1803. Vol. 93. P. 29-43. <http://dx.doi.org/10.1098/rstl.1803.0004>
13. Pierotti R.A. A scaled particle theory of aqueous and nonaqueous solutions // *Chem. Rev.* 1976. Vol. 76. P. 717-726. <http://dx.doi.org/10.1021/cr60304a002>
14. Бараненко В.И., Сысоев В.С., Фальковский Л.Н., Киров В.С., Пионтковский А.И., Мусиенко А.Н. Растворимость азота в воде // *Атомная энергия*. 1990. Т. 68, № 2. С. 133-135. (English version <http://dx.doi.org/10.1007/bf02069879>)
15. Бараненко В.И., Фальковский Л.Н., Киров В.С., Курнык Л.Н., Мусиенко А.Н., Пионтковский А.И. Растворимость кислорода и диоксида азота в воде // *Атомная энергия*. 1990. Т. 68, № 4. С. 291-294. (English version <http://dx.doi.org/10.1007/bf02074362>)
16. Yamamoto S., Alcauskas J.B., Crozier T.E. Solubility of methane in distilled water and seawater // *J. Chem. Eng. Data*. 1976. Vol. 21. P. 78-80. <http://dx.doi.org/10.1021/je60068a029>
17. Verhallen P.T.H.M., Oomen L.J.P., van den Elsen A.J.J.M., Kruger J., Fortuin J.M.H. The diffusion coefficients of helium, hydrogen, oxygen and nitrogen in water determined from the permeability of a stagnant liquid layer in the quasi-steady state // *Chem. Eng. Sci.* 1984. Vol. 39. P. 1535-1541. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(84\)80082-2](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(84)80082-2)
18. Sachs W. The diffusional transport of methane in liquid water: method and result of experimental investigation at elevated pressure // *J. Petrol. Sci. Eng.* 1998. Vol. 21. P. 153-164. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00048-5](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00048-5)
19. Zeebe R.E. On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO₂, HCO₃⁻, and CO₃²⁻ and their dependence on isotopic mass // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. Vol. 75. P. 2483-2498. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.010>
20. Yershov E.D. General geocryology. Cambridge University Press, 1998. 580 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511564505>
21. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, 1982. 303 p.
22. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport phenomena. Wiley, 2007. 928 p.
23. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Ижевск: ПХД, 2004. 422 с.
24. Maryshev B.S., Goldobin D.S. Accumulation of gases dissolved in water saturating a nonisothermal porous massif in the presence of water freezing zones // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2018. Vol. 193. 012044. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/193/1/012044>

References

1. Donaldson J.H., Istok J.D., Humphrey M.D., O'Reilly K.T., Hawelka C.A., Mohr D.H. Development and testing of a kinetic model for oxygen transport in porous media in the presence of trapped gas. *Groundwater*, 1997, vol. 35, pp. 270-279. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1997.tb00084.x>
2. Donaldson J.H., Istok J.D., O'Reilly K.T. Dissolved gas transport in the presence of a trapped gas phase: Experimental evaluation of a two-dimensional kinetic model. *Groundwater*, 1998, vol. 36, pp. 133-142. <https://doi.org/10.1111/J.1745-6584.1998.TB01073.X>
3. Haacke R.R., Westbrook G.K., Riley M.S. Controls on the formation and stability of gas hydrate-related bottom-simulating reflectors (BSRs): A case study from the west Svalbard continental slope. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2008, vol. 113, B05104. <https://doi.org/10.1029/2007JB005200>
4. Goldobin D.S., Brilliantov N.V. Diffusive counter dispersion of mass in bubbly media. *Phys. Rev. E*, 2011, vol. 84, 056328. <https://doi.org/10.1103/physreve.84.056328>
5. Krauzin P.V., Goldobin D.S. Effect of temperature wave on diffusive transport of weakly soluble substances in liquid-saturated porous media. *Eur. Phys. J. Plus*, 2014, vol. 129, 221. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2014-14221-1>

6. Goldobin D.S., Krauzin P.V. Formation of bubbly horizon in liquid-saturated porous medium by surface temperature oscillation. *Phys. Rev. E*, 2015, vol. 92, 063032. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.063032>
7. Davie M.K., Buffett B.A. A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2001, vol. 106, pp. 497-514. <http://dx.doi.org/10.1029/2000JB900363>
8. Goldobin D.S. Non-Fickian diffusion affects the relation between the salinity and hydrate capacity profiles in marine sediments. *Compt. Rendus Mec.*, 2013, vol. 341, pp. 386-392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crme.2013.01.014>
9. Goldobin D.S., Brilliantov N.V., Levesley J., Lovell M.A., Rochelle C.A., Jackson P.D., Haywood A.M., Hunter S.J., Rees J.G. Non-Fickian diffusion and the accumulation of methane bubbles in deep-water sediments. *Eur. Phys. J. E*, 2014, vol. 37, 45. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2014-14045-x>
10. Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.-M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V.Y., Lorius C., Pépin L., Ritz C., Saltzman E., Stievenard M. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 1999, vol. 399, pp. 429-436. <http://dx.doi.org/10.1038/20859>
11. Hunter S.J., Goldobin D.S., Haywood A.M., Ridgwell A., Rees J.G. Sensitivity of the global submarine hydrate inventory to scenarios of future climate change. *Earth Planetary Sci. Lett.*, 2013, vol. 367, pp. 105-115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.02.017>
12. Henry W. III. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Phil. Trans. R. Soc.*, 1803, vol. 93, pp. 29-43. <http://dx.doi.org/10.1098/rstl.1803.0004>
13. Pierotti R.A. A scaled particle theory of aqueous and nonaqueous solutions. *Chem. Rev.*, 1976, vol. 76, pp. 717-726. <http://dx.doi.org/10.1021/cr60304a002>
14. Baranenko V.I., Sysoev V.S., Fal'kovskii L.N., Kirov V.S., Piontkovskii A.I., Musienko A.N. The solubility of nitrogen in water. *At. Energy*, 1990, vol. 68, pp. 162-165. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02069879>
15. Baranenko V.I., Fal'kovskii L.N., Kirov V.S., Kurnyk L.N., Musienko A.N., Piontkovskii A.I. The solubility of oxygen and carbon dioxide in water. *At. Energy*, 1990, vol. 68, pp. 342-346. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02074362>
16. Yamamoto S., Alcauskas J.B., Crozier T.E. Solubility of methane in distilled water and seawater. *J. Chem. Eng. Data*, 1976, vol. 21, pp. 78-80. <http://dx.doi.org/10.1021/je60068a029>
17. Verhallen P.T.H.M., Oomen L.J.P., van den Elsen A.J.J.M., Kruger J., Fortuin J.M.H. The diffusion coefficients of helium, hydrogen, oxygen and nitrogen in water determined from the permeability of a stagnant liquid layer in the quasi-steady state. *Chem. Eng. Sci.*, 1984, vol. 39, pp. 1535-1541. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(84\)80082-2](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(84)80082-2)
18. Sachs W. The diffusional transport of methane in liquid water: method and result of experimental investigation at elevated pressure. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 1998, vol. 21, pp. 153-164. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00048-5](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00048-5)
19. Zeebe R.E. On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO₂, HCO₃⁻, and CO₃²⁻ and their dependence on isotopic mass. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, vol. 75, pp. 2483-2498. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.010>
20. Yershov E.D. *General geocryology*. Cambridge University Press, 1998. 580 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511564505>
21. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, 1982. 303 p.
22. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. *Transport phenomena*. Wiley, 2007. 928 p.
23. Frenkel J. *Kinetic theory of liquids*. Dover Publications, 1955. 488 p.
24. Maryshev B.S., Goldobin D.S. Accumulation of gases dissolved in water saturating a nonisothermal porous massif in the presence of water freezing zones. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2018, vol. 193, 012044. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/193/1/012044>

Поступила в редакцию 08.11.2021; после доработки 19.11.2021; принята к опубликованию 19.11.2021

Сведения об авторах

Голдобин Денис Сергеевич, кфмн, зав.лаб., Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614018, г. Пермь, ул. Академика Королёва, д. 1; e-mail: denis.goldobin@gmail.com

Долматова Анастасия Владимировна, кфмн, и.о. нс, Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН (ИППИ РАН), 127051, г. Москва, пер. Большой Каретный, д. 19, стр. 1; e-mail: anastasiya.v.dolmatova@gmail.com