

УДК 519.6

## ТРАНСПОРТНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ: КАПИЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ (ОБЗОР СОВРЕМЕННОЙ ЗАРУБЕЖНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ)

К. А. Поташев (Казанский ГУ), Н. Д. Якимов (НИИММ им. Н. Г. Чеботарева, г. Казань),  
И. П. Бреус (НИЛ почвенно-растительных систем и атмосферы, г. Казань)

Проведен обзор современной зарубежной литературы, посвященной моделированию многофазных потоков в пористых средах и связанных с ними капиллярных эффектов, проявляющихся на границах раздела фаз. Центральным моментом исследований является выявление зависимостей капиллярного давления и относительных фазовых проницаемостей от насыщенности, поверхностного натяжения и других характеристик пористой среды и насыщающих ее фаз.

### Введение

При математическом моделировании транспортных процессов несмешивающихся фаз, в которых значительную роль играет поведение межфазных поверхностей, необходим учет капиллярных эффектов. Полноценное моделирование процессов, сопряженных с поверхностными явлениями, связано с большими вычислительными трудностями. В первую очередь эта проблема возникает при исследовании одной из важнейших задач современной экологии — поведения несмешивающихся с водой жидких органических загрязнителей (НВЖ) в почвенных средах. Из-за очень низкой растворимости НВЖ в течение длительного времени существуют в виде отдельной фазы с собственными гидродинамическими характеристиками и способны не только к пассивному переносу потоками грунтовых вод, как большинство химических и радиоактивных загрязнителей [1], но и к самостоятельному перемещению.

В настоящее время число обзорных работ, касающихся описания капиллярных эффектов в контексте проблем загрязнения почв и сопредельных сред НВЖ, сравнительно невелико. На начальных этапах исследований, когда необходимо составить представление об основных характеристиках и особенностях процессов загрязнения почв НВЖ, можно обратиться к работам [2, 3]. Схема изложения материала в них идентична, изменяется только объект исследова-

ния. В первом случае — это легкие (по сравнению с плотностью воды), а во втором — тяжелые НВЖ. В обзорах дано описание концептуальных моделей миграции НВЖ через пористую среду (ПС); обсуждены параметры их распространения (плотность, вязкость, поверхностное натяжение, смачиваемость, капиллярное давление (КД), фазовая насыщенность, относительная фазовая проницаемость (ОФП)) и сценарии миграции НВЖ через почвенные ПС различной структуры, включая трещиноватые. Кроме того, дана информация о процессах, сопутствующих миграции НВЖ и влияющих на масштабы загрязнения, — испарении, растворении, сорбции и биодegradации. Особый акцент сделан на технических аспектах проблемы — характеристике методов отбора и анализа загрязненных почвенных образцов и технологий очистки природных сред. Однако вопросы математического моделирования транспортных процессов НВЖ в этих работах не обсуждаются.

Ряд обзоров ориентирован в первую очередь на математическое моделирование транспортных процессов НВЖ в почвах [4, 5]. Так, в работе [6] большее внимание уделено параметрам ПС и НВЖ совместно с их характерными величинами и определяющими соотношениями. Вводятся основные уравнения переноса НВЖ в ненасыщенных ПС. Обсуждаются методики отбора проб и интерпретация результатов в виде входных параметров для дальнейшего матема-

тического моделирования. Рассмотрены и технологии очистки природных сред от НВЖ.

Небольшое количество российских публикаций по данной проблеме связано с тем, что математическое моделирование переноса НВЖ является достаточно молодым направлением в науке. Круг специалистов в этой области в России пока недостаточно широк. Из отечественных источников в первую очередь можно порекомендовать работы В. М. Ентова [7, 8], В. А. Мироненко [9, 10], А. В. Костерина [11, 12].

Ниже представлен обзор статей за последние 5–7 лет в некоторых зарубежных журналах, ориентированных на описание транспортных процессов в ПС. Основное внимание уделено капиллярным эффектам, имеющим решающее значение в проблеме загрязнения природных ПС НВЖ. Обсуждается один из главных вопросов — функциональные зависимости гидродинамических параметров процесса, такие как взаимосвязь КД и ОФП со степенью насыщения ПС. Рассматриваются различные подходы учета поверхностных явлений при математическом моделировании.

### Математическое моделирование многофазных потоков

Моделирование многофазных потоков в природных ПС крайне важно с позиции изучения миграции НВЖ: такие загрязнители, попадая в увлажненные почвы, не смещаются с водой и образуют отдельную подвижную фазу.

Если исследуются только две подвижные фазы в ПС, требуется рассматривать систему, состоящую из трех компонентов (рис. 1): смачивающей фазы (С-фазы) ("w" — wetting, например вода), несмачивающей фазы (НС-фазы) ("n" — non-wetting, например НВЖ) и твердой матрицы ("s" — solid). В такой системе имеется три различных типа поверхностей раздела: "wn", "ws", "ns" — между С-фазой и НС-фазой, между С-фазой и твердой матрицей и между НС-фазой и матрицей соответственно. Пограничные линии — линии пересечения различных поверхностей раздела — могут быть в таком случае только одного типа, обозначаемого как "wns".

Уравнения сохранения массы, количества движения и энергии для поверхностей раздела и пограничных линий могут быть получены с помощью интегрирования, которое обеспечит переход от микроуровня к макроуровню. Хотя тради-

ционно эти уравнения не берутся в рассмотрение, их учет необходим для правдоподобного и систематического описания термодинамических эффектов на поверхностях раздела и пограничных линиях в задачах многофазного потока [13].

Удобное табличное представление балансовых уравнений использовано в работе [13]. Каждая строка таблицы содержит описание слагаемых для одной из семи фазовых областей: "w", "n", "s", "wn", "ws", "ns", "wns". Приводится также условие неравенства энтропии для этих фазовых областей. Уравнения сохранения массы, количества движения и энергии представляют систему, состоящую из 5 уравнений для каждой из 7 областей относительно 35 неизвестных — плотности, скорости (для твердой матрицы — вектора смещения) и температуры:  $\rho^i$ ,  $v^i$ ,  $\theta^i$ ,  $\rho^s$ ,  $F^s$ ,  $\theta^s$ , где  $i = w, n, wn, ws, ns, wns$ .

Кроме того, в макроскопические уравнения входит 7 геометрических переменных, которые не возникают при микроуровневом рассмотрении данной проблемы. Они представляют такие величины, как объемная доля каждой фазы, удельная площадь межфазной поверхности (МП) и удельная длина пограничной линии на единицу объема сплошного фазового образования (bulk). Таким образом, для решения получаемой системы уравнений требуется 7 дополнительных соотношений. К сожалению, доступно лишь одно такое уравнение, выражающее требование равенства единице суммы трех объемных долей. Остальные 6 соотношений

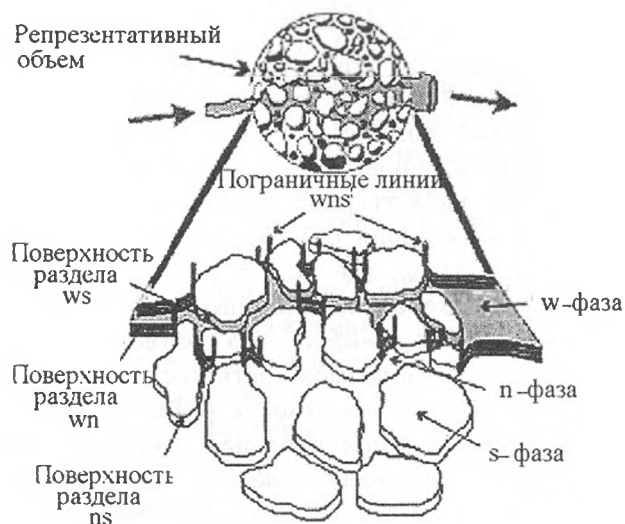


Рис. 1. Микроуровневое представление трехфазной системы [13]

не столь ясны. В работе [14] Грей предлагает различные их формы, основывающиеся на анализе теорем осреднения совместно с условием неравенства энтропии. Менее ограниченные выражения получены из рассмотрения условий механического равновесия на макроуровне также совместно с условием неравенства энтропии в более поздней работе [13].

### Многофазные потоки с учетом капиллярных эффектов

В зависимости от структуры ПС, свойств насыщающих ее фаз (смачиваемость, поверхностное натяжение) или масштабов изучаемых процессов учет капиллярных эффектов может оказаться необходимым при моделировании. Наличие каждой дополнительной фазы в ПС значительно усложняет описание форм поверхностей раздела фаз, их взаимного расположения, поведения при движении. Прежде чем переходить на макроскопический уровень моделирования, разумно изучить часть этих особенностей на поровом уровне.

Так, рассматривается модельная двумерная пора, в которой есть четкая граница между двумя фазами, контактирующими со смачивающей твердую стенку поры третьей фазой (рис. 2) [15]. Когда высота пика, образованного смачивающей жидкостью, намного меньше ширины поры,  $h \ll H$ , контактный угол является простой функцией поверхностного натяжения (см. рис. 2). Если стенки пор полностью смачиваются водой, твердые частицы будут покрыты тонким водяным слоем. В предположении недеформируемой водной пленки молекулярной толщины эффективный контактный угол  $\phi$  (максимальный угол между поверхностью раздела *нефть—газ* и нормалью к твердой стенке) можно просто получить из условия баланса сил [16]:  $\sin \phi = (\gamma_{wg} - \gamma_{wo}) / \gamma_{og}$ , где  $\gamma_{wg}$ ,  $\gamma_{wo}$ ,  $\gamma_{og}$  — поверхностные натяжения на границах раздела *вода—газ*, *вода—нефть* и *нефть—газ* соответственно.

Если допустить возможность деформации водяного слоя, то у поверхности раздела *нефть—газ* появляется дополнительная степень свободы в отношении поворота вокруг точки контакта трех фаз. Следовательно, требуется дополнительная информация. Контактный угол зависит не только от поверхностного натяжения, но и от КД. Полученное аналитическое представление этого угла согласуется с численным мето-

дом ячеек Больцмана [15]. Отметим, что знание контактного угла  $\phi$  позволяет определить пороговое КД системы *нефть—газ*, которое необходимо преодолеть для извлечения нефти из ПС.

Нефть извлекается из ПС не только с помощью впрыскивания туда воздуха, но и посредством вытеснения водой. Описан способ отбора нефти из сильно неоднородной пористой колонки с помощью воды [17]. Применяемая двухфазная модель использует относительные проницаемости Кори [18]

$$k_{ro}(S_o) = S_o^2; \quad k_{rw}(S_o) = (1 - S_o)^2$$

и КД Брукса—Кори [19]

$$p_c(x, S_o) = \gamma \sqrt{\frac{m}{K(x)}} \left( 10 - \frac{1}{\sqrt{1 - S_o}} \right),$$

где  $k_{r\alpha}$  — ОФП для  $\alpha$ -фазы ( $\alpha = o, w$ );  $x$  — пространственная координата. При этом в условиях двухфазного насыщения водонасыщенность  $S_w = 1 - S_o$ .

Неоднородность ПС перпендикулярна к направлению потока и имеет периодическую структуру (чередование слоев крупного и мелкого песка). В предположении много- или тонкослойности использована методика осреднения для получения эффективных транспортных уравнений. Форма этих уравнений сильно зависит от числа капиллярности. Метод может быть применен к неоднородной среде, у которой пористость, проницаемость и функция Леверетта являются периодическими.

Для расчета динамического несмешивающегося вытеснения нефти водой выведены аналитические уравнения двухфазного течения с учетом локальных КД по модели пучка капилляров [20]. Эти уравнения были использованы при условии постоянного понижения давления поперек пучка капилляров. Найдены выражения для осредненного градиента давления и скоростей течения,

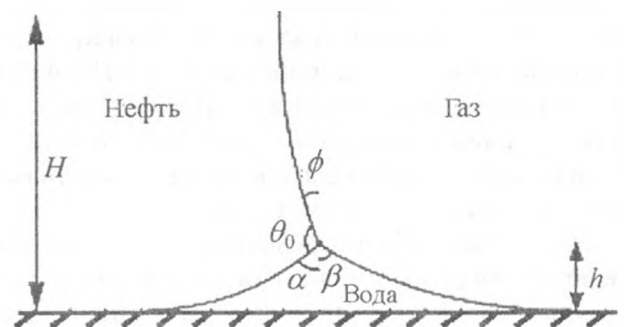


Рис. 2. Конфигурация трехфазной системы [15]

ОФП вычислены непосредственно из двухфазной формы закона Дарси. Обсуждается влияние понижения давления и вязкости на ОФП. Модель системы капилляров (состоящая из трубок, диаметры которых изменяются случайным образом в периодическом интервале вдоль направления потока), включая локальные КД Юнга—Лапласа, рассматривали с целью получить ОФП и макроскопическое КД.

Уравнения двухфазного потока через ПС обычно имеют второе слагаемое, соответствующее межфазному поверхностному сцеплению между двумя движущимися фазами. Причины и величина такого сцепления не вполне ясны. В работе [21] к транспортным уравнениям Калайджиджана добавлена концепция разделения, чтобы сконструировать новые транспортные уравнения, дающие более полное объяснение роли межфазного сцепления в двухфазном потоке. С помощью этих уравнений показано, что в природных ПС причиной такого сцепления являются капиллярные силы ПС, а не перенос количества движения поверхностью раздела, как это обычно предполагалось. Новые уравнения могут быть использованы также для объяснения механизма, за счет которого фронт насыщенности делается более резким при неустойчивом вытеснении.

### Взаимосвязь насыщенности, фазовой проницаемости, капиллярного давления, поверхностного натяжения

При изучении многофазных транспортных процессов большое внимание уделяется определению взаимосвязи основных гидродинамических параметров ПС и насыщающих ее фаз. В первую очередь это относится к соотношениям *ОФП—насыщенность*, *КД—насыщенность*. В статье [22] эти зависимости определяются экспериментально и говорится об областях применимости уравнения Леверетта для КД.

Ранее три эмпирических уравнения, связывающие относительную проницаемость воды с ее насыщенностью, были определены как лучшие для случая систем *НВЖ—вода* [23, 24]:

$$k_r = S_e^{0,5} \left[ 1 - \left( 1 - S_e^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad [25];$$

$$k_r = S_e^4 \quad [18]; \quad k_r = S_e^3 \quad [26].$$

Здесь  $S_e = (S_w - S_{wr}) / (1 - S_{wr})$  — эффективная насыщенность;  $m$  — эмпирический параметр;  $S_{wr}$  — остаточная водонасыщенность.

Важно отметить, что имеется множество подходов, используемых для описания зависимости ОФП от насыщенности в ПС. В работе [27] можно найти сравнение трех групп таких моделей, применительно к НС-фазе. На основе двух экспериментальных наборов данных протестирована способность этих моделей прогнозировать ОФП воздуха. Первая группа моделей — чисто эмпирическая, без вовлечения подгоночных параметров. В моделях второй группы, называемых здесь геометрически основанными моделями, ОФП НС-фазы выводится из кривой удержания С-фазы на основании идеализированной концепции поровой геометрии. Согласно этим моделям проницаемость НС-фазы изменяется в полном диапазоне насыщенности и является функцией насыщенности ПС НС-фазой. В моделях третьего типа (модели, основанные на аналогии, — аналоговые) это изменение ограничено более узким диапазоном в соответствии с концепцией, что только часть НС-фазы влияет на проницаемость, а также в предположении, что связь с эффективной насыщенностью этой сплошной НС-фазой может быть описана теми же математическими соотношениями, что и связь полной НС-насыщенности с ОФП в геометрически основанных моделях. С помощью аналоговых моделей, которые были выведены из геометрических путем простого перемасштабирования диапазона эффективной насыщенности, было обнаружено, что прогноз чувствителен к тому, была ли выбрана модель Бурдина или модель Муалема для соотнесения функции проницаемости и кривой удерживания. Установлено, что различия между этими двумя подходами в первую очередь вызваны различными показателями извилистости. Когда этот параметр был сделан гибким и определялся совмещением кривых на основе измеренных данных, было получено хорошее совпадение с экспериментальными воздухопроницаемостями.

Во многих исследованиях, учитывающих жидкость и воздух, эффективная проницаемость С-фазы  $k_w$  определяется из  $(p_c, S)$ -соотношения и измеренного значения  $k_w$ . Движением, а следовательно, и эффективной проницаемостью воздуха ( $k_{nw}$ ) в воздушно-жидкостной системе часто пренебрегают, особенно в тех случаях, когда исследуется движение воды в почве. Однако, если сосуществуют С- и НС-жидкости (несмешивающиеся), функция эффективной проницаемости НС-жидкости должна быть определена. Вместо использования косвенных методов опре-

деления зависимостей  $k_{nw}(p_c)$  или  $k_{nw}(S)$  предлагается методика непосредственного измерения с помощью пермеаметра [28], который применим при установившемся потоке НС-жидкости во всем диапазоне значений  $p_c$  и  $S$ . При этом в качестве НС-жидкости можно использовать как легкие, так и тяжелые НВЖ.  $k_{nw}$  вычисляется как функция  $p_c$  и  $S$  по измеренным скоростям потока и разнице плотностей между С- и НС-жидкостями. Предложенная методика может применяться как во время дренирования, так и во время пропитки.

Большинство существующих  $(p_c, S)$ -функций имеют значительное ограничение в области, где насыщенность стремится к нулю. В основной части предыдущих исследований стандартные кривые расширяли до адсорбционной области, требуя при этом нового подбора параметров пересмотренной кривой в соответствии с экспериментальными данными. В отличие от них метод, излагаемый в работе [29], предоставляет возможность простого обобщения имеющейся кривой КД до адсорбционной области без пересчета ее параметров. Сопоставление модели с экспериментальными данными демонстрирует хорошее соответствие.

Интересно влияние смачиваемости ПС на трехфазные ОФП. При исследовании трехфазного течения в водо-, нефте- и смешанносмачиваемых песчаных ПС [30] для измерения ОФП нефти и воды при гравитационном дренировании использовали СТ-сканирование. В аналогичных экспериментах был измерен перепад давления в газовой фазе для определения ОФП газа.

Таким образом, найдены все три относительные проницаемости как функции насыщенности. Оказалось, что ОФП газа при одинаковой газонасыщенности в нефтесмачиваемой среде примерно вдвое больше, чем в водосмачиваемой. ОФП воды в водосмачиваемой среде и ОФП нефти в нефтесмачиваемой среде совпадают. В водосмачиваемой среде ОФП нефти оценивалась как  $k_{ro} \sim S_o^4$  при  $S_o > S_{or}$ , где  $S_{or}$  — нефтенасыщенность, остающаяся после водного смыва. Для октана  $k_{ro} \sim S_o^2$  при  $S_o < S_{or}$ , а для декана  $k_{ro}$  резко падает при  $S_o < S_{or}$ . ОФП воды в нефтесмачиваемой среде подобна ОФП нефти в водосмачиваемой среде для нерастекающейся нефти, такой как декан.

Разработана также модель циклического трехфазного вытеснения для растекающихся и нерастекающихся нефтей по схеме пучка смешанносмачиваемых капилляров [31].

Аналитически определены все возможные последовательности заполнения пор и обнаружено, что число физически допустимых вариантов занятия пор фактически весьма ограничено. При наличии типичных нерастекающихся систем *газ—нефть—вода*, чтобы увидеть все типы возможного качественного поведения нерастекающихся нефтей, требуется рассмотреть лишь два важных случая. Эти случаи имеют место, когда в нефтесмачиваемых порах вода или газ являются промежуточносмачивающими, что является следствием величины контактного угла:  $\cos \theta_{gw}^\circ > 0$  или  $\cos \theta_{gw}^\circ < 0$  соответственно. В результате анализа полученных вариантов занятия пор показано, что в различных областях диаграммы-треугольника, по осям которой откладываются значения трех фазовых насыщенных, выполняются различные соотношения между КД и ОФП. Для нерастекающейся нефти можно обнаружить до трех таких различных областей, а для растекающейся — две.

Хорошо известно, что соотношение между КД и насыщенностью в задаче двухфазного течения проявляет эффекты "с памятью", в частности, *гистерезис*. Полное явное представление гистерезиса в модели многофазного течения является сложной задачей. Еще одно осложнение связано с тем фактом, что  $(p_c, S)$ -соотношения, определенные в статических условиях, несущественны в динамике. Имеются также и такие  $(p_c, S)$ -зависимости, которые учитывают динамические эффекты, но комбинация гистерезисных и динамических эффектов в капиллярном соотношении до сих пор не рассматривалась. Существуют новые модели капиллярного гистерезиса, которые включают в себя и динамические эффекты [25].

В другой математической модели двухфазного потока (нефть и вода) в смачиваемой водой ПС для учета гистерезиса относительной проницаемости описан процесс захватного сцепления [32], согласно которому капли нефти создаются (во время промачивания) и исчезают (во время дренирования) с различными скоростями, что приводит к зависимому от истории насыщению ПС захваченной и присоединенной нефтью. Не учитывая капиллярной диффузии, поток описывают гиперболическим уравнением относительно насыщенности связанной нефти. Это уравнение содержит функциональные соотношения, которые зависят от типа течения (дренирование или пропитка) и параметров истории процесса.

При решении проблем, связанных с определе-

нием зависимостей гидродинамических параметров систем, используется и моделирование на микроуровне. Вычислительные сетевые модели в поровом масштабе описывают двухфазное течение в пористой среде, рассчитывая индивидуальные межфазовые поверхности на поровом уровне и отслеживая перемещение этих границ по сети пор. Используя технику осреднения по объему, эти модели способны воспроизводить соотношения между измеренными переменными, такими как КД, насыщенность и ОФП. С помощью сетевой модели вычислены зависимости между КД, насыщенностью, площадью МП и длинами пограничных линий [33]. Далее рассматривается идея о том, что использование расширенного соотношения между КД, насыщенностью и площадью МП позволяет устранить влияние гистерезиса между процессами пропитки и дренирования. Для одного из примеров поровой сети обнаружено, что гистерезис может быть существенно снижен с помощью определенных смещений, которые соответствуют экспериментально наблюдаемым перемещениям МП и, следовательно, физически допустимы.

Еще одна сетевая модель разработана для проверки выведенных в последнее время гипотез, позволяющих оценить взаимосвязь между КД, насыщенностью и площадью МП [34]. Моделировали микроуровневые физические процессы, а для получения макроскопических величин насыщенности и площади МП на единицу объема ПС использовали объемное осреднение. Результаты показали, что на уровне сплошной среды существует гладкая, хотя и сложная функциональная зависимость. Эти результаты имеют непосредственное отношение к моделированию процессов распространения НВЖ в ПС.

### Капиллярные барьеры

Чтобы отклонить жидкий загрязнитель от чувствительных подземных областей, часто используют искусственные капиллярные барьеры. И наоборот, поток, направляемый по естественным капиллярным барьерам, может повышать опасность загрязнения грунтовых вод, уменьшая время миграции и площадь контакта. В работе [35] представлено новое экспериментальное исследование потока при наличии капиллярных барьеров и его последующий анализ. Результаты этого изучения говорят о том, что наклон грубого слоя и скорость инфильтрации в значительной

степени будут определять эффективность капиллярных барьеров и что капиллярные барьеры являются менее эффективными, чем предполагалось ранее.

Влияние неоднородности на характеристики капиллярных барьеров исследовали с помощью численного моделирования [36]. Рассматривались три системы, включающие слой измельченной почвы, лежащий над слоем крупного гравия с 1) однородными, 2) слоисто-неоднородными и 3) случайно-неоднородными свойствами. Число боковых отклонений над слоем гравия в условиях установившегося потока сравнивалось с числом экспериментов. В слоисто-неоднородной системе результаты были лучшими, наблюдались локализованные капиллярные барьеры, задерживающие проникновение в слой гравия. Наоборот, система со случайной неоднородностью показала наихудшие результаты вследствие канального течения, которое произвело многочисленные области проникновения внутрь слоя гравия. Результаты однородной модели оказались сравнимы с результатами для слоистой неоднородности. Они показали, что однородная модель может быть использована для оценки среднего поведения слоисто-неоднородных систем в разумном диапазоне точности.

Представленные в литературе аналитические решения задач о течении по границам раздела грунтов грубой и тонкой структур, численные модели этих течений и оценки влияния анизотропии на отклоняющую способность таких систем в большинстве своем относятся к случаям, когда наклон границы предполагался постоянным. Показано, что как с точки зрения перспективы качества (способность отклонять жидкость), так и с позиции перспективы проектирования (простота вычисления отклоняющей емкости) форма поверхности раздела должна быть параболической. Такая форма удваивает отклоняющую способность капиллярного барьера [37].

### Заключение

Проведен обзор зарубежной литературы последних лет, связанной с моделированием задач многофазного переноса в природных ПС с учетом капиллярных эффектов, во многом определяющих совместное поведение несмешивающихся фаз в поровом пространстве. Центральным моментом исследований в данном случае является выявление зависимостей КД и ОФП

от насыщенности, поверхностного натяжения и других характеристик ПС и насыщающих ее фаз. Получение результатов по данному вопросу осложняется, как правило, тем, что для зависимости *КД*–*насыщенность* наблюдается гистерезис по отношению к процессам пропитки-дренирования. То есть *КД* зависит не только от мгновенной величины насыщенности, но и от истории ее изменения. Это явление требует более подробного изучения, поскольку позволяет более точно описывать процессы массопереноса в ПС. Ряд исследований посвящен изучению различно-смачиваемых сред, а также исследованию поведения НВЖ в набухающих средах.

В литературе рассматриваются разные подходы к математическому моделированию транспортных процессов. Наиболее частым является применение численных методов для решения систем макроскопических уравнений. Изложенные подходы авторы используют при моделировании ряда экологически важных процессов. Во-первых, это прогноз области и скорости загрязнения почв НВЖ и исследование различных сценариев их проникновения; во-вторых — оптимизация и проектирование искусственных капиллярных барьеров, способных сдерживать или отклонять поток загрязнителя от чувствительных областей природных сред; в-третьих — разработка методов восстановления загрязненных почв.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03–04–48784) и МНТЦ (код проекта 2419).

### Список литературы

1. *Khachikian C., Harmon T. C.* Nonaqueous phase liquid dissolution in porous media: current state of knowledge and research needs // *Transport in Porous Media*. January 2000. Vol. 38, No 1–2. P. 3–28.
2. *Newell C. J., Acree S. D., Ross R. R., Huling S. G.* Light nonaqueous phase liquids // *Ground Water Issue*. U. S. EPA, R. S. Kerr Environ. Res. Lab., Ada, 1995.
3. *Huling S. G., Weaver J. W.* Dense nonaqueous phase liquids // *Ibid.* 1991.
4. *Powers S. E., Loureiro C. O., Abriola L. M., Weber W. J., Jr.* Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems // *Water Resources Res.* 1991. Vol. 27, No 4. P. 463–477.
5. *Pinder G. F., Abriola L. M.* On the simulation of nonaqueous phase organic compounds in the subsurface // *Ibid.* 1986. Vol. 22, No 9. P. 109S–119S.
6. *Mercer I. W., Cohen R. M.* A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation // *J. Contam. Hydrol.* 1990. Vol. 6. P. 107–163.
7. *Енттов В. М.* О проникновении жидких загрязнителей в водоносные пласты // *ПММ*. 1999. Т. 63. Вып. 2. С. 276–288.
8. *Енттов В. М.* Микромеханика течений в пористых средах // *Изв. АН СССР. Сер. МЖГ*. 1992, № 6. С. 90–102.
9. *Миرونенко В. А., Петров Н. С.* Загрязнение подземных грунтовых вод углеводородами // *Геоэкология*. 1995. № 1. С. 3–27.
10. *Миرونенко В. А., Румынин В. Г.* Проблемы гидрогеоэкологии. М.: Изд-во Московского гос. горного ун-та, 1998.
11. *Дерюгин Ю. Н., Костерин А. В.* Математическое моделирование загрязнения грунтовых и подземных вод // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Математическое моделирование физических процессов*. 1998. Вып. 4. С. 26–30.
12. *Конюхов В. М., Костерин А. В., Чекалин А. Н.* Моделирование распространения тяжелых жидких загрязнений в анизотропном неоднородном водоносном пласте с учетом инфильтрации // *Материалы науч.-метод. конф. "Экологические проблемы гидрогеологии"*. VIII Толстихинские чтения. 16–17 ноября 1999 г. С.-Пб., 1999. С. 190–195.
13. *Gray W. G., Andrew F. B., Tompson W. E. S.* Closure conditions for two-fluid flow in porous media // *Transport in Porous Media*. April 2002. Vol. 47, No 1. P. 29–65.
14. *Gray W. G.* Thermodynamics and constitutive theory for multiphase porous-media flow considering internal geometric constraints // *Advances in Water Resources*. 1999. Vol. 22. P. 521–547.
15. *Van Kats F. M., Egberts P. J. P., van Kruijsdijk C. P. J. W.* Three-phase effective contact angle in a model pore // *Transport in*

- Porous Media. 2001. Vol. 43, No 2. P. 225–238.
16. *Fenwick D. H., Blunt M. J.* Calculating three-phase relative permeabilities using network modeling // 5th European Conference on the Mathematics of Oil Recovery. Leoben, Austria. 3–6 September 1996.
  17. *Van Duijn C. J., Mikelic A., Pop I. S.* Effective equations for two-phase flow with trapping on the micro scale // SIAM J. Appl. Math. 2002. P. 1531–1568.
  18. *Corey A. T.* The interrelation between gas and oil relative permeabilities // Producer's Monthly. 1954. Vol. 19. P. 38–41.
  19. *Hilpert M., Glantz R., Miller C. T.* Calibration of a pore-network model by a pore-morphological analysis // Transport in Porous Media. 2003. Vol. 51, No 3. P. 267–285.
  20. *Bartley J. T., Ruth D. W.* Relative permeability analysis of tube bundle models, including capillary pressure // Ibid. 2001. Vol. 45, No 3. P. 445–478.
  21. *Bentsen R. G.* The physical origin of interfacial coupling in two-phase flow through porous media // Ibid. Vol. 44, No 1. P. 109–122.
  22. *Bentsen R. G.* The role of capillarity in two-phase flow through porous media // Ibid. 2003. Vol. 51, No 1. P. 103–112.
  23. *Demond A. H., Roberts P. V.* Estimation of two-phase relative permeability relationships for organic liquid contaminants // Water Resources Res. 1993. Vol. 29, No 4. P. 1081–1090.
  24. *Demond A. H., Rathfelder K., Abriola L. M.* Simulation of organic liquid flow in porous media using estimated and measured transport properties // J. Contam. Hydrol. 1996. Vol. 22. P. 223–239.
  25. *Beliaev A. Yu., Hassanizadeh S. M.* A theoretical model of hysteresis and dynamic effects in the capillary relation for two-phase flow in porous media // Transport in Porous Media. 2001. Vol. 43, No 3. P. 487–510.
  26. *Wyllie M. R. J.* Relative permeability // Petroleum Production Handbook. Vol. II. Reservoir Engineering / Ed. by T. C. Frick and R. W. Taylor. New York: McGraw-Hill, 1962. P. 25.1–25.14.
  27. *Dury O., Fischer U., Schulin R.* A comparison of relative nonwetting-phase permeability models // Water Resources Res. 1999. Vol. 35, No 5. P. 1481–1493.
  28. *Dane J. H., Hofstee C., Corey A. T.* Simultaneous measurement of capillary pressure, saturation, and effective permeability of immiscible liquids in porous media // Ibid. 1998. Vol. 34, No 12. P. 3687–3692.
  29. *Webb S. W.* A simple extension of two-phase characteristic curves to include the dry region // Ibid. 2000. Vol. 36, No 6. P. 1425–1430.
  30. *Dicarlo D. A., Sahni A., Blunt M. J.* The effect of wettability on three-phase relative permeability // Transport in Porous Media. 2000. Vol. 39, No 3. P. 347–366.
  31. *Van Dijke M. I. J., McDougall S. R., Sorbie K. S.* Three-phase capillary pressure and relative permeability relationships in mixed-wet systems // Ibid. 2001. Vol. 44, No 1. P. 1–32.
  32. *Van Kats F. M., van Duijn C. J.* A mathematical model for hysteretic two-phase flow in porous media // Ibid. Vol. 43, No 2. P. 239–263.
  33. *Held R. J., Celia M. A.* Modeling support of functional relationships between capillary pressure, saturation, interfacial area and common lines // Advances in Water Resources. 2001. Vol. 24, No 3–4. P. 325–343.
  34. *Reeves P. C., Celia M. A.* A functional relationship between capillary pressure, saturation, and interfacial area as revealed by a pore-scale network model // Water Resources Res. 1996. Vol. 32, No 8. P. 2345–2358.
  35. *Walter M. T., Kim J.-S., Steenhuis T. S., Parlange J.-Y., Heilig A., Braddock R. D., Selker J. S., Boll J.* Funneled flow mechanisms in a sloping layered soil: laboratory investigation // Ibid. 2000. Vol. 36, No 4. P. 841–849.
  36. *Ho C. K., Webb S. W.* Capillary barrier performance in heterogeneous porous media // Ibid. 1998. Vol. 34, No 4. P. 603–609.
  37. *Selker J.* Design of interface shape for protective capillary barriers // Water Resources Res. 1997. Vol. 33, No 1. P. 259–260.