MODELO FLEXIBLE PARA CARACTERIZAR LA CONTAMINACIÓN EDÁFICA: ADAPTACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN NORMAL DE DISPERSIÓN HIDRODINÁMICA A DIFERENTES CASOS DE DESPLAZAMIENTO HÍDRICO MISCIBLE¹

Warren Forsythe*

Palabras clave: Suelos tropicales, dispersión sesgada, contaminación hídrica, modelo de desplazamiento miscible. Keywords: Tropical soils, biased dispersion, hydric contamination, miscible displacement model.

RESUMEN

El trabajo muestra una adaptación del modelo analítico de distribución normal equitativa de micro velocidades (comparada con la velocidad del plano, p=1, del flujo de pistón) para explicar la dispersión hidrodinámica, y la distribución sesgada en el transporte de solutos y en el flujo hídrico unidimensional en el suelo. La versión de la ecuación escogida incluye 2 constantes sin dimensión: la P_e, correspondiente al número de Peclet, y R, el factor de interacción soluciónsuelo. La curva de avance del efluente para un pulso continuo de solución de concentración c₀ que se desplaza en una columna saturada con agua destilada, se expresa así:

 $c/c_0=1-\int_{z=-\infty}^{z}(1/\sqrt{2\pi}) \operatorname{Exp}(-z^2/2) dz$, donde $z=(R-p)/(2Rp/P_e)^{\frac{1}{2}}$, y p es el número de volúmenes de poros desplazado, siendo el volumen definido por el plano de muestreo del efluente; c es la concentración del efluente y z es el número de desviaciones estándar. El modelo de distribución equitativa se explica usando los datos de un caso experimental. La ecuación contiene la integral de la curva normal estándar que se encuentra en la lista de funciones de Microsoft Excel, lo cual facilita el cálculo en hoja electrónica (programa incluido) y una inspección visual rápida

ABSTRACT

A flexible model to characterize soil contamination: adaptation of the normal distribution of hydrodynamic dispersion to different cases of hydric miscible displacement. The analytical model of normal equitable distribution of micro velocities (compared to the velocity of the plane, p=1, of piston flow) for hydrodynamic dispersion has been adapted to also handle cases of biased distribution in solute transport in onedimensional soil moisture flow. The selected version of the equation includes two constants dimensionless: P_a the Peclet number, and R, the solution-soil interaction factor. The effluent breakthrough curve for a continuous pulse of solution with concentration co, which displaces a soil column saturated with distilled water, is expressed as follows:

 $c/c_0=1-\int_{z=-\infty}^{z}(1/\sqrt{2\pi}) \operatorname{Exp}(-z^2/2) dz$, where $z=(R-p)/(2Rp/P_e)^{V_2}$, and p is the number of pore volumes displaced, with the volume defined by the plane of sampling of the effluent, whose concentration is c; z is the number of standard deviations. The equitable distribution model has been explained by using data from an experimental case. The equation contains the standard integral of the normal curve, which is found in the Microsoft Excel list of functions and this

Recibido el 14 de enero del 2004. Aceptado el 16 de abril de 2004.

Centro de Investigaciones Agronómicas, Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica. Correo electrónico: forsythe@racsa.co.cr

para determinar P_e de los datos experimentales. R es el valor de p cuando $c/c_0=0,5$. Si se conserva el plano de referencia, p=1, del flujo de pistón. Entonces cuando R<1 ó >1, resulta una distribución sesgada. R=1, cuando no hay interacción solución-suelo y la distribución es equitativa. Se probó el grado de asociación r² (programa incluido) entre los valores calculados (ajustados) y experimentales de c/c₀ para valores seleccionados de p de una variedad de suelos: una arena Ben Lomond con P_=203,4, R=1, y r^2 =0,99; un franco arcilloso Aiken (suelo rojo, agregados 1-2 mm), P_=9, R=0,92, y r²=0,99, ambos de California, EE.UU.; un arcilloso Oxic Dystropept, La Selva, Costa Rica, muy agregado, Pe=0,4 (muestra flujos preferenciales), R=0,11 y r²=0,88; un Hapludult de 48% de arcilla y 32% de limo de Guadalupe, Peréz Zeledón, Costa Rica con Pe=9, R=2 y r²=0,99; y un Latosol rojo oscuro, Petrolina, Brasil, P_e=15, R=2,9, y r²=0,99.

INTRODUCCIÓN

El desplazamiento hídrico miscible es un proceso que contribuye a la comprensión del transporte de solutos en actividades como el fertiriego y la lixiviación en el suelo y en relaciones físicas de la contaminación. En el campo de ciencias del suelo el fenómeno se comprueba en el laboratorio durante la determinación de la capacidad de intercambio de cationes; en este caso una columna corta, de suelo mezclado con acetato de amonio, se coloca en un embudo Buchner y se lava con más acetato de amonio para eliminar las bases desplazadas por el NH_{A}^{+} . Originalmente se esperaba que con el paso de un solo volumen de solución de desplazamiento, todos los cationes se eliminarían del suelo y se pensaba que todos los cationes se irían en la solución desplazante del pistón que pasaba a través de la columna de suelo. Sin embargo, la experiencia indica que debido a la absorción o precipitación de cationes en el suelo hay que pasar varios volúmenes de desplazamiento de acetato de amonio a través del suelo antes de eliminar las bases en solución. Ejemplos de este fenómeno se describen en Reynolds et al. (1994) quienes mencionan que la facilitates a rapid spreadsheet calculation (program included) and visual inspection to determine P_a from experimental data. R is the value of p when $c/c_0=0.5$. The reference plane, p=1, of piston flow is conserved. Therefore, when R < 1 or >1, a biased distribution occurs. R=1, when there is no solution-soil interaction and the distribution is equitable. The degree of association r² (program included), was tested between the calculated (fitted) and experimental values of c/c0 for selected values of p for a variety of soils: a Ben Lomond sand with $P_e=203.4$, R=1, and r²=0.99; an Aiken clay loam (red soil,1-2 mm aggregates), Pe=9, R=0.92, and $r^2=0.99$, both soils from California, EE.UU.; a clayey Oxic Dystropept, La Selva, Costa Rica, very aggregated, P_=0.4 (shows preferential flows), R=0.11, and r^2 =0.88; a Hapludult with 48% clay and 32% silt, $P_{a}=9$, R=2 and $r^{2}=0.99$, Guadalupe, Perez Zeledón, Costa Rica, and a dark red Latosol, Petrolina, Brazil, $P_e=15$, R=2.9 and $r^2=0.99$.

velocidad de movimiento de nitratos en Andisoles es menor que la del agua del suelo; la influencia de la fase sólida del suelo también se documenta en varios trabajos sobre toxicidad de manganeso resumidos por El-Jaoual y Cox (1998), en los que se menciona que la interacción entre el Fe y el Mn tiende a ser negativa en soluciones nutritivas, neutra en medio de crecimiento arenoso y positiva cuando las plantas crecen en el suelo natural.

Burd y Martín (1923), desplazaron la solución de una columna de suelo saturado, colocada sobre un filtro poroso, con un pulso continuo de agua destilada, con la esperanza de expulsar la solución del suelo saturado tal como se encontraba en el suelo. Al principio las alícuotas del efluente tenían una composición y concentración casi constante, hasta que llegó un momento en que la concentración comenzó a disminuir gradualmente en vez de caer abruptamente a cero, como se hubiera esperado en un pulso unidimensional de agua en forma de pistón, con una interfase plana entre el agua destilada y la solución del suelo.

La disminución gradual de la concentración del efluente sugiere la ocurrencia de una forma de mezcla entre la solución del suelo y el agua destilada a una rata mucho mayor que la difusión molecular. Debido a que la velocidad de líquido en los poros (o intersticios) varía en diferentes puntos en el suelo, la interfase plana entre el agua destilada y la solución que existe al entrar el pulso de agua se deforma a medida que esta avanza en el suelo y después de que la interfase se arruga y forma una zona de dispersión por los 2 lados del plano virtual del pistón (como si no estuviera deformado), tal como se muestra en la figura 1. El caso de la figura 1 es el avance de un pulso continuo de solución en un suelo saturado con agua destilada. Esta dispersión produce una mezcla en el efluente. Este proceso fue denominado "dispersión hidrodinámica" por Day (1956) quien usó las teorías hidrodinámicas de Scheidegger (1954) para desarrollar ecuaciones que explican el fenómeno. Estas relaciones fueron desarrolladas para casos donde no hubo interacción entre el soluto y el suelo, por ejemplo soluciones de NaCl en suelos arenosos o cuentas de vidrio. La concentración de la solución en la interfase solución-agua destilada, con relación a su posición promedio (el plano virtual del pistón) está afectada por la distribución normal de la misma. La ecuación de dispersión hidrodinámica tiene una

forma idéntica a la de difusión molecular, a pesar de que la dispersión hidrodinámica es un fenómeno muy diferente ya que a esta la acompaña la advección (movimiento en masa), mientras que la difusión molecular ocurre con o sin advección. En el presente trabajo se propone una adaptación del modelo de distribución normal de micro velocidades para tratar también casos de distribución sesgada en el transporte de solutos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Modelo de dispersión de distribución normal

La figura 1 muestra la curva de avance (CAS) del pulso continuo unidimensional de una solución de NaCl de concentración c_0 , que se mueve en un suelo saturado con agua destilada y la curva de avance del efluente (CAE) (en inglés breakthrough curve o BTC). La curva que se forma por los puntos fbd es la CAS y representa la probabilidad de que un espacio poroso infinitésimo con agua en la posición x_i esté totalmente ocupado por la solución de c_0 . O sea que de 100 pruebas al azar en el plano que corresponde a x_i, n



Fig. 1. Movimiento de un plano virtual el cual es la superficie de un pistón virtual de solución de concentración c₀ de un pulso continuo que avanza en el suelo saturado con agua destilada. Datos de la Fig. 5 de Day (1956). R=1, P_e=203,4.

pruebas (la probabilidad) van a tener solución de c₀. La velocidad promedio del líquido en los poros se identifica como v y la velocidad de partículas individuales del líquido como v_i. Para un tiempo de pulso t, la distancia vt=x (prom.) corresponde al plano virtual del pistón, mientras que para cualquier otra distancia x_i=v_it. La distribución de la probabilidad con x_i sigue la curva fbd. Si t_1 es el tiempo requerido para atravesar L entonces $vt_{I} = x(prom.) = L$, valor que corresponde al largo de la columna o a la distancia de muestreo del efluente. En el sistema de dispersión que se define en la figura 1, L corresponde al largo de un volumen de poros, p de la columna. Entonces el plano virtual del pistón donde p=1 representa el plano de referencia de la dispersión normal. La curva normal abd (punteada) en la figura 1, representa la densidad de probabilidad la cual es simétrica y es la frecuencia de ocurrencia de un valor de v_i expresado en términos de z, el número de desviaciones estándar; cuando la velocidad es v, z=0, y la frecuencia es 0,3991. El área bajo la curva de densidad de probabilidad entre 2 límites de z (cuya escala se encuentra en la abscisa a partir de p=1) es la probabilidad de ocurrencia entre dichos límites. El área marcada bajo la curva de densidad de probabilidad está registrada como 0,1 de probabilidad acumulada en el punto c de la fbd. El punto d corresponde a 0 de probabilidad, el punto b a 0,5 y el punto f a 1,0 de probabilidad acumulada. La ocurrencia de $c/c_0=0,5$ y el volumen de poros, p=1, es una característica de esta distribución normal equitativa. La relación entre las curvas de densidad de probabilidad y de probabilidad acumulada se explica en textos de estadística (Steele y Torie 1960).

La figura 1 muestra la CAS en el suelo y la CAE. En la CAS, cuando x=L=x (prom.) y se está muestreando efluente al final de L, la parte bd ya habría salido de la columna del suelo, entonces la concentración del efluente está indicada por la curva abe, la cual es la CAE. Nótense que CAE=1-CAS y CAS=1-CAE. La figura 1 tiene 2 escalas de distancia en la abscisa: 1) p, el número de volúmenes de poros o largos de columna (L). La distancia desde la superficie de la entrada de la columna, x, se calcula usando pL. 2) z, la escala estadística de desviaciones estándar. Para ilustrar las relaciones básicas, se puede usar el experimento de Day (1956), cuyo resultado se muestra en la figura 1. En este caso, se llenó un recipiente cilíndrico de 10,5 cm de diámetro $(\text{área}=86,55 \text{ cm}^2)$ y una profundidad de 26 cm (L) con Arena Ben Lomond; el recipiente tenía el fondo perforado para permitir el paso del líquido. El volumen de la arena fue 2250 cm³ y cuando se saturó, el volumen de agua destilada fue de 845 cm³ siendo este valor igual al volumen de poros, que también se puede definir para un volumen de líquido en un suelo no saturado según Biggar y Nielsen (1962) como el volumen de agua en la columna con base en la humedad del suelo seco al horno (105°C). La porosidad de la arena empacada sería 845/2250 = 0.37.

En el estudio, se aplicó un pulso continuo de agua de una solución de 0,14 M de NaCl (c_0) con un dispositivo de nivel constante, manteniendo una profundidad de 1 cm sobre la arena previamente saturada. Se adicionó un volumen grande de solución (1 litro), cantidad suficiente para crear una condición de pulso continuo, es decir que en la figura 1 la concentración del efluente subía hasta un valor constante de c_0 . La lámina de c_0 antes de entrar la columna es=1000 cm³/86,5 cm²=11,5 cm. Para el caso:

x=distancia a lo largo del flujo de la columna. Un valor específico de x puede significar la distancia de la columna o del plano de muestreo. En este caso x=26 cm. También se usa L para indicar este valor.

t=tiempo del recorrido del pulso en la columna.

v=velocidad promedio en el medio poroso o velocidad de poros. v=v (flux o Darciana)/E. En este caso=0,626 cm min⁻¹.

v_i=la velocidad de partículas individuales del líquido.

 t_0 =tiempo requerido para la entrada del pulso de agua salada. En este caso=50 min.

 t_L =tiempo requerido para recorrer L. L=26 cm y t_r =41,5 min. para el plano virtual.

 t_i =tiempo de recorrido de partículas individuales de líquido. Son también tiempos experimentales diferentes de $t_L(p=1)$ y corresponden a las muestras de efluentes.

t =0, cuando el agua salada comienza a entrar.

x (prom.) = \bar{x} = vt=distancia recorrida por el centro

de dispersión desde el punto inicial. También es la distancia del plano virtual del pistón virtual de agua salada.

 x_0 =es la penetración del pistón virtual del pulso de c_0 o la profundidad de la capa salada inmediatamente después de entrar el medio poroso sin dispersión. En este caso x_0 =11,55/0,375=30,8 cm.

 $\sigma_{\rm D}$ es la desviación estándar de la dispersión normal desde el plano del pistón que avanza y se calcula como: $\sigma_{\rm D} = \sqrt{2Dt}$

D=factor de dispersión. En este caso D=0,080 cm² min⁻¹ (determinado por prueba y error después del ensayo).

Volumen de poros=volumen de poros en la columna de arena. En este caso=845 cm³. Se puede expresar por unidad de área seccional de poros, el cual será el largo de la columna, 26 cm. También se puede expresar como el tiempo requerido para recorrer la distancia de 26 cm, es decir 26/v=26/0,626=41,5 min.

La figura 1 muestra que la curva de avance del soluto (CAS) según el modelo de distribución normal de las arrugas de la interfase solución-agua destilada es sigmoide y puede expresarse de la siguiente manera:

$$c/c_0(z) = \int_{z=-\infty}^{z} (1/\sqrt{2\pi}) \operatorname{Exp}(-z^2/2) dz$$
 (1)

donde $z=(x-vt)/\sqrt{2Dt} y$ la relación es la curva normal estándar o unitaria, la cual utiliza la escala z (Day 1956, ec.7). La ecuación es la solución de la ecuación diferencial:

$$c/t=D c^{2}/x^{2}$$
 (2)

para las condiciones: c=c₀, x=0, t 0 c=0, x>0, t=0

La curva de avance del efluente con el soluto (CAE) es 1-CAS y su cálculo se muestra en el cuadro 1. Los cálculos están de acuerdo con el trazo y los datos experimentales (t=0-60 min.) de la CAE en la figura 1 (Cuadro 3). El valor de la CAE se calcula con la ec.(1) o se toma del cuadro 1 y de esta manera:

$$c/c_0 = 1 - \int_{z=-\infty}^{z} (1/\sqrt{2\pi}) Exp(-z^2/2) dz$$
 (3)

donde $z=(x - vt_i)/\sqrt{2Dt_i}$

Cuadro 1.	Hoja electrónica	de Microsoft I	Excel 2000	, del c	cálculo d	$\frac{1}{c_0}$	de la	CAE=1-c/c ₀ (z),	en relación	con	p, e	l # de
	volúmenes, el nú	mero Peclet P _e ,	y R.			0		0			-	

	A	B	C	D	È	F	G	н	- I
1	Titulo:	1.0000	0			- 20			
2			Código CAEpulsoContixoPecielSchwarrz				R =	1	
3	Versión con nú	mero Peclet, P.					P. =	203,4	
4	z =(R-p)/(2Rp/	P.11/2.	1	1		Vel.,v, de poros. =		0,626	cm/min.
5	Cálculo de la C	AE(BTC) pere un	n pulso continuo.			x (o L) =		26	cm.
6				a ₀ =	30,8	cm			
7				Sec. and		1	la su a su		11 12 12
8	clc _e (z) =	ſ	(1/-	277) 302.		o Distribució	n normal Estand	v(z) en Excel.	
9			=-inf						
10									
11	vol.de eff.cc			1000					
12	p,No.de vois	0,72	0,8	0,84	0,98	1	1,04	1,2	1,44
13	s(min.)	30	33,2	35	40	41,5	43	50	60
14	P.	203,4	203,4	203,4	203,4	200,4	203,4	203,4	203,4
15	R	1	1	1	1	1	1	1	1
16	2	3,327762011	2,254004457	1,760519404	0,411703777	0	-0,395552194	-1,841195264	-3,697701969
17	o/o ₄ (x)	0,99956221	0,9679332	0,960840155	0.659721682	0,5	0,346217752	0,032796414	0,000108811
18	CAE.1-o/ca(z)	0,00043779	0,0120668	0,039159645	0,340278318	0,5	0,653782248	0,967203586	0,900891189
19	110000	100 0000		1997					199
20		Programa: Date	x: File 12. H2.	H3./Fórmula par	a z:810.=(815-	DIZVRAZ(2*	015*012/014)		1
21		copiado hasta columna I.//Fórmula para cic0 debido a z:B17:=DISTR.NORM.ESTAND(B16) copiado							
22		hasta columna I.//Fórmula para CAE.B18:«1-817, copiado hasta columna I.//Fórmula para							
23		PerB14 =\$H3 copiedo haste columne 1./Fórmula pera R:B15:=\$H2 copiedo haste columna 1./							
24	S	Oerechos reser	vados Warren	Forsythe.octubre	.2002.				

La ec.(3) también se expresa en términos de la función del error, erf (del inglés, error function) de la siguiente manera:

$$c/c_0 = \frac{1}{2} (1 - \text{erf} \left[(x - vt) / \sqrt{4Dt} \right])$$
 (4)

donde $z = (x - vt) / \sqrt{4Dt}$

En el presente trabajo se usa la forma en la ecuación (3) porque la relación tiene la integral de la curva normal estándar, la cual se encuentra en la lista de funciones de Microsoft Excel. Del cuadro 1 se desprende que la versión Peclet de la ec. (3), la cual tiene como ejemplo la ec. (6), no presenta ninguna interacción entre el suelo y la solución. En el caso de sistemas con interacción se puede decir que:

$$z = (Rx - vt_i)\sqrt{2RDt_i}$$
(5)

Cuando no hay interacción, R, el factor de interacción=1 (Van Genuchten y Wierenga 1986).

El parámetro D, fue descrito por Scheidegger (1954) como el factor de dispersión. Day y Forsythe (1957) mostraron que D es proporcional a v y propusieron un factor $\beta = 2D/v$ (cm² cm⁻¹) como índice de dispersión, parámetro más característico del medio que de D. Se ha desarrollado otro parámetro más característico y sin dimensiones, conocido como el número Peclet, P_=vL/D, el cual es característico del sistema de dispersión de la columna (Van Genuchten y Wierenga 1986). Las ecuaciones (3) y (5) tienen versiones que usan el número P_e en lugar del factor de dispersión D, así como el número de volúmenes de poros, p, en lugar de x o el volumen de efluente en la abscisa. El valor de p=1 corresponde al volumen de poros con agua en una columna de suelo. Dicha versión es así:

$$z = (R-p)/(2Rp/P_{e})^{\frac{1}{2}}$$
 (6)

La ec.(6) se aplica a la ec.(3) (Cuadro 1).

-17

Para el modelo de distribución equitativa de dispersión hidrodinámica normal, sin interacción entre el soluto y el suelo, cuando el efluente alcanza p=1, c/c_0 es 0,5. El valor de c/c_0 se detecta como mayor de 0 cuando p=0,77. Para propósitos de cálculo se le asigna un valor de 0,01 a valores detectados como >0. Tal fue la naturaleza del resultado del experimento de Day (1956) cuando P_=203,4 (Figura 1). Nielsen y Biggar (1962) obtuvieron curvas de CAE sigmoides parecidas a la de la figura 1 para un sistema saturado de cuentas de vidrio de 200 µm de diámetro (P_=247,8) y para arena Oakley saturada. Sin embargo, en un suelo de textura franco arcillosa (serie Aiken) saturado con agregados de 1 a 2 mm de diámetro, la CAE no pasó por el punto $c/c_0=0,5$ cuando p=1. Esto se atribuyó a una mayor distribución de velocidades que las pronosticadas por la distribución normal. El valor de c/co detectado como >0, o sea 0,01, ocurrió cuando p=0,5 al que se puede llamar valor p (inicial) o p_i.

Ocurrencia de los modelos de distribución normal equitativa y no equitativa

Krupp y Elrick (1968) realizaron desplazamientos con soluciones saladas en columnas saturadas y no saturadas, empleando un dispositivo para introducir flujo no saturado en la columna. El flujo saturado produjo una CAE equitativa que pasó por el punto $c/c_0=0,5$ y p=1. Se puede usar el valor de p_i como un indicador de distribución de velocidades. Sin embargo, el valor de P_e es el indicador definitivo de tal condición. Valores aproximados de p_i=0,8 sugieren una distribución normal de velocidades mientras que valores aproximando la p_i=0,5 sugieren una distribución de velocidades mayor que la normal. Jardine et al. (1993) observaron lo contrario, o sea, una distribución normal para el flujo no saturado, en el que la CAE pasó por el punto $c/c_0=0,5$ y p=1, y una distribución mayor de velocidades para el flujo saturado con valores de p_i aproximados a 0,6. Terry y Mc Cants (1970) encontraron una distribución normal para pulsos cortos de flujo no saturado en el campo y citan otros trabajos con resultados parecidos. Biggar y Nielsen (1962), atribuyeron una mayor distribución al acoplamiento de la distribución de velocidades debida a la difusión con la dispersión de velocidades, causada por el movimiento hidrodinámico diferencial. Esto resulta en una distribución no normal sesgada que produce una CAE que no pasa por el punto $c/c_0=0,5$, p=1.

Biggar y Nielsen (1962) indicaron que dicha CAE se puede describir con la siguiente ecuación:

$$c/c_0 = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{(x - vt)}{\sqrt{4Dt}} + \frac{1}{2} \exp(vx/D) \right]$$

erfc
$$\left[\frac{(x - vt)}{\sqrt{4Dt}} \right]$$
(7)

Debido a que D de la ec.(7) es diferente de D en la ec.(3), se presenta mucha confusión con relación a las 2 constantes en la literatura. Kirkham y Powers (1972) han señalado este punto también y podría llamarse "la difusividad dispersiva". La D se puede considerar una función de D_d (dispersión) y D_f (difusión), o sea D=f (Dd, Df). Como las funciones de D_f y D_d son idénticas en las ecuaciones, se ha usado el símbolo D para las 2.

Estrategia de la adaptación

La ec. (7) fue desarrollada por Lapidus y Amundson (1952), Rafai *et al.* (1956) y Ogata y Banks (1961). Ogata y Banks (1961) demostraron que el segundo término en la ec.(7) puede ignorarse con un error menor de 5% cuando (vx)/D, es decir $P_e>133$. Además, los datos originales en el cuadro 44-3, de Van Genuchten y Wierenga (1986) demostraron una concordancia razonable entre la ec. (3) y la ec. (7) cuando $P_a>20$.

Aun así, hay situaciones cuando la ec. (7) no se ajusta a la dispersión sesgada. El Prince y Day (1977) mostraron un caso en el que la determinación de solo D no dio un buen ajuste a los datos, pero la determinación de las constantes D y V_u (el volumen de exclusión) permitió lograr un buen ajuste. La misma estrategia se puede aplicar a la ec. (3), la cual considera el uso del parámetro D como variable para hacer el ajuste con los datos experimentales. Si se usa la versión de la ec. (3), combinada con la ec. (5), se tienen las constantes D y R para lograr los ajustes. En realidad la ec. (3) incluye la constante R, la cual tiene un valor unitario porque se trata de un caso

sin interacción entre el soluto y el suelo. Al usar la ec. (3) combinada con la ec. (6), se tiene como variables las constantes P_e y R, y una solución analítica relativamente sencilla. La solución analítica tiene ciertas ventajas cuando se compara con la numérica. La numérica se ha usado en la solución de ecuaciones de transporte en el campo, donde se encuentra variabilidad espacial y temporal de los parámetros de transporte, flujo transitorio especialmente en suelos no saturados y variabilidad en las condiciones iniciales y de límites. Sin embargo, el uso de soluciones numéricas se ve restringido por la escasez de datos requeridos por sus modelos. Las soluciones analíticas facilitan estimaciones rápidas del comportamiento de solutos para escalas grandes de tiempo y espacio y proporcionan perspectivas directas y comprensivas sobre la física del proceso de transporte, que se hacen irreemplazables por soluciones numéricas (Bodvarsson et al. 2000, Leij y Van Genuchten 2002).

La versión de la ec. (3) combinada con la ec. (6) fue aplicada a los datos experimentales publicados de 5 suelos. Los datos experimentales dan p vs. c/c_0 de la CAE. R es el valor de p cuando $c/c_0=0,5$. Con el valor de R determinado se usan los patrones en las figuras 2, 3, y 4 para aproximar P_e, y su valor se precisa usando el programa en el cuadro 1. Se calcula el ajuste r² entre los datos experimentales y los calculados usando el programa "R2MejorAjusteCAE" (Cuadro 2). Un ejemplo del cálculo está dado para el suelo tratado en Nielsen y Biggar (1962) en la próxima sección. Lo mismo se hace para los otros 4 suelos.

Las condiciones de estudio de la arena Ben Lomond de California EE.UU. (Day 1956) ha sido indicadas en la explicación de la figura 1. En este caso se pudo calcular $P_e=vL/D$ de los datos experimentales. El franco arcilloso Aiken de California EE.UU. (Nielsen y Biggar 1962) fue puesto en un cilíndro de 30 cm de largo y 7 cm de diámetro. El Oxic Dystropept de la Selva, Costa Rica (Sollins y Radulovich 1968) fue una muestra no alterada cilíndrica de 20 cm de profundidad y 10,75 cm de diámetro. El Oxyaquic Hapludult de Guadalupe, Pérez Zeledón, Costa Rica (Schwartz 1998) fue una muestra no alterada cilíndrica de 15 cm de profundidad y 10,1 cm

÷	A	В	C	D	E	F	G
1	2	1				1	
2	Cálculo de r ² con	nparando datos de	un modelo (aquí	la CAE calculad	a o CAEcalc) con		
3	los datos experim	entales (aquí CAE	exp). Datos de la	Fig.4, Nielsen y	Biggar (1962)		
4	con R=0,92 y P.=	9.	(C	- 10 T.C			
5		n =	7				
6		1					
7	p	CAEcald,x1	CAEexp,x ₂	N ₁ N ₂	x1 ²	×2 ²	
8	5 - AB-0			and the lines	and the second		
9	0,5	0,094	0,01	0,00094	0,008836	0,0001	
10	0,6	0,18	0,12	0,0216	0,0324	0,0144	
11	8.0	0,383	0,43	0,16469	0,146689	0,1849	
12	1	0.57	0,62	0,3534	0,3249	0,3844	
13	1,2	0,71	0,72	0,5112	0,5041	0,5184	
14	1,4	0,815	0,82	0,6683	0,664225	0,6724	
15	1,6	0,683	0,9	0,7947	0,779689	0,81	
16	Total	3,635	3,62	2,51483	2,460839	2,5846	
17	(Total) ²	13,213225	13,1044				
18							
19							
20	E					699	
21	r = (nTotal x ₁ x ₂ -	Total x ₁ *Total x ₂)/	(nTotal x,2-(Tot	al x ₁] ²) ¹⁰ /(nTot	al x22 -{Total x2)2}	a	
22							
23	Entonces:						
24		deres and the second					
25	r =	0.993602019					
26	r ² =	0,987244972			Second Lange		
27	Programa: Datos	en B,C,D, y H5 // C	eldas copiadas e	en columna hast	a fila 15 : E9.=C9*	09	
28	F9:=C9*2, G9:=D	9*2 // C16:=SUMA	C9 C15),D16 =S	UMA(D9:D15),			
29	E16 = SUMA(E9.8	E15),F16:=SUMA(F	9:F15),G16:=SU	MA(G9:G15) // C	17:=C16*2,		
30	D17 =D18*2.// Fd	ormula de r.C25 =(\$	H5*E16-C16*D1	6)/RAIZ(\$H5*F1	5-C17)/RAIZ(\$H5*	G16-D17) //	
31	Fórmula de r ² :C2	6:=C25*2.		Contraction of the local			
32	Derechos reserva	ados.Warren Forsyt	he,abril/2003.				

Cuadro 2. Hoja electrónica de Microsoft Excel 2000 del cálculo del r² del ajuste entre datos calculados y experimentales de CAE.

de diámetro. En este suelo, el flujo a través de la muestra bajo–10 cm de agua, se realizó con su entrada regulada con una botella Mariotte para suministrar flujo bajo succión, y se conectó con la muestra con placas de vidrio poroso en los 2 lados. La salida del efluente también estuvo bajo una succión de sifón. El Latosol rojo oscuro de Brasil (Araujo *et al.* 1999) fue puesto en un cilindro de 30 cm de largo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cambios de la CAE de pulso continuo usando el modelo equitativo normal con variaciones en P_{ρ} y R

En las figuras 2, 3, y 4 se muestra la CAE cuando $P_e=0,1, 1, 10, y 100, y R=1, 0.9, 6 2$.

Estas combinaciones de P_e y R producen las CAE que corresponden a varios casos resumidos por Skaggs y Leij (2002), Nielsen y Biggar (1962) y Danckwerts (1953): a) flujo de pistón, línea vertical cuando p=1; b) dispersión longitudinal, R=1, P_=100; c) distribución amplia de tiempos de residencia o velocidades de partículas de solución, P_=10, R=0,9; d) absorción química o intercambio, Pe=10-100, R=2; e) exclusión de soluto, $P_e=100$, R=2; f) sin equilibrio, $P_e=1-10$, o f(p). Se nota que se conserva el plano de referencia, p=1, del flujo de pistón. Entonces cuando R<1 ó >1, la distribución es sesgada. Cuando R=1, no hay interacción solución-suelo y la distribución es equitativa. Si se considera el caso de la figura 4 de Nielsen y Biggar (1962) en el que la ec. (3) no se ajustó a los datos al variar solo el valor de D (P_a), se puede buscar de los datos experimentales, el



Fig. 2. Relación entre p y c/c_0 de la CAE cuando R=1 y $P_e=0,1, 1, 10$ y 100.



Fig. 3. Relación entre p y c/c_0 de la CAE cuando R=0,9 y P_e =0,1, 1, 10 y 100.



Fig. 4. Relación entre p y c/c_0 de la CAE cuando R=2 y $P_a=0,1, 1, 10 y 100.$

valor de p (0,92) que corresponde a $c/c_0=0,5$ y asignar el valor de 0,92 a la constante R. En el programa de cálculo en la hoja electrónica incluido en el cuadro 1, se varía P_e hasta que p_i alcance el valor 0,5, asociado con el valor experimental perceptible de c/c₀=0,01, obteniéndose un valor de P_e igual a 30. También se puede usar la ec. (6) para calcular P_e si se emplea el valor de z=2,25 que corresponde a $c/c_0=0,01$; los valores de CAE así calculados para valores seleccionados de p y comparando con valores experimentales, tuvieron un ajuste de r²=0,96 usando el programa "R2MejorAjusteCAE" (Cuadros 2 y 3). En este caso, se bajó el valor de P_a a 9 para tener más concordancia visual entre los valores calculados de CAE y los valores experimentales de p=1,4 y 1,6. Se nota que al cambiar P_e , las curvas de c/c₀ vs. p giran alrededor del valor de c/c $_0$ cuando p=0,92 donde el valor de c/c_0 permanece constante. La misma relación se ve en la figura 2 cuando p=1 y c/c_0 es invariante, figura 3 (p=0,9), y figura 4 (p=2). El ajuste final del modelo fue de $r^2=0,99$, por lo que se aceptó el valor de P_=9 (Cuadro 3). Este ajuste por inspección visual fue bastante rápido de obtener con la ayuda de los programas indicados en el presente trabajo.

En una CAE, aparece el factor R incluido en el término (Rx–vt) de la ec. (5), donde x representa el largo de la columna. Si R<1, Rx representa una contracción del largo y por lo tanto una reducción en el volumen de poros que participa en la dispersión. Esto podría representar la exclusión de aniones tratada por El Prince y Day (1977) y los modelos de flujo en una parte del volumen de poros, tales como flujo en los macroporos, el flujo preferencial, o el agua móvil e inmóvil.

Cuando el valor de R>1, se puede presentar una interacción entre el soluto y el suelo conocida como adsorción del soluto. Si se usa la relación lineal de la isoterma de adsorción se tendrá:

$$s=kc$$
 (8)

	A	В	С	D	E	E	G	н
1	Fig.5. de Day (19	56). Suelo aluvi	al, Arena Ben L	omond saturatio	. California, EE	UU. P.=203,4.	R=1, r ² =0,99.	
2	Pulso continuo de	e una solución o	le NaCl.					
3	p	0,72	0,8	0,84	1	1,04	1,2	1,44
4	c/c ₂ CAEexp	0	0,02	0,12	0,55	0,61	1	1
5	o/c, CAEcalc	0,0004	0,012	0.039	0,5	0,65	0,96	0,99
6	Fig.4. de Nielsen	y Biggar (1962)	Franco arcillos	o Aiken (suelo i	rojo, agregados	de 1-2 mm),sat	urado con	
7	una solución de C	CaSO ₄ de Calif.	EE.UU. Pulso	continuo de una	a solución de Ca	aCl ₂ , P,=9, R=0	,92, r ² =0,99.	a united it
8	p	0,5	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6
9	c/c ₂ CAEexp	0,01	0,12	0,43	0.62	0,72	0,82	0,9
10	c/c ₂ CAEcalc	0,094	0,18	0,38	0,57	0,71	0,81	0,88
11	Fig.5. de Sollins y	Radulovich (19	88). Zacate 0,3	7mm/seg. La S	elva, Costa Rica	a. Oxic Dystrope	pt, pH 4,5,	
12	CIC 1.9 cmol/Kg.	70% arcilla, den	sidad aparente	0,73 Mg/m ³ , mu	ry agregado, 70	% porosidad, sa	aturado.	
13	Pulso continuo de	e una solución o	e CaCl ₂ . P.=0.4	I. R=0,11, r2=0,1	88		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
14	p	0,0015	0,05	0,11	0,2	0,5	2	3
15	o/ca CAEexp	0,01	0,01	0,5	0.62	0,79	0,89	0,91
16	c/c ₁ CAEcalc	0	0,359	0,5	0,607	0,77	0,95	0,99
17	Fig.3-3. de Schwi	artz(1998). Caol	onitico, isohiper	térmico oxyaqu	ic Hapludult, 48	% arcilla, 32% I	imo, a -10 cm H	0
18	(succión) y mojad	lo con una solut	ción de CaCl ₂ y I	uego un pulso d	continuo de una	solución de Ca	Br ₂ .	
19	Guadalupe, Pere	z Zeledon, Cost	a Rica. P.=9, R	=2, r ² =0,99.		_		
20	p	0,3	1	2	3	4	5	6
21	c/ca CAEexp	0,01	0,24	0,5	0,69	0,8	0,86	0,91
22	o/ca CAEcalc	0,007	0,21	0.5	0,68	0,78	0,85	0,9
23	Fig.2. (agregados	1-0,5mm) de A	raujo et al. (199	9). Latosol rojo	oscuro, Petrolin	na, Brasil, CIC b	aja, saturado	
24	con una solución	de CaCl ₂ . Pulso	o continuo de Ki	H_PO. P.= 15, P	R=2,9, r ² =0,99.			
25	P	1	1,3	2	. 3	4	5	6
26	c/c _a CAEexp	0	0,01	0,15	0,47	0,75	0,87	0,93
27	c/c _e CAEcalc	0,001	0,012	0,153	0,54	0,81	0,93	0.98

Cuadro 3. Ajustes (r^2) entre CAE experimental y CAE calculada para suelos con diferente P_e y R.

donde k es la constante de adsorción, s es la masa del soluto adsorbido/masa de suelo y c es la concentración residente de la solución. Bajo estas condiciones, R se expresa como:

$$R=1+\rho k/\theta \tag{9}$$

donde ρ =densidad aparente y θ =la humedad volumétrica y en este caso R representa el factor de retardo (Elrick *et al.* 1966). Cuando R=1, también puede significar que el soluto tiene alta movilidad. Field *et al.* (2000), describen R como la razón de v lineal (prom.) de poros de la solución a v lineal (prom.) de poros del soluto. Un valor de R=34 es de movilidad moderada y R=100 de baja movilidad. La figura 4 muestra unas CAE cuando R=2, las curvas pasan por el punto c/c₀=0,5, p=2 y R puede representar tanto la adsorción física como la química del soluto. La adsorción física (sin equilibrio físico) puede darse por el efecto de difusión de una solución de mayor concentración en los macroporos o zonas de flujo preferencial hacia zonas con concentraciones inferiores como los agregados y zonas con agua inmóvil con microporos. El flujo de soluto en sentido contrario puede ocurrir si la condición inicial tiene la concentración menor en los macroporos, Jardine *et al.* (2000) sugirieron un modelo que considera en forma conjunta todas las situaciones anteriormente descritas.

El suelo incluye 3 regiones: 1) macroporos o poros >0,15 cm de diámetro, los cuales corresponden a agua con presiones h=-2 cm de agua y pueden recibir lluvias entre 70 y 12 cm h^{-1} (Wilson y Luxmoore 1988), 2) mesoporos o poros <0,15 cm y > 11,8 µm de diámetro, los cuales corresponden a agua con presiones -2cm de agua y h=-250 cm de agua y pueden recibir lluvias entre 12 cm h⁻¹ y 20-100 mm día⁻¹ bajo una gradiente hidráulica de 1 (Hillel 1982) y 3) microporos o poros 11,8 μ m de diámetro, los cuales corresponden a agua con presiones h=-250 cm de agua y corresponden a flujos de <20-100 mm día⁻¹, bajo una gradiente hidráulica de 1. Se ha identificado esta región como la matriz del suelo.

En el suelo, ocurre un intercambio de humedad entre las 3 regiones. Si el suelo está saturado, $\theta = \theta_s$ (aquí igualado a h -2 cm de agua), se presenta flujo dentro todos los regímenes. Si θ_{cc} es la humedad a capacidad de campo (aquí igualado a h=-250 cm de agua.) y $\theta_{cc} < \theta < \theta_s$, se trata de una situación en el régimen de mesoporos y microporos y el flujo dentro de la región de macroporos es cero o residual, pero el flujo entre regiones continúa. Si $\theta < \theta_{cc}$, estamos en el régimen de los microporos, el flujo dentro de la región de macroporos y de mesoporos es cero o residual y el flujo entre regiones se mantiene. Cada región tiene sus propios parámetros de flujo y transporte.

El flujo de soluto por difusión entre regiones depende de la gradiente de concentración de solutos entre ellas y su flujo por advección depende de la gradiente hidráulica, como sucede en el flujo hacia agregados más secos. El flujo dentro de las regiones depende de la gradiente hidráulica y la dispersión del soluto depende de la gradiente de concentración y la dispersividad (indicada aquí por P_a). Parece que la difusión se manifiesta en el intercambio entre regiones, ya que el marco de tiempo es mucho mayor. La CAE para un pulso continuo mostrará el efecto neto del sistema. Una CAE equitativa (con P_>100 y R=1) indicaría un sistema con la dispersión hidrodinámica dominante y una sesgada (con $P_e < 20$ y R<1 ó >1), un sistema con una influencia significativa de la difusión o una interacción entre la solución y el suelo.

CONCLUSIONES

El cuadro 3 demuestra que el modelo normal equitativo se puede ajustar usando diferentes valores de R y de P_e , para obtener modelos con buenos ajustes a una variedad de suelos. Los suelos varían desde una arena Ben Lomond (Day 1956) con $P_e=203,4$ y $p_i=0,77$, indicando una dominancia de la distribución normal de micro velocidades y R=1, indicando la ausencia de interacción entre la solución y el suelo, hasta un Oxic Dystropept muy agregado (Sollins y Radulovich 1988) con $P_e=0,4$ y $p_i=0,05$, indicando la dominancia de una distribución sesgada de velocidades con flujos preferenciales, y R=0,11, indicando una interacción con el volumen activo reducido para mover la solución, con flujos preferenciales. Patrones teñidos con Rodamina B, confirman los flujos preferenciales por grietas y canales radicales y de animales. Este suelo tiene una conductividad hidráulica saturada de 0,37 mm seg⁻¹ (133,2 cm h⁻¹).

La ecuación de dispersión hidrodinámica usada fue una versión que contiene la integral de la curva normal estándar que se encuentra en la lista de funciones de Microsoft Excel, esto facilitó el cálculo rápido de c/c₀ vs. p en una hoja electrónica para diferentes P_e y R. Inversamente, los datos experimentales de p y c/c_0 se pueden usar para estimar R y P_e de una muestra con una inspección visual rápida. Las figuras 2, 3, y 4 grafican c/c₀ vs. p para varios P_e y R. Estos gráficos muestran, al variar Pe, la característica invariante del valor de c/c₀=0,5 cuando p=R, ya que las curvas de c/c_0 vs. p giran alrededor del valor invariante de c/c₀. Las curvas de caracterización ayudan a diagnosticar curvas experimentales para luego estimar P_e y R de una muestra.

LITERATURA CITADA

- ARAUJO C.A., RUIZ H.A., SILVA D.J., CARVAHLO M A., FERREIRA P.A. 1999. Descrição do transporte de potasio em agregados de um latossolo vermelho-escuro usando dois modelos teóricos. 14º Congreso Latinoamericano de la Cienca del Suelo. Chile. Comisión II. Física de suelos. CD-ROM.
- BURD J.S., MARTIN J.C. 1923. Water displacement of soil and the soil solution. Journal of Agricultural Science 13:265-295.
- BODVARSSON G., FINSTERLE S., LIU H.H., OLDEN-BURG C.M., PRUESS K., SONNENTHAL E., WU YU-SHU. 2000. Flow and transport modeling of the vadose zone. *In*: Looney B y Falta R. (Eds.). Vadose Zone. Science and technology solutions. Volume II. p. 591-784. Batelle Columbus, Ohio.1540 p.

- BIGGAR J.W., NIELSEN D.R. 1962. Miscible displacement: II Behavior of tracers. Soil Science Society of America Proceedings 26:125-128.
- DANCKWERTS P.V. 1953. Continuous flow systems. Chemical Engineering Science 2:1–13.
- DAY P.R. 1956. Dispersion of a moving salt-water boundary advancing through saturated sand. Transactions, American Geophysical Union 37:595-601.
- DAY P.R., FORSYTHE W.M. 1957. Hydrodynamic dispersion of solutes in the soil moisture stream. Soil Science Society of America Proceedings 21:477-480.
- EL-JAOUAL T., COX D.A. 1998. Manganese toxicity in plants. Journal of Plant Nutrition 21(2): 353-386.
- EL PRINCE A.M., DAY P.R. 1977. Fitting solute breakthrough equations to data using two adjustable parameters. Soil Science Society of America Journal 41:39-41.
- ELRICK D.E., ERH K.T., KRUPP H.K. 1966. Applications of miscible displacement techniques to soil. Water Resources Research 2:717-727.
- FIELD R. A., COATES J.T., ELZERMAN A.W., NAVRATIL J.D. 2000. Observations of multiple actinide species with distinct mobilities. *In:* Looney B.B y Falta R.W. (Eds.). Vadose Zone. Science and Technology solutions. Volume II; p. 924-927. Battelle, Columbus, Ohio. 1540 p.
- HILLEL D. 1982. Introduction to soil physics.(Chap. 13. Problem 1.) Academic. 365 p.
- JARDINE P.M., JACOBS G.K., WILSON G.V. 1993. Unsaturated transport processes in undisturbed heterogeneous porous media: 1. Inorganic contaminants. Soil Science Society of America Journal 57:945-953.
- JARDINE P.M., LUXMOORE R.J., GWO J.P., 2000. Characterization and monitoring of unsaturated flow and transport processes in structured soils. *In:* Looney B.B y Falta R.W. (Eds.). Vadose Zone. Volume 1. Battelle Press.Columbus,Ohio. p. 475-492.
- KIRKHAM D. y POWERS W. 1972. Advanced soil physics. Wiley. New York. 534 p.
- KRUPP H.K., ELRICK D.E. 1968. Miscible displacement in an unsaturated glass bead medium. Water Resources Research 4:809-814.
- LAPIDUS L., ADMUNDSON N.R. 1952. Mathematics of adsorption in beds. Journal of Physical Chemistry 56:984-988.

- LEIJ F., VAN GENUCHTEN M. 2002. Solute transport. *In:* Soil Physics Companion. Warrick A.W. (Ed.) p. 189-248. CRC New York. 389 p.
- NIELSEN D.R., BIGGAR J.W. 1962. Miscible displacement: III. Theoretical considerations. Soil Science of America Proceedings 26:216-221.
- OGATA A., BANKS R.B. 1961. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. Professional Paper 441-A, U.S. Geological Survey. Washington. D.C.
- RAFAI M.N.E., KAUFMAN W.J., TODD D.K. 1956. Dispersion phenomena in laminar flow through porous media. University of California. I.E.R. Series. 90,3.
- REYNOLDS J., RICHTER E., BORNEMISZA E. 1994. Environmental impacts of nitrification and nitrate adsorption in fertilized Andisols in the Valle Central of Costa Rica. Soil Science 157(5): 289-299.
- SCHEIDEGGER A. 1954. Statistical hydrodynamics in porous media. Journal of Applied Physics 25:994-1001.
- SCHWARTZ R.C. 1998. Reactive transport of tracers in a fine textured ultisol. Ph. D. Dissertation; Texas A & M. Univ. 183 p.
- SKAGGS T.H., LEIJ F.J. 2002. Solute transport: Theoretical background. *In:* Dane J.H y Topp G.C. (Eds.) p. 1353-1380. Methods of soil analysis. Part 4. Physical Methods. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin. 1692 p.
- SOLLINS P., RADULOVICH R. 1988. Effects of soil physical structure on solute transport in a weathered tropical soil. Soil Science Society of America Journal 52: 1168-1173.
- STEELE R.G., TORIE J.H. 1960. Principles and procedures of statistics. Mc Graw-Hill. New York. 481 p.
- TERRY D.L., Mc CANTS C.B. 1970. Quantitative prediction of leaching in field soils. Soil Science Society of America Proceedings 34:271-275.
- VAN GENUCHTEN M., WIERENGA P.J. 1986. Solute dispersion coefficients and retardation factors. *In:* Methods of soil analysis. Part-1. Physical and mineralogical methods. Agronomy series 9:1025-1054. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin. 1188 p.
- WILSON G.V., LUXMOORE R.J. 1988. Infiltration, macroporosity and mesoporosity distribution on two forested watersheds. Soil Science Society of America Journal 52:329-335.