

ESTIMACIÓ DE LA PERMEABILITAT INTERNODAL PER A LA SIMULACIÓ NUMÈRICA DEL FLUX D'AIGUA EN UN SÒL NO SATURAT

2.1 INTRODUCCIÓ

Normalment la simulació del flux d'aigua en un sòl homogeni no saturat s'obté a partir de la solució de l'equació pel flux no saturat, equació de Richards [Richards, 1931]. Per poder solucionar aquesta equació, és necessari disposar de les funcions hidràuliques que descriuen la relació entre la pressió capil·lar del fluid, el contingut en aigua i la permeabilitat o conductivitat relativa. Dues de les expressions més populars escollides per descriure aquestes relacions hidràuliques són les proposades per *van Genuchten* [1980] i *Brooks i Corey* [1964], en endavant referenciades com VG i BC, respectivament.

Quan la resolució numèrica de l'equació de Richards es basa en la discretització del flux en tot el domini del sòl, es fa necessària l'estimació de la permeabilitat relativa entre volums de control adjacents. En molts casos l'estimació d'aquesta permeabilitat s'obté a partir de la mitjana aritmètica (AM) dels valors de

dues cel·les contigües [Haverkamp i Vauclin, 1979; Celia et al., 1990; Warrick, 1991; Zaidel i Russo, 1992]. L'ús de l'AM implica, però, una sobreestimació del valor de la permeabilitat internodal [Zaidel i Russo, 1992]. Una altra alternativa de càlcul usada freqüentment és la mitjana geomètrica (GM), mitjana que en determinades condicions condueix a resultats millors que no pas l'esquema de càlcul basat en l'AM [Schnabel i Richie, 1984].

Tot i que la literatura evidencia l'aparició d'altres esquemes de càlcul alternatius, en tots els casos els resultats obtinguts han tingut un èxit menor en comparació amb els esquemes basats en l'AM i GM. Aquests nous esquemes inclouen la mitjana harmònica del valor de la conductivitat, conductivitat corresponent a la mitjana aritmètica o harmònica de la càrrega matricial, conductivitat de la cel·la superior o la integració numèrica de la conductivitat [Haverkamp i Vauclin, 1979; Srivastava i Guzman-Guzman, 1995]. S'ha suggerit igualment el fet que, per un terra fixat, s'haurien d'usar diferents esquemes d'avitjanament per a les diferents contribucions gravitacionals i capil·lars al flux, depenent cadascuna d'aquestes contribucions de la distància entre els nodes [Baker, 1995]. Aquesta darrera observació permet explicar per què diferents autors, en avaluar el flux internodal en diferents tipus de sòl i per diferents espais entre nodes, han arribat a conclusions diverses respecte a quin és el millor esquema d'avitjanament possible.

El concepte d'aproximació a la mitjana darciana de Brooks i Corey fou introduït per Baker et al. [1999] com un algorisme per avaluar conductivitats efectives. Aquest tipus d'aproximació va demostrar ser útil per a la simulació del procés d'infiltració en un sòl descrit per les relacions hidràuliques de Haverkamp [1977]; tot i això, l'implementació d'aquest mètode resulta complexa i el seu comportament en altres sòls no ha estat encara avaluat. En un estudi anterior, Warrick [1991] va proposar un mètode senzill i efectiu per calcular conductivitats internodals. Agafant el cas d'un parell de pressions capil·lars corresponents a dos nodes adjacents, la conductivitat efectiva va ser calculada com la mitjana ponderada dels valors

corresponents a cadascun dels nodes adjacents, utilitzant valors dels pesos obtinguts prèviament a partir de la solució exacta del flux. La implementació numèrica d'aquest mètode implicava l'emmagatzematge en taules dels diferents pesos prèviament calculats, així com la seva interpolació quan fos necessari. Aquest procediment proporcionava una concordança excel·lent amb els valors obtinguts a partir de la solució exacta de l'equació de Richards. Per contra, els pesos emprats en aquest mètode depenien del tipus de sòl i de la distància entre nodes escollida. Cal igualment assenyalar que l'obtenció d'aquestes taules és difícil des d'un punt de vista computacional i, en el cas d'una simulació amb una malla de càlcul no homogènia, es fa necessari disposar de diferents taules per a cadascun dels diferents espais internodals.

La integració de la conductivitat respecte a la càrrega matricial entre dos punts adjacents permet avaluar la conductivitat efectiva i es coneix com el mètode de l'integral de Kirchhoff, mètode que és objecte d'una especial atenció. El mètode de l'integral de Kirchhoff permet calcular el valor exacte de la conductivitat internodal per fluxos horitzontals [Schanbel i Richie, 1984; Warrick, 1991]. En el cas d'un flux vertical, però, aquest mètode no té en compte la contribució gravitacional al valor de l'integral. Tot i això, el mètode integral de Kirchhoff, bé en la seva forma original [Srivastava i Guzman-Guzman, 1995; Miller et al., 1998], bé modificada [Zaidel i Russo, 1992; Williams et al., 2000], ha estat aplicat amb bons resultats en el càlcul dels fluxos verticals. Cal remarcar el fet que l'ús de l'integral de Kirchhoff implica dos desavantatges principals. En primer lloc, es fa difícil avaluar l'error que la no consideració del terme gravitacional implica en el càlcul de l'integral, i, en segon lloc, no és possible obtenir expressions en forma analítica, excepte en aquells casos en què s'utilitzen funcions hidràuliques senzilles. Aquesta darrera dificultat pot ser evitada si s'utilitzen taules amb valors específics i interpolacions [Ross, 1992; Grifoll i Cohen, 1999]. Cal ressaltar que el mètode integral de Kirchhoff no ha estat usat de manera general per a la solució de l'equació de Richards a causa de la seva complexitat i de la

seva despesa computacional.

En aquest capítol presentem un mètode simple per calcular el valor dels pesos, definits segons *Warrick* [1991], que permeten estimar el valor de la conductivitat internodal. El mètode que proposem evita haver d'utilitzar una taula de valors per als pesos en cada tipus de sòl i pas de malla emprada. Es provarà el mètode en diferents casos i utilitzant les funcions hidràuliques de VG i BC. L'objectiu serà desenvolupar un mètode que permeti calcular de manera precisa el valor de la conductivitat internodal, fins i tot en el cas de distàncies grans entre nodes de malla, i que sigui de fàcil implementació en algorismes numèrics.

2.2 TEORIA

2.2.1 EQUACIONS FONAMENTALS

A baixos números de Reynolds el flux d'aigua en fase líquida en un medi porós no saturat, q , (m/s), segueix la llei de Darcy [*Hillel*, 1980]. L'expressió d'aquesta llei en una dimensió (vertical) s'expressa com:

$$q = -K_s k \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} - 1 \right) \quad 2.1$$

on K_s és la conductivitat hidràulica a saturació (m/s), k és la permeabilitat relativa, ψ és la càrrega matricial de la fase líquida (m) i z és la distància vertical (de valor positiu amb la profunditat). La discretització de l'equació 2.1 entre dos nodes verticals adjacents normalment s'escriu com:

$$q_{eff} = -K_s k_{eff} \left(\frac{\Delta \psi}{\Delta z} - 1 \right) \quad 2.2$$

on $\Delta \psi = \psi_L - \psi_U$ és la diferència de càrrega matricial entre dos nodes adjacents, un superior (U , "upper") i l'altre inferior (L , "lower"), $\Delta z = z_L - z_U$ és la distància internodal i q_{eff} i k_{eff} són el flux efectiu i la permeabilitat efectiva relativa,

respectivament. És necessari remarcar que l'expressió per al flux, equació 2.2, és aplicable tant en condicions estacionàries com no estacionàries i per volums de control uniformes i no uniformes (veure figura 2.1). Un requeriment important en l'ús d'aquesta metodologia de discretització és el fet que q_{eff} , calculat a partir de l'equació 2.2, ha de ser un valor representatiu del flux entre les cel·les U i L .

Si considerem que, segons l'equació de Richards, el flux s'expressa mitjançant l'equació 2.1, és obvi que en condicions no estacionàries q variarà al llarg de z , i que aquesta variació pot ser més gran a mesura que $\Delta\psi$ i Δz augmenten per separat o juntament. Aquestes variacions, però, no poden ser tractades a partir de la forma discretitzada de l'equació 2.1. Assignem, per tant, un únic valor per al flux entre les cel·les U i L tant en condicions estacionàries com no estacionàries.

Si fixem un tipus de sòl amb unes funcions hidràuliques determinades i uns valors específics per a Δz , ψ_U i ψ_L , q_{eff} pot ser definit d'una manera implícita i coherent a partir de l'equació 2.1, tal i com *Warrick* [1991] proposà:

$$\Delta z = \int_{\psi_U}^{\psi_L} \frac{d\psi}{1 - \frac{q(z)}{K_s k(\psi)}} = \int_{\psi_U}^{\psi_L} \frac{d\psi}{1 - \frac{q_{eff}}{K_s k(\psi)}} \quad 2.3$$

A partir d'aquesta expressió implícita per a q_{eff} , podem calcular un valor consistent de k_{eff} amb l'ajuda de l'equació 2.2. Tal i com *Warrick* [1991] assenyala, el valor de k_{eff} està limitat entre $k_U = k(\psi_U)$ i $k_L = k(\psi_L)$. Podem definir, per tant, en cada cas un pes, w , de valor entre 0 i 1, tal que:

$$k_{eff} = w k_U + (1 - w) k_L \quad 2.4$$

Si el valor de w és conegut, podem calcular directament el valor de q_{eff} a partir de les equacions 2.4 i 2.2. Cal tenir en compte que la definició de w , tal i com s'expressa a l'equació 2.4, difereix de la definició proposada per *Warrick* [1991].

Aquest autor va utilitzar la coordenada vertical definida positiva en direcció a la superfície del sòl amb w multiplicant k_L en lloc de k_U , a diferència de com s'expressa en aquest treball. El pes w definit en aquest treball és, per tant, el valor complementari $(1-w)$ al definit per Warrick [1991].

Per tal d'integrar l'equació 2.3 és necessari establir la relació hidràulica $k=k(\psi)$. L'expressió d'aquesta funció segons BC es pot expressar com

$$k = (\psi^*)^{1-3n} \quad 2.5$$

on $\psi^* = \psi/\psi_{ref}$ és un valor adimensional per la càrrega matricial de l'aigua, ψ_{ref} és la pressió de bombolla ψ_b (m), i $n = \lambda+1$, on λ és l'índex de grandària de porus definit segons BC [1964]. La funció equivalent per a les funcions hidràuliques de VG és:

$$k = \frac{\left\{ 1 - \left[1 - \frac{1}{1 + (\psi^*)^n} \right]^m \right\}^2}{[1 + (\psi^*)^n]^{m/2}} \quad 2.6$$

on $m = 1-1/n$ i $\psi^* = \psi \alpha$ i on α (m^{-1}) és un paràmetre de l'equació de VG. És interessant ressaltar que en les equacions 2.5 i 2.6 la càrrega matricial s'ha adimensionat respecte a una càrrega de referència, ψ_{ref} , càrrega que en el cas de BC és igual a ψ_b i en el cas de VG és igual a $1/\alpha$.

Les diferents equacions 2.2-2.4 i 2.5 i 2.6 evidencien la dependència de w amb k_U , k_L , Δz , n i ψ_{ref} . Podem reduir el nombre de variables independents a partir d'un procés de normalització. En primer lloc, definim les variables adimensionals $q^* = q/K_s$ i $z^* = z/\psi_{ref}$ i posteriorment transformem l'equació 2.1 com:

$$q^* = -k \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial z^*} - 1 \right) \quad 2.7$$

expressió que, en combinar-se amb l'equació 2.5 o 2.6, esdevé independent de ψ_{ref} . Això fa que per qualsevol tipus de funcionalitat hidràulica (2.5 o 2.6) el pes w sigui funció només de k_U , k_L , Δz i n . Aquest plantejament és aplicable tant en problemes en una sola dimensió (seccions 2.3.2 i 2.3.3) com en aquells casos en què sigui necessari avaluar el component vertical, en casos en més d'una dimensió. Aquest darrer cas s'il·lustrarà en la secció 2.3.4. Les correlacions específiques per a les funcions hidràuliques de VG i BC es presenten tot seguit.

2.2.2 CORRELACIÓ PER A LA RELACIÓ HIDRÀULICA

Donada una funció hidràulica (VG o BC) i un conjunt de valors per a Δz , ψ_U , ψ_L i n , l'equació 2.3 permet calcular de forma implícita q_{eff}^* . El pes w es calcula aleshores fent ús de les equacions 2.2 i 2.4. En aquest treball l'integral present en l'equació 2.3 s'ha solucionat numèricament a partir d'un esquema adaptable global basat en les regles de Gauss-Kronrod [IMSL, 1997]. El valor de q_{eff}^* s'ha buscat de manera iterativa fins a aconseguir una diferència entre el valor de l'integral definida per l'equació 2.3 i el valor de Δz menor que un 10^{-4} %. A partir del suggeriment de Warrick [1991], s'ha utilitzat la transformació $u = \ln(-\psi^*)$, per tal de reduir els possibles problemes de precisió a l'hora d'integrar l'equació 2.3. Utilitzant aquest mètode d'integració, es van generar dues bases de dades per a cadascuna de les funcions hidràuliques previstes, VG i BC. Cada base de dades està formada per un conjunt de 13,358 valors de w generats a partir de la combinació dels següents valors de les variables independents: k_U i $k_L = 10^{-i}$, $3 \cdot 10^{-i}$ ($i=1,2,\dots,8$); $n = 1.05, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5$ i $\Delta z^* = 0.01, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$. Les bases de dades no inclouen els casos en què $k_U = k_L$, ja que en aquests casos w no pot ser calculat de manera directa a partir de l'equació 2.4. La base de dades per a VG està formada per només 13,029 punts, ja que en 299 casos (en tots ells $k_U \geq 0.1$ i $n = 1.05$) el procés iteratiu per calcular el valor de w no convergia. La no convergència en aquests casos és conseqüència de les

limitacions del mètode de quadratura per a aquest tipus de funcions, $k(\psi)$, amb un caràcter tan marcadament no lineal. Clarament l'ús de la funció per al pes per VG, tal i com s'ha descrit anteriorment, per $n \sim 1.05$, $k_U = 0.1$ hauria de ser considerat com una extrapolació. Cal tenir en compte, no obstant això, que el comportament monotònic de la funció assegura uns valors raonables en aquest tipus de condicions. Per a la funció hidràulica de BC només s'ha inclòs en la base de dades la regió $\psi_b \geq \psi$. Aquells casos en què un dels punts es troba saturat ($\psi > \psi_b$) i l'altre no, es tracten de manera diferenciada a l'apèndix. Finalment, cal assenyalar que quan $k_U = k_L$, aleshores $k_{eff} = 1$. Cal igualment ressaltar que el rang de valors per n considerat en aquest estudi, $1.05 \leq n \leq 5$, abraça el rang de valors esperats per a un ampli ventall de sòls naturals. Per a VG, *Carsel i Parrish* [1988] informen de valors mitjans per n , en diferents tipus de sòl, amb valors que van des d'1.09 fins a 2.68. *Rawls i Brakensiek* [1989] informen també d'un rang similar de valors de n per les funcions hidràuliques de BC.

La dependència de w amb les variables k_U , k_L , Δz^* i n és altament no lineal. En primer lloc, es va examinar la dependència de w amb k_U i k_L . Després d'un procés d'assaig i error es va deduir una equació general per w amb la forma:

$$w = \frac{1}{1 + \frac{a R}{1 + \beta_0 R}} \quad 2.8.a$$

$$R = \frac{k_U^b}{k_L^c} \quad 2.8.b$$

Aquesta expressió és vàlida només si Δz^* i n mantenen un valor constant. Per a cada parell de valors de Δz^* i n , els paràmetres a , b , c i β_0 van ser trobats ajustant les equacions 2.8.a i 2.8.b als valors de w emmagatzemats a les bases de dades. Aquests paràmetres (a , b , c i β_0) descriuen una variació monotònica amb Δz^* i n . El paràmetre β_0 mostra una lleugera dependència amb Δz^* i, en canvi, es mostra més sensible a les

variacions de n . Per a cada valor de n , la variació d' a , b i c ha estat estudiada i s'han provat diferents funcionalitats empíriques per comprovar la seva habilitat a l'hora de reproduir la funcionalitat dels paràmetres respecte a Δz^* . El conjunt final d'equacions seleccionats per descriure els paràmetres presents en les equacions 2.8.a i 2.8.b es presenten tot seguit.

El paràmetre a s'expressa com:

$$a = \frac{1 - a_1 \Delta z^*}{1 + a_2 n^2 \Delta z^*} \quad 2.9$$

on a_1 depèn de forma lineal del logaritme decimal de n segons l'expressió:

$$a_1 = a_{10} + a_{11} \log(n) \quad 2.10$$

Els coeficients b i c presents a l'equació 2.8.b tenen una dependència lineal amb Δz^* de forma:

$$b = b_0 - b_1 \Delta z^* \quad 2.11$$

$$c = b_0 + c_0 (n-1) \Delta z^* \quad 2.12$$

El terme independent b_0 , present en les equacions 2.11 i 2.12, mostra una dependència amb el paràmetre n de forma:

$$b_0 = \frac{b_{01} n}{b_{02} n - 1} \quad 2.13$$

Finalment, β_0 és directament proporcional a n a través de la relació:

$$\beta_0 = \beta n \quad 2.14$$

Les equacions 2.8-2.14 impliquen l'ús de vuit constants (a_{10} , a_{11} , a_2 , β , b_{01} , b_{02} ,

b_I , c_0) que permeten, un cop escollides correctament, aproximar el valor de w emmagatzemat a les bases de dades. Els valors de les diferents constants s'ha trobat utilitzant l'algorisme d'optimització de Marquardt-Levenberg [Press *et al.*, 1990], el qual minimitza la suma de les diferències al quadrat entre els valors predits i observats de la variable dependent, en aquest cas w .

Els valors inicials usats en el procés d'optimització dels diferents paràmetres es corresponen amb els valors trobats durant la deducció de la forma de les equacions. L'ús d'aquests valors inicials per als diferents paràmetres ha permès una convergència més ràpida cap als valors finals. La taula 2.1 presenta el valor dels diferents paràmetres optimitzats per les funcions hidràuliques de BC i VG. Els valors estadístics que assegurin la bondat de l'ajust es mostren a la taula 2.2. L'error absolut mitjà per a ambdues correlacions té un valor menor que 0.025 i una desviació estàndard menor que 0.041. L'error relatiu mitjà de l'ajust és igual a un 22%, mentre els coeficients de correlació per a ambdós casos tenen un valor superior al 0.99. Això implica que la funció ajustada descriu adequadament la dependència de w amb les variables independents (k_U , k_L , Δz^* i n).

Les figures 2.2-2.4 comparen valors de w obtinguts a partir de la correlació i a partir de la base de dades. Les figures 2.2a i 2.2b mostren la variació dels pesos amb k_U per a les funcions hidràuliques de BC i VG, amb diferents valors de k_L i per uns valors fixats de $n=2$ i $\Delta z^*=0.20$. En ambdues funcions, BC i VG, la variació de w amb k_U per un valor fixat de k_L segueix una típica forma sigmoïdal. En la majoria dels casos, el valor més elevat de w es correspon amb els valors de conductivitat més baixos, ja sigui k_U o k_L . Aquest comportament característic s'observa també en el cas de la GM. Aquesta coincidència permet explicar per què molts investigadors escullen la GM a l'hora de decidir-se entre les diferents opcions per calcular la mitjana. Cal ressaltar que quan k_U i k_L són molt diferents, la GM proporciona valors de k_{eff} i q_{eff} massa baixos, tal i com s'evidencia, per exemple, en els experiments numèrics realitzats per Schnabel i

Richie [1984].

La variació de w respecte a Δz^* , per diferents valors de n , es mostra a les figures 2.3a i 2.3b per a les funcions hidràuliques de BC i VG, respectivament, i per uns valors fixats de $k_U = 0.5$ i $k_L = 10^{-6}$. Valors baixos de Δz^* es corresponen amb valors elevats de gradients de pressió. En aquestes condicions extremes, el valor de conductivitat hidràulica més petit té un pes més important en el càlcul de k_{eff} , això fa que w tingui, per tant, un valor més baix. A mesura que el valor de Δz^* creix, aquesta darrera condició es relaxa i s'incrementa la contribució de la conductivitat elevada per k_{eff} i, en conseqüència, el valor de w . Tot i que aquest increment és pràcticament menyspreable quan $n = 1.5$, quan $n = 5$, w augmenta de 0.05 a 0.42 en el cas de BC i de 0.07 a 0.33 en el cas de VG. Aquest increment es produeix, tant en el cas de BC com en el cas de VG, a mesura que Δz^* augmenta des d'un valor inicial de 0.01 fins a un valor final de 1. La figura 2.4 mostra una comparació entre valors de w calculats per *Warrick* [1991], segons l'equació 2.4, i valors calculats utilitzant la correlació presentada en les equacions 2.8-2.14, per a un tipus de sòl específic (argilós-fi). Els paràmetres per a les funcions hidràuliques corresponents a VG en aquest sòl es mostren a la taula 2.3. Els valors de w calculats a partir de la definició implícita, equació 2.3, coincideixen amb els valors presentats a la taula 6 del treball de *Warrick* [1991]. La figura 2.4 evidencia també com la majoria dels valors de w , obtinguts a partir de la correlació són molt semblants als valors calculats per *Warrick* [1991]. Tot i això, és interessant analitzar en quins casos s'observa la màxima discrepància. Aquesta situació s'observa quan el node superior (U) es troba en unes condicions de màxima sequedat (i.e., $\psi_U = -2.5$ m, $k_U = 5.78 \cdot 10^{-8}$), mentre que el node inferior (L) es troba saturat (i.e., $\psi_L = 0$ m, $k_L = 1$). En aquesta situació el valor de w proporcionat per *Warrick* [1991], i segons el càlcul integral presentat per les equacions 2.2-2.4, és 0.9007, mentre que la correlació prediu un valor de $w = 0.9476$. A partir de l'equació 2.4 i fixant el valor de $w = 0.9007$, k_{eff} té un valor igual a 0.0993, mentre que, per contra, el valor calculat a partir de la correlació és igual a 0.0524, valor

aproximadament un 50% inferior. És interessant comparar aquests resultats amb els valors estimats utilitzant l'AM i GM. L'AM prediu un valor de $k_{eff} = 0.5$, que és un 400% superior al valor obtingut a partir del càlcul integral de les equacions 2.2-2.4, mentre que la GM proporciona un valor de $k_{eff} = 0.0002$, més de dos ordres de magnitud inferior al valor *integral* calculat a partir de les equacions 2.2-2.4, d'ara en endavant anomenat *valor integral*. Amb correspondència, els fluxos mostraran el mateix error relatiu, ja que el terme d'error és proporcional a k_{eff} , tal i com s'evidencia a l'equació 2.2.

La taula 2.4 compara els errors que es generen en usar la correlació proposada juntament amb els errors corresponents a altres tipus d'avitjament. La taula proporciona valors adimensionals dels fluxos calculats a partir de les equacions 2.2-2.4 juntament amb la relació entre els fluxos obtinguts a partir de diferents mètodes d'avitjament i el valor integral per a un sòl tipus francoargiloarenós. Els valors computats en utilitzar l'AM són superiors al valor integral en tots els casos presentats excepte quan $\psi_U = -0.01$ m i $\psi_L = -0.1$ m. Per altra banda, la GM implica una subestimació dels fluxos, excepte en el cas en què $(\psi_U, \psi_L) = (-0.1$ m, -0.01 m) i $(-1$ m, -0.1 m). Finalment, l'ús de la mitjana basada en pesos (WM) implica tant sobreestimacions com subestimacions, tot i que els valors que s'obtenen tenen una major precisió comparats amb els valors que s'obtindrien si s'usessin les AM i GM, excepte en el cas $(\psi_U, \psi_L) = (-0.1$ m, -0.01 m), on la GM coincideix amb el valor integral i, en canvi, la WM genera una sobreestimació d'un 17%. És important apuntar que, en les condicions especificades en la taula 2.4, l'AM pot generar una sobreestimació del flux d'un factor de gairebé 9000, mentre que la GM pot subestimar aquest mateix valor un factor proper als 5000. Per contra, la WM implica una sobreestimació màxima d'un factor de 60 i una subestimació màxima d'un factor de 2.5 respecte al valor corresponent al flux integral.

2.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

2.3.1 CASOS ESTUDIATS I APROXIMACIÓ NUMÈRICA

S'han estudiat quatre casos diferents que han servit per investigar l'efectivitat de les correlacions proposades per calcular el flux en simulacions numèriques. El primer cas consisteix en una infiltració amb un valor fixat de gradient de càrrega matricial, i ha servit per comparar el nostre esquema de càlcul (WM) amb les mitjanes clàssiques, AM i GM. El segon cas ha consistit en un episodi d'infiltració amb un valor constant de contingut volumètric a la superfície. Aquest cas ha permès comprovar el comportament del nostre esquema de càlcul per a diferents valors de distàncies internodals i tipus de funcions hidràuliques. El tercer cas considera una infiltració puntual a la superfície del sòl, en dues dimensions axisimètriques. Aquesta simulació implica una elevada despesa computacional i exemplifica els avantatges del present mètode a l'hora de simular episodis que necessiten una demanda computacional intensa. Finalment, es mostraran els resultats corresponents a una infiltració en un terra estratificat, format per diferents capes de sòl. Aquests resultats il·lustren la potencial aplicabilitat del nostre mètode en sistemes no homogenis.

En totes les simulacions numèriques s'ha utilitzat un esquema iteratiu basat en l'algorisme de Newton-Raphson. El càlcul dels diferents casos ha permès comprovar com la incorporació de la dependència de w amb ψ , quan es calcula el terme del jacobià en el mètode de Newton-Raphson, no incrementa ni la velocitat de convergència ni l'estabilitat del procés. S'ha decidit, per tant, no prendre en consideració aquesta característica en el càlcul dels exemples presentats.

Les simulacions s'han realitzat utilitzant la "forma mixta" de l'equació de Richards [Celia *et al.*, 1990]. El procediment de càlcul, basat en l'ús dels pesos i descrit anteriorment, pot ser directament aplicable a totes les formes discretitzades de l'equació de Richards en les quals s'utilitzi el gradient de la pressió matricial com a variable dependent en el càlcul del flux. Això inclou tant la forma estàndard basada en

ψ com la forma “mixta” de l’equació de Richards. Les permeabilitats numèriques, tal i com s’han estimat en aquest treball, proporcionen uns valors acurats per als fluxos quan s’utilitza l’equació 2.2 i en aquells casos en què l’aproximació numèrica a la força motriu del flux es calcula en termes de $\Delta\psi/\Delta z$. Per tant, quan s’utilitzin esquemes de càlcul basats en θ [Celia *et al.*, 1990] o bé altres possibles transformacions del gradient de pressió [Williams *et al.*, 2000] com a força impulsora, els fluxos calculats seran menys precisos.

2.3.2 FLUX VERTICAL AMB GRADIENT DE CÀRREGA MATRICIAL CONSTANT EN DIFERENTS TIPUS DE SÒL

Aquest primer cas considera una infiltració vertical unidimensional caracteritzada per un valor constant de gradient de càrrega matricial. L’objectiu serà mostrar com els diferents mètodes d’amtjanament per a la conductivitat internodal afecten el valor del flux entre dos punts de càlcul adjacents. En aquest cas el flux s’estimarà entre dos punts de malla amb una distància internodal adimensional de valor $\Delta z^* = 0.5$, uns valors adimensionals de càrrega matricial, $\psi_U^* = -1$ i $\psi_L^* = -2$ i un sòl amb propietats descrites per les funcions hidràuliques de VG. L’expressió del flux adimensional entre aquests dos punts té la forma:

$$q^* = -k_{eff} \left(\frac{\psi_L^* - \psi_U^*}{\Delta z^*} - 1 \right) \quad 2.15$$

on k_{eff} s’ha calculat utilitzant l’AM, la GM o la WM. La variació del flux adimensional, q^* , respecte al paràmetre n usat en les funcions de VG, es mostra a la figura 2.5 juntament amb la solució en estat estacionari del problema generada utilitzant una malla fina (1.000 punts de malla). La solució utilitzant la malla fina representa la solució independent de la malla i, per tant, també independent del tipus d’amtjanament emprat per calcular k_{eff} . Per a valors de n inferiors a 1.5, els valors de q^* predits pels diferents mètodes són molt similars; tot i això, a mesura que n

augmenta, les diferències entre els resultats obtinguts utilitzant els diversos esquemes d'amitjanament es tornen cada cop més importants. La figura permet comprovar com en aquest cas, la GM genera els pitjors resultats, amb valors de flux sempre inferiors al valor corresponent per a la malla fina. L'AM, en canvi, es caracteritza per proporcionar valors superiors de q^* . Els valors corresponents a la mitjana ponderada basada en la nostra proposta (WM) són indistingibles dels valors corresponents a la solució per a la malla fina per $n < 2.5$. Per damunt d'aquest valor, en canvi, els resultats corresponents a la mitjana ponderada són lleugerament inferiors als resultats de la malla fina. En tots els casos la màxima discrepància es produeix per $n = 5$. Per a aquest valor concret de n , la GM proporciona un valor de q^* un 91% inferior al valor de la malla fina, l'AM sobreestima aquest valor en un 45%, mentre que, en canvi, la mitjana ponderada proporciona un valor un 7% inferior.

2.3.3 INFILTRACIÓ EN CONDICIONS DE CONTINGUT VOLUMÈTRIC A LA SUPERFÍCIE CONSTANT

Com a exemple d'infiltració independent del temps, s'ha escollit una infiltració en un sòl de textura tipus argilós-fi, amb una condició de contorn a la superfície caracteritzada per un valor constant de contingut volumètric en aigua. Aquest mateix exemple fou emprat per *Warrick* [1991] per comprovar el seu mètode de càlcul. Els paràmetres per al tipus de sòl es corresponen amb els mateixos paràmetres utilitzats per *Warrick* [1991] i es mostren a la taula 2.3. Les condicions inicials i de contorn a la superfície estan fixades i són iguals a $\theta_l = \theta_{ini} = 0.235$ i $\theta_l = \theta_s = 0.495$, respectivament. La condició de contorn a l'extrem inferior, a 1 m de profunditat, implica un gradient de valor unitari. La simulació s'ha realitzat utilitzant l'algorisme numèric proposat per *Grifoll i Cohen* [1999] per una malla fixa i amb un increment de temps igual a 1 s. Reduccions posteriors de l'increment de temps no van afectar els resultats. Aquest esquema de simulació assegura un error global en el balanç de massa de valor inferior a 0.05%.

La infiltració acumulada, CI (m), pot ser calculada per a qualsevol instant de temps a partir de l'expressió:

$$CI = \int_0^L (\theta - \theta_{ini}) dz \quad 2.16$$

on L (m) és la longitud total del sistema considerat. L'equació 2.16 resulta adequada quan el flux a l'extrem inferior del sòl és negligible, tal i com succeeix en totes les simulacions realitzades en aquest cas. Les figures 2.6a i 2.6b mostren els resultats corresponents a la infiltració acumulada en un cas il·lustratiu caracteritzat per uns valors $\Delta z = 0.05$ m ($\Delta z^* = 0.10$) i $\Delta z = 0.1$ m ($\Delta z^* = 0.20$). La infiltració acumulada ha estat també calculada a partir de la solució quasi analítica en tres termes de Philip [1969] amb els coeficients proporcionats per Warrick [1985]. La solució de la malla fina ($\Delta z = 0.001$ m), solució que coincideix amb la solució semianalítica, s'ha mostrat independent del tipus de mitjana emprat. La solució del perfil del contingut volumètric en aigua utilitzant la malla fina ha estat comparada amb la solució obtinguda per a malles més gruixudes i tipus d'amitjanament diferents. La figura 2.6c i 2.6d mostra com, depenent del pas de malla emprat, 0.05 m o 0.10 m, l'ús de la GM implica uns fluxos i uns corresponents valors d'infiltració acumulada (CI) que són, passades 100 h d'infiltració, un 7.0% i un 19.3% inferiors al valor per a la malla fina, respectivament. Això implica una menor profunditat de penetració de l'aigua dins el sòl.

Per contra, l'ús de l'AM implica valors de conductivitat relativa excessivament alts, de manera que s'observen, en conseqüència, uns valors d'infiltració acumulada superiors (un 3.8% i un 7.4% superiors per un pas de malla constant igual a 0.05 i 0.1 m després de 100 h d'infiltració). Això genera una major profunditat d'infiltració de l'aigua dins el sòl. La solució corresponent a l'ús de la mitjana ponderada genera, al cap de 100 h d'infiltració, una desviació negativa de l'1.0 % i del 3.6% respecte als valors obtinguts utilitzant un pas de malla de 0.05 m i 0.10 m.

2.3.4 INFILTRACIÓ PUNTUAL A LA SUPERFÍCIE

Per mostrar els avantatges de la nostra proposta d'amitjanament (WM) a l'hora de calcular els fluxos internodals en simulacions multidimensionals, es presenten dos casos d'infiltració des d'una àrea localitzada a la superfície del sòl. En un sistema de coordenades axisimètriques en dues dimensions, l'equació de conservació de la massa s'expressa com:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) + \frac{\partial q_z}{\partial z} = 0 \quad 2.17$$

on q_r (m/s) i q_z (m/s) són els components radials i verticals del flux, i r (m) és la coordenada radial. En el cas que s'usin les funcions hidràuliques de BC, el flux en la direcció radial es pot calcular de manera exacta a partir de la transformació de Kirchoff:

$$q_r = -K_s \frac{\phi_R - \phi_L}{r_R - r_L} \quad 2.18$$

on R i L fan referència als nodes dret i esquerre i ϕ és la transformada de Kirchoff, —obtinguda a partir de la integració de l'equació 2.5, que, en el cas de BC, té la forma

$$\phi = \int_{-\infty}^{\psi} k d\psi = \frac{k \psi}{2 - 3n} \quad 2.19$$

La forma discretitzada de l'equació 2.17 ha estat solucionada utilitzant el mètode ADI (*alternating direction implicit*) [Ferziger, 1981]. D'acord amb Kirkland *et al.* [1992], l'ús d'aquest mètode permet solucionar l'equació de Richards en dues dimensions de manera efectiva. La comparació amb altres mètodes mostrava també com aquest mètode era el més eficient des d'un punt de vista computacional.

El domini del sòl, en el cas de les simulació en 2D, comprèn una zona que s'estén verticalment des de $z = 0$ (just a la superfície) fins a una profunditat de $z = Z_T$ i

radialment des de $r = 0$ (eix de simetria angular) fins a $r = R_T$. La condició inicial fixada es concreta en un valor de pressió matricial constant en tot el domini de la simulació ($\psi_{inicial}$). A dalt, el flux vertical que s'infiltra des d'una superfície d'àrea circular ($0 \leq r \leq r_{bc}$) s'ha fixat com

$$q_z(r, 0) = q_0 \text{ per } 0 \leq r \leq r_{bc} \quad 2.20 \text{ a}$$

La condició de contorn per a la resta de la superfície i els contorns laterals del domini es concreta en un valor per al flux segons:

$$q_z(r, 0) = 0 \text{ per } r_{bc} \leq r \leq R_T \quad 2.20 \text{ b}$$

$$q_r(R_T, z) = 0 \text{ per } 0 \leq z \leq Z_T \quad 2.20 \text{ c}$$

Finalment, s'ha fixat el valor del gradient en el límit inferior del sistema

$$\frac{\partial \psi}{\partial z}(r, Z_T) = 0 \text{ per } 0 \leq r \leq R_T \quad 2.20 \text{ d}$$

La simulació axisimètrica per al primer cas va consistir en una infiltració ràpida en un sòl de textura francoarenosa (cas 2DA) amb els diferents paràmetres per al domini i la simulació del sistema mostrats a la taula 2.5 i amb els diferents paràmetres per al tipus de sòl a la taula 2.3. S'han realitzat les simulacions considerant els distints mètodes d'avitjanament, AM, GM i WM i utilitzant una malla fixa amb un $\Delta z = 8$ cm i un $\Delta r = 1$ cm i un $\Delta t = 2$ s. Els perfils en 2D corresponents al final d'un període de 4 dies d'infiltració contínua en el sòl es mostren a la figura 2.7. Simulacions realitzades amb valors de Δz cada cop més petits han mostrat que per a un valor de $\Delta z = 0.02$ m, la solució dels tres mètodes d'avitjanament emprats ha estat suficientment exacta com per poder ser considerada la solució de la malla fina (amb una desviació $<1\%$ entre els diferents mètodes d'avitjanament).

L'error en la quadratura del balanç de massa per l'aigua no ha estat en cap de

les simulacions realitzades superior a un valor d'un $2 \times 10^{-4}\%$. S'ha comprovat també en totes les simulacions que una reducció del pas de temps emprat (i.e., $\Delta t < 2$ s) no millorava els resultats mostrats a la figura 2.7. Els contorns són en tots els casos molt semblants excepte en el cas de la simulació GM i en els contorns corresponents a $\theta_l = 0.20$ i 0.15 . L'excessiu error introduït en l'estimació a l'alça de la permeabilitat en el cas de la GM, fa que els contorns mostrin en aquests dos casos una lleugera oscil·lació. És interessant notar que el temps de càlcul necessari per realitzar la simulació emprant la malla més gruixuda s'ha situat entre 62 i 75 min, mentre que en el cas de la malla fina el temps de càlcul final ha estat de 5 h (ambdues simulacions es van realitzar en un PC equipat amb un procesador Pentium III Xeon a 866 MHz).

El segon cas realitzat en coordenades axisimètriques preveu una infiltració lenta en un sòl de textura argilol·limosa. Els paràmetres relatius a les dades de la simulació i al domini del sistema es mostren a la taula 2.5, mentre que els paràmetres hidràulics característics per al tipus de sòl es mostren a la taula 2.3. En aquesta simulació s'ha utilitzat una malla fixa amb $\Delta z = 0.30$ m i $\Delta r = 0.04$ m i un pas de temps $\Delta t = 500$ s. La solució corresponent a la malla fina s'ha obtingut utilitzant una malla de $\Delta z = 0.04$ m ($\Delta r = 0.04$ m, $\Delta t = 500$ s). Aquest és el valor màxim de Δz a partir del qual la discrepància, expressada com la diferència entre la profunditat en el centre de simetria per a la qual $\theta_l = 0.24$ segons les diferents mitjanes utilitzades, és, al final de la simulació, menor que un 1%. Posteriors reduccions de l'increment de temps usat en aquesta simulació no van aportar diferències significatives a la solució corresponent a un any d'infiltració. Els perfils de contingut volumètric en aigua corresponents a la simulació d'un període d'un any es mostren a la figura 2.8 segons els diferents mètodes d'ajustament. Tot i que a primer cop d'ull els perfils semblen qualitativament similars, s'observen importants desviacions respecte al perfil corresponent a la solució per a la malla fina especialment per a les mitjanes tipus GM, WM i AM per $\theta_l = 0.24$. Aquestes desviacions respecte a la posició de la solució de la malla fina quan $\theta_l = 0.24$, tenen, en el cas en què $r = 0$, un valor d'un 6.28%, 8.9% i

18.3% per a les mitjanes GM, WM i AM. Cal esmentar que el temps esmerçat en la simulació d'un període d'un any ha estat, en el cas de la malla més grollera, de 23-28 minuts, mentre que el temps trigat en la simulació emprant la malla fina ha estat de 2 h i 45 minuts.

Aquests resultats en dues dimensions mostren com la utilització de la mitjana basada en el nostre esquema de càlcul permet treballar amb malles més grolleres amb la consegüent disminució significativa del temps de càlcul. Igualment es mostra com només el procediment basat en WM ha estat capaç de proporcionar valors correctes per als perfils de θ_i corresponents als dos casos presentats.

2.3.5 INFILTRACIÓ EN UN SÒL ESTRATIFICAT

El mètode presentat per calcular les conductivitats internodals també pot ser aplicat en el cas de sòls estratificats, tal i com s'il·lustra en aquesta secció per a un cas d'infiltració unidimensional. L'aplicació de l'algorisme implica (1) localitzar un punt de malla en el límit entre capes adjacents del sòl i (2) utilitzar la pressió com a variable contínua del sistema [Bear i Bachmat, 1991]. La localització del node situat al límit entre les capes que formen el sòl assegura que tots els fluxos internodals es calculen en una capa del sòl homogènia.

L'estructura estratificada del sòl emprat en aquest exemple es correspon amb l'estructura presentada a *Hills et al.* [1989]. El domini del terra consisteix en una alternança de capes corresponents a dos sòls de característiques diferents: un sòl tipus *Berino*, de textura francoarenosa, i un sòl tipus *Glendale*, de textura argiloarenosa. Cada capa té una profunditat de 20 cm i la profunditat total del sistema és igual a 1 m. Ambdós sòls es descriuen mitjançant les funcions hidràuliques de VG amb els paràmetres, taula 2.3, presentats per *Hills et al.* [1989]. S'ha fixat un valor inicial per a la càrrega matricial igual a -100 m i una condició de contorn a la superfície igual a un valor constant de la càrrega matricial igual a -50 m. La figura 2.9 mostra els resultats corresponents a aquestes condicions després d'un episodi d'infiltració de 2 dies de

duració utilitzant un pas de malla constant i igual a $\Delta z = 5$ cm i un increment de temps igual a $\Delta t = 1$ s. La figura 2.9 mostra també els resultats corresponents a la solució emprant la malla fina ($\Delta z = 0.005$ m, $\Delta t = 1$ s) juntament amb el perfil usat com a condició inicial.

En tots els casos simulats els resultats obtinguts no han mostrat variacions apreciables en reduir l'increment de temps emprat. La comparació dels perfils del contingut volumètric en aigua corresponents a les diferents solucions (figura 2.9) demostra com el procediment basat en WM ressegueix amb precisió la solució corresponent a la malla fina. La posició del front, localitzat segons la solució corresponent a la malla fina a una profunditat de 0.725 m, està sobreestimada en un 3.45% (la profunditat és de 0.75 m). D'acord amb la solució per a la malla fina, el volum total d'aigua que ha entrat en el sistema és igual a $0.1409 \text{ m}^3/\text{m}^3$, i la discrepància respecte al valor calculat utilitzant el procediment de WM és igual a 0.2%. El mètode basat en AM localitza el front a una profunditat superior, 0.8 m, amb una corresponent sobreestimació del volum d'aigua que ha entrat al sistema d'un 5.1% respecte al valor per a la malla fina. El mètode d'amitjanament basat en GM és el que proporciona una posició del front més allunyada del valor corresponent a la malla fina, 0.5 m, amb una quantitat d'aigua infiltrada un 20.3% inferior al valor predit usant la malla fina.

2.4 CONCLUSIONS

S'ha proposat un nou procediment per avaluar la permeabilitat internodal d'un flux vertical en un sòl no saturat. El procediment emprat es basa en l'estimació del pes usat en el càlcul de la mitjana ponderada entre dos valors de permeabilitat situats en dos punts de malla consecutius. A partir de la solució numèrica precisa per a diferents fluxos verticals en estat estacionari, s'ha desenvolupat una correlació per als pesos aplicable a sòls descrits segons les funcions hidràuliques de *van Genuchten* [1980] i *Brooks i Corey* [1964]. Les correlacions proposades són funció dels valors de la

permeabilitat relativa, la distància internodal adimensional, així com paràmetres per al tipus de sòl. La correlació proposada és de fàcil implementació en codis numèrics i té un nivell de complexitat comparable als esquemes de càlcul emprats per calcular la mitjana aritmètica i la mitjana geomètrica. El mètode proposat permet estalviar temps de computació en simulacions en més d'una dimensió mantenint un raonable nivell de precisió.

El mètode és també aplicable a sòls estratificats amb una precisió que resulta ser la més elevada d'entre tots els mètodes d'avitjament de permeabilitats internodals. Els resultats presentats, consistents amb estudis previs, mostren com l'ús de la mitjana aritmètica sobreestima el valor de la permeabilitat relativa, mentre que la mitjana geomètrica tendeix a subestimar el valor de permeabilitat relativa. El mètode d'avitjament per pesos proposat permet utilitzar malles de càlcul més gruixudes mantenint un nivell de precisió raonable (comparat amb el resultat de la solució per a la malla fina) a l'hora de predir perfils de contingut volumètric en aigua i quantitat d'aigua infiltrada.

2.5 APÈNDIX: ESQUEMA DE CÀLCUL PER A LA TRANSICIÓ ENTRE CONDICIONS DE SATURACIÓ I NO SATURACIÓ

La conductivitat relativa internodal pot ser fàcilment calculada quan els dos punts de malla consecutius estan localment saturats; en aquest cas i ja que el valor per a ambdós punts és igual a la unitat, el valor de la conductivitat relativa és 1. La qüestió sorgeix, en canvi, quan localment un dels punts de malla està saturat mentre l'altre punt no està saturat. En aquestes circumstàncies l'esquema de càlcul, tal i com es mostrava en les equacions 2.3 i 2.4, no és aplicable i es fa necessari, per tant, un esquema de càlcul alternatiu.

Considerem un punt de malla superior (U) situat a z_U i un punt de malla contigu situat (L) a una posició inferior z_L . El node U es troba saturat i té un valor de càrrega matricial ψ_U , mentre que el node L es troba no saturat amb una càrrega matricial igual a ψ_L . L'objectiu es calcular una conductivitat hidràulica efectiva, k' , tal que

$$q^* = -k' \left(\frac{\psi_L - \psi_U}{z_L - z_U} - 1 \right) \quad A1$$

Entre z_L i z_U existeix un punt, z_S , situat al límit entre la zona saturada i no saturada. La càrrega matricial en aquest punt és $\psi_S = 0$ per a les funcions hidràuliques de tipus VG, mentre que $\psi_S = \psi_b$ en el cas de les funcions hidràuliques de BC. Ja que el flux en la part saturada i la part no saturada ha de ser el mateix, la següent relació és aplicable:

$$q^* = -k_S \left(\frac{\psi_S - \psi_U}{z_S - z_U} - 1 \right) = -k_w \left(\frac{\psi_L - \psi_S}{z_L - z_S} - 1 \right) \quad A2$$

on $k_S = 1$ és la conductivitat relativa a saturació i k_w és la conductivitat relativa, calculada mitjançant el mètode d'avitjament per pesos descrit en aquest capítol, per la zona compresa entre z_S i z_L .

Combinant les expressions A1 i A2 s'arriba a

$$k' = \frac{k_w(z_L - z_U)}{(z_L - z_S) + k_w(z_S - z_U)} \quad A3$$

on z_S és l'única incògnita necessària per poder calcular k_w i k' . Aquest valor per a z_S es pot calcular de manera exacta a partir de l'equació A2, utilitzant un procediment iteratiu. Amb tot, es pot utilitzar una aproximació raonable si considerem que la càrrega matricial varia linealment entre z_U i z_L . Aquesta aproximació és certa per al tros saturat i es compleix raonablement bé en la part no saturada, ja que es troba propera al valor de saturació. Per tant, es pot escriure:

$$z_L - z_S = (z_L - z_U) \frac{\psi_L - \psi_S}{\psi_L - \psi_U} \quad A4$$

i, finalment,

$$k' = \frac{k_w(\psi_L - \psi_U)}{(\psi_L - \psi_S) + k_w(\psi_S - \psi_U)} \quad A5$$

L'expressió A5 usada per calcular la conductivitat internodal ha estat provada per a un tipus de sòl de textura francoarenosa, amb diferents paràmetres referenciats per *Rawls i Brakensiek* [1989] i exposats a la taula 2.3. La comparació entre conductivitats efectives calculades de manera diferent per a aquest sòl, per un valor constant de $\psi_L = -1.0$ m i un valor de ψ_L comprès en un rang que va de $\psi_b = -0.0869$ a 0.5 m, es mostra a la figura A.1. Els càlculs clàssics per calcular el valor mitjà per a k es mostren insensibles a les variacions en el valor de la pressió matricial per al node U un cop ens trobem en la zona saturada, mentre el valor inferior de la pressió matricial es mantingui constant. La figura A.1 mostra aquests valors constants per a k calculats utilitzant la mitjana AM i GM. Per contra, els valors de k_{eff} calculats a partir de la quadratura de l'expressió 2.3 exhibeixen un increment monotònic a mesura que la

pressió superior s'incrementa. Aquest increment s'ajusta bastant a l'increment que segueix k' calculat segons l'expressió A5.

BIBLIOGRAFIA

Baker D. L., M. E. Arnold, i H D. Scott, Some analytical and approximate darcian means, *Ground Water*, 37(4), 532-538, 1999.

Baker, D. L., Darcian weighted interblock conductivity means for vertical unsaturated flow, *Ground Water*, 33, 385-390, 1995.

Bear, J., i Y. Bachmat, *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*, Kluwer, Dordrecht, 1991.

Brooks, R. H., i A. T. Corey, Hydraulic properties of porous media, *Hydrol. Pap.* 3, Colo. state Univ., Fort Collins, 1964.

Carsel, R. F., i R. S. Parrish, Developing joint probability distribution of soil water retention characteristics, *Water Resour. Res.*, 24(5), 755-769, 1988.

Celia, M. A., E. T. Bouloutas i R. L. Zarba, A general mass-conservative numerical solution for the unsaturated flow equation, *Water Resour. Res.*, 26(7), 1483-1496, 1990.

Ferziger, J. H., *Numerical methods for engineering application*, Wiley, NewYork, 1981.

Grifoll, J., i Y. Cohen, A front tracking numerical algorithm for liquid infiltration into nearly dry soils, *Water Resour. Res.*, 35, 2579-2585, 1999.

Haverkamp, R., i M. Vauclin, A note on estimating finite difference interblock hydraulic conductivity values for transient unsaturated flow problems, *Water Resour. Res.*, 15(1), 181-187, 1979.

Haverkamp, R., M. Vauclin, J. Touma, P. Wierenga i G. Vachaud, Comparison of numerical simulation models for one-dimensional infiltration, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 285-294, 1977.

Hillel, D., *Fundamentals of Soil Physics*, Academic, San Diego, Calif., 1980.

Hills, R. G., I. Porro, D. B. Hudson i P. J. Wierenga, Modeling one-dimensional infiltration into very dry soils 1. Model development and evaluation, *Water Resour. Res.*, 25(6), 1259-1269, 1989.

IMSL, QDAG routine, *Visual Fortran Professional Edition*, Version 5.0.A, 1997.

Kirkland, M. R., R. G. Hills i P. J. Wierenga, Algorithms for solving Richards' equation for variably saturated soils, *Water Resour. Res.*, 28(8), 2049-2058, 1992.

Miller, C. T., G. A. Williams, C. T. Kelley, i M. D. Tocci, Robust solution of Richards' equation for nonuniform porous media, *Water Resour. Res.*, 34(10), 2599-2610, 1998.

Philip, J. R., Theory of infiltration, *Adv. Hydrosci.*, 5, 215-305, 1968.

Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, i W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge Univ. Press, New York, 1990.

Rawls, W. J., i D. L. Brakensiek, Estimation of soil water retention and hydraulic properties, in *Unsaturated Flow in Hydrologic Modeling*, pp 275-299, Kluwer, 1989.

Richards, L. A., Capillary conduction of liquids in porous media, *Physics*, 1, 318-333, 1931.

Ross, P. J., Cubic approximation of hydraulic properties for simulations of unsaturated flow, *Water Resour. Res.*, 28(10), 2617-2620, 1992.

Schnabel, R. R., i E. B. Richie, Calculation of internodal conductances for unsaturated flow simulations: A comparison, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 1006-1010, 1984.

Srivastava, R., i A. Guzman-Guzman, Analysis of hydraulic conductivity averaging schemes for one-dimensional steady-state unsaturated flow, *Ground Water*, 33(6), 946-952, 1995.

Van Genuchten, M. T., A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 892-898, 1980.

Warrick, A. W., D. O. Lomen, i S.R. Yates, A generalized solution to infiltration, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, 34-38, 1985.

Warrick, A. W., Numerical approximations of darcian flow through unsaturated soil, *Water Resour. Res.*, 27(6), 1215-1222, 1991.

Williams, G. A., C. T. Miller i C. T. Kelley, Transformation approaches for simulating flow in variably saturated porous media, *Water Resour. Res.*, 36(4), 923-934, 2000.

Zaidel, J., i D. Russo, Estimation of finite difference interblock conductivities for simulation of infiltration into initially dry soils, *Water Resour. Res.*, 28(9), 2285-2295, 1992.

TAULES

	a_{10}	a_{11}	a_2	b_{01}	b_{02}	b_1	c_0	β
BC	0.208	0.634	0.191	0.690	2.294	0.049	0.020	0.0080
VG	0.465	0.052	0.112	0.551	1.939	0.057	0.0090	0.011

Taula 2.1. Constants de la correlació $w = w(k_U, k_L, n\Delta z^*)$ per a les funcions hidràuliques de Brooks i Corey (BC) i van Genuchten (VG).

	BC	VG
Error mitjà absolut	0.013	0.025
Error mitjà relatiu	22%	20%
Coefficients de la correlació	0.998	0.992

$error_i = |(w_i)_{basedades} - (w_i)_{correlació}|$, per $i = 1, \dots, ndb$; on ndb és el número de punts de la base de dades; l'error mitjà en valor absolut

$$error \text{ mitjà absolut} = \sum_{i=1}^{ndb} error_i / ndb;$$

Taula 2.2. Paràmetres estadístics per als residuals i els coeficients de correlació emprats en l'ajust dels pesos (w) als valors emmagatzemats a les bases de dades per a les funcions hidràuliques de BC i VG.

	<i>Funció</i>	ψ_{ref} (m)	n	θ_s	θ_r	K_s (m/s)
Francoargilo- arenós Carsel i Parrish [1988]	VG	0.133	1.89	0.41	0.065	$1.23 \cdot 10^{-5}$
Argilós-fi Warrick [1991]	VG	0.667	2	0.495	0.124	$1.23 \cdot 10^{-7}$
Francoarenós Rawls i Brakensiek [1989]	BC	0.0869	1.474	0.401	0.035	$1.70 \cdot 10^{-5}$
Argilollimós Rawls i Brakensiek [1989]	BC	0.3419	1.127	0.423	0.056	$2.50 \cdot 10^{-7}$
Berino franco- arenós Hills et al. [1989]	VG	0.357	2.2390	0.3658	0.0286	$6.26 \cdot 10^{-5}$
Glendale argilo- arenós Hills et al. [1989]	VG	0.962	1.3954	0.4686	0.1060	$1.52 \cdot 10^{-6}$

Taula 2.3. Paràmetres corresponents als diferents sòls.

ψ_L (m)	ψ_U (m)				
	-0.01	-0.1	-1	-10	-100
q^* (integral)					
-0.01	0.805	0.110	-2.20e-2	-2.22e-2	-2.22e-2
-0.1	0.817	0.120	-6.64e-3	-6.80e-3	-6.80e-3
-1	0.819	0.123	3.86e-5	-4.60e-5	-4.60e-5
-10	0.819	0.123	7.96e-5	2.38e-9	-3.59e-8
-100	0.819	0.123	7.97e-5	3.80e-8	1.14e-13
q^* (mitjana aritmètica)/ q^* (integral)					
-0.01	1.00	2.31	72.4	889.	9062.
-0.1	0.82	1.00	31.7	430.	4420.
-1	2.92	2.69	1.00	18.5	207.
-10	25.1	24.8	11.2	1.00	14.9
-100	246.	245.3	120.	14.2	1.00
q^* (mitjana geomètrica)/ q^* (integral)					
-0.01	1.00	1.55	1.00	9.67e-2	7.61e-3
-0.1	0.55	1.00	1.14	0.12	9.59e-3
-1	4.05e-2	9.65e-2	1.00	0.29	2.51e-2
-10	2.72e-3	6.96e-3	0.17	1.00	0.23
-100	2.07e-4	5.32e-4	1.46e-2	0.22	1.00
q^* (mitjana amb pesos)/ q^* (integral)					
-0.01	1.00	0.89	1.17	0.77	0.41
-0.1	1.12	1.00	1.11	0.79	0.43
-1	1.12	1.31	1.00	0.86	0.51
-10	5.77	5.77	3.29	1.00	1.17
-100	55.9	55.7	27.4	3.58	1.00

^(a) Paràmetres per VG per a un sòl de textura francoargiloarenós reportats segons *Carsel i Parrish* [1988] i presentats a la Taula 2.3. La distància internodal considerada ha estat de $\Delta z = 0.20$ m.

Taula 2.4. Fluxos adimensionals per a un sòl tipus francoargiloarenós i relació entre el flux calculat utilitzant diferents mètodes d'amitjanament i el valor de l'integral.

Test	r_{bc} (m)	R_T (m)	Z_T (m)	q_0 (m/s)	sòl	$\psi_{inicial}$ (m)	Temps de simulació (days)
2DA	0.055	0.70	1.100	$1.389 \cdot 10^{-5}$	Francoarenós	-20.	4
2DB	0.220	2.80	4.100	$8.333 \cdot 10^{-8}$	Argilollimós	-100.	365

Taula 2.5. Condicions inicials i de contorn per als exemples en coordenades cilíndriques.

FIGURES

Fig. 2.1. Representació esquemàtica del flux entre cel·les no uniformes.

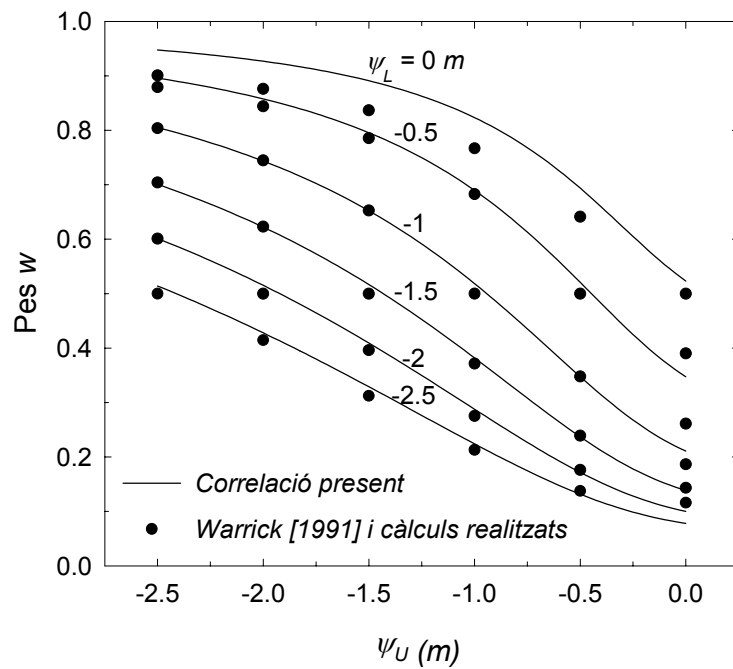


Fig. 2.4. Pesos per al sòl “Yolo light clay” (sòl tipus argilós-fi) corresponents a Warrick [1991] i pesos obtinguts a partir de la correlació presentada.

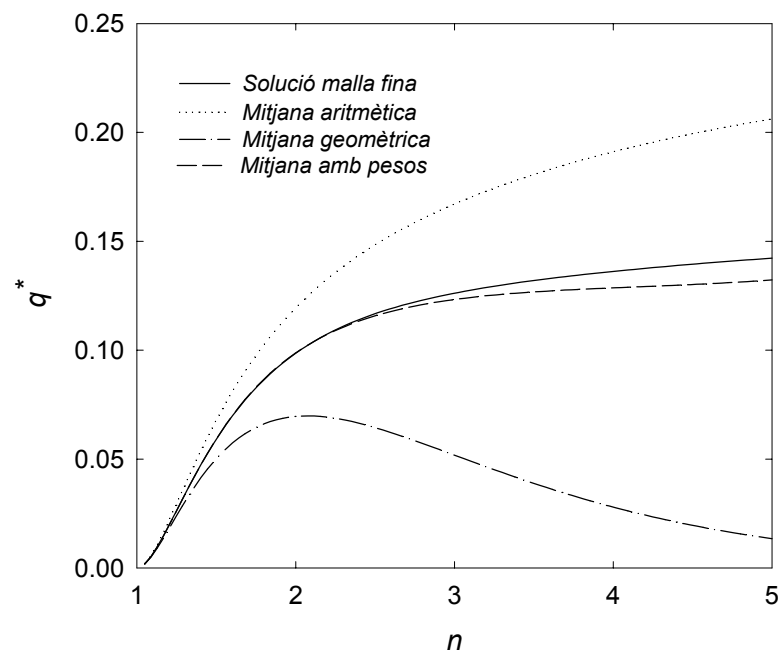


Fig. 2.5. Fluxos adimensionals entre dos punts nodals, calculats segons diferents mètodes d'avitjanament, amb $\psi_U^* = -1$, $\psi_L^* = -2$ i $\Delta z^* = 0.5$, en funció del paràmetre n de l'equació de VG.

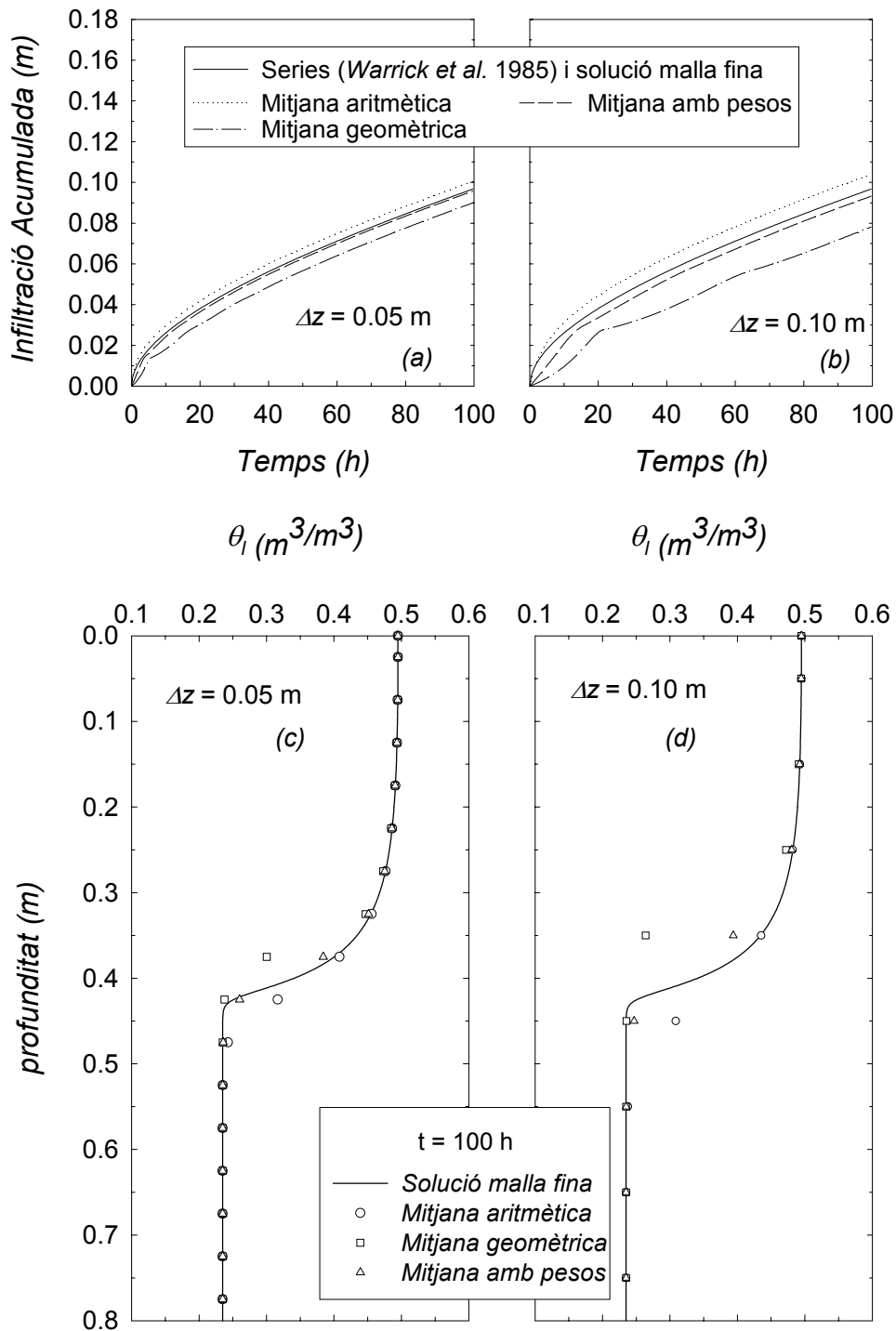


Fig. 2.6. Infiltració acumulada (a, b) i perfils de contingut volumètric en aigua (c, d) després de 100 h d'infiltració en un sòl amb $n = 2$ i emprant una funció hidràulica tipus VG. Solució numèrica amb $\Delta z = 0.05$ m (a,c) i $\Delta z = 0.10$ m (b, d).

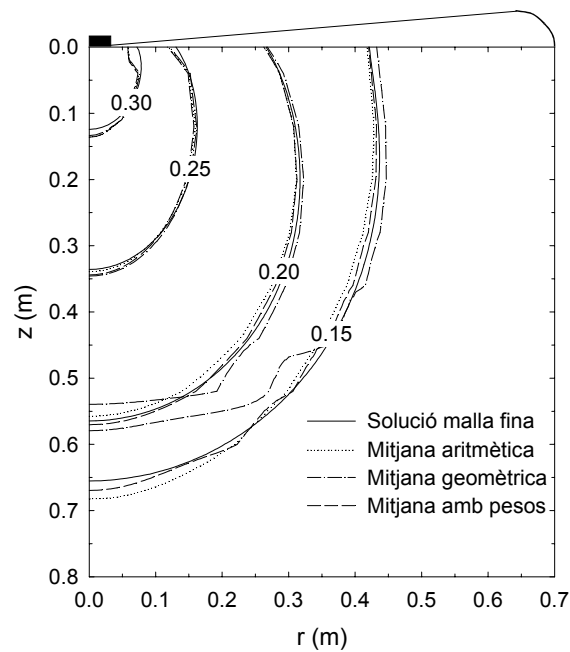


Fig. 2.7. Contorns per al contingut volumètric en aigua després de 4 dies d'infiltració des d'un àrea circular a la superfície de 0.055 m. Comparació entre la solució obtinguda emprant la malla fina i els resultats utilitzant diferents mètodes d'avitjanament amb $\Delta z = 0.08$ m.

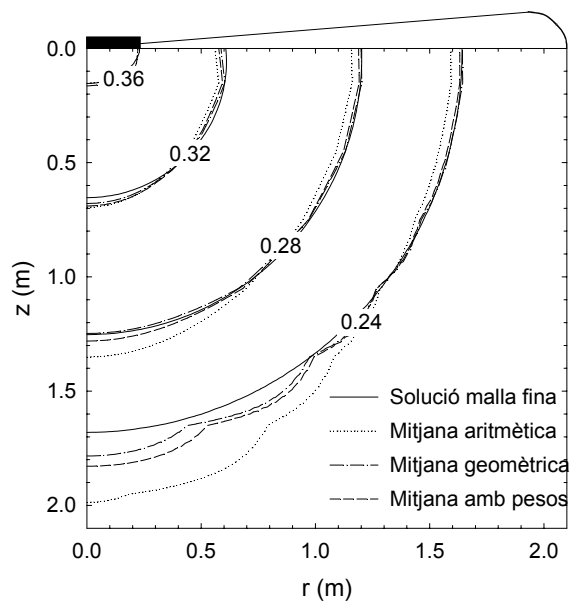


Fig. 2.8. Contorns per al contingut volumètric en aigua després de 365 dies d'infiltració des d'un àrea circular a la superfície de 0.220 m. Comparació entre la solució obtinguda emprant la malla fina i els resultats utilitzant diferents mètodes d'avitjanament amb $\Delta z = 0.3$ m.

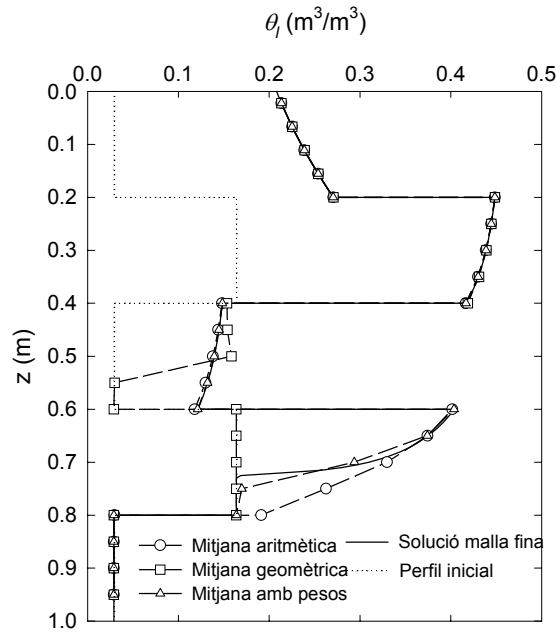


Fig. 2.9. Perfil de contingut volumètric en aigua en un sòl estratificat. Comparació entre la solució obtinguda emprant la malla fina i els resultats utilitzant diferents mètodes d'avitjanament amb $\Delta z = 5.0$ cm després de 2 dies d'infiltració amb un valor de càrrega matricial constant a la superfície.

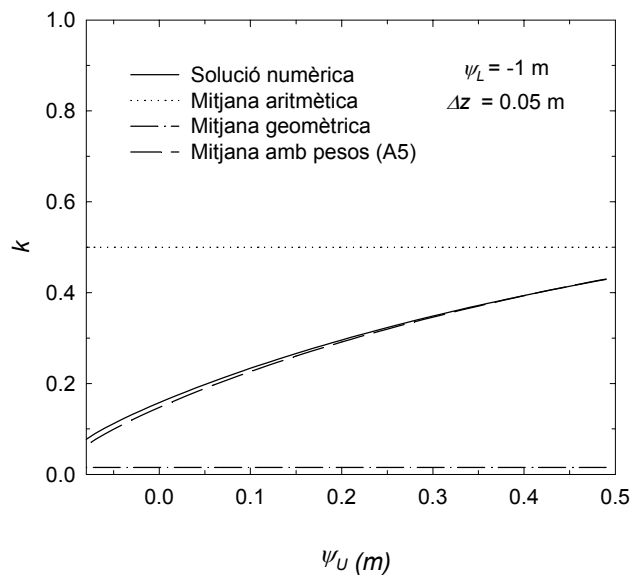


Fig. A.1. Permeabilitats internodals corresponents a un node superior saturat i diferents valors de pressió d'aigua i pressió constant d'aigua al node inferior (calculats per a un sòl tipus francoarenós).

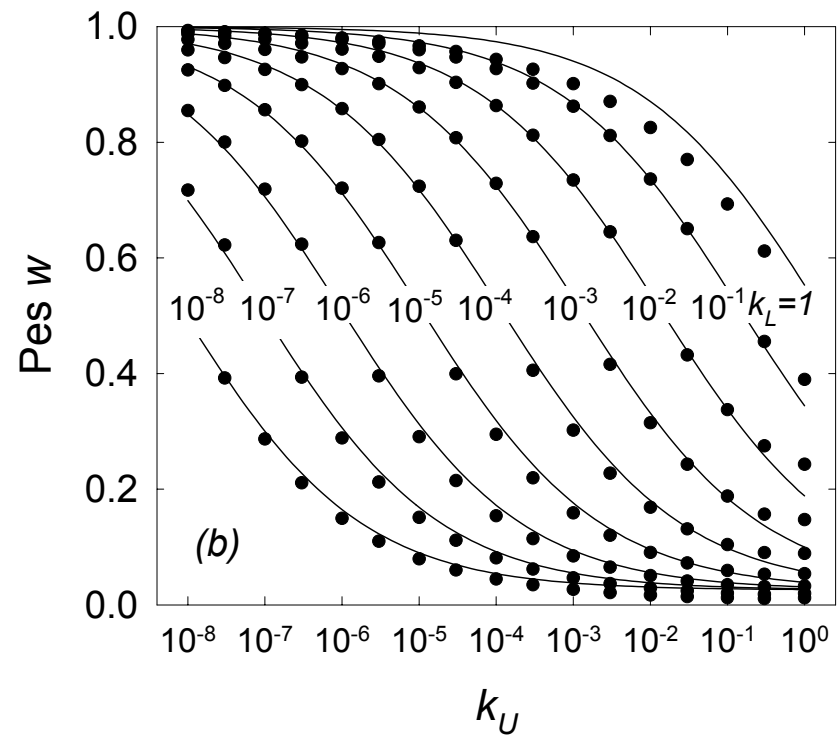
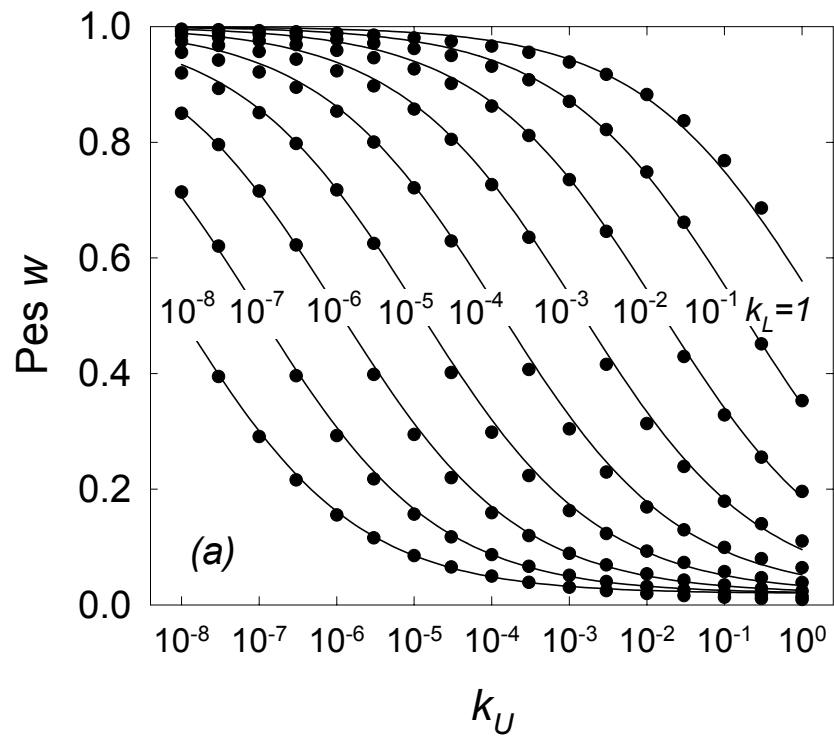


Fig. 2.2. Pesos obtinguts a partir de la correlació i dels valors exactes de la base de dades per $n = 2$ i $\Delta z^* = 0.20$, per a les funcions hidràuliques de (a) BC i (b) VG.

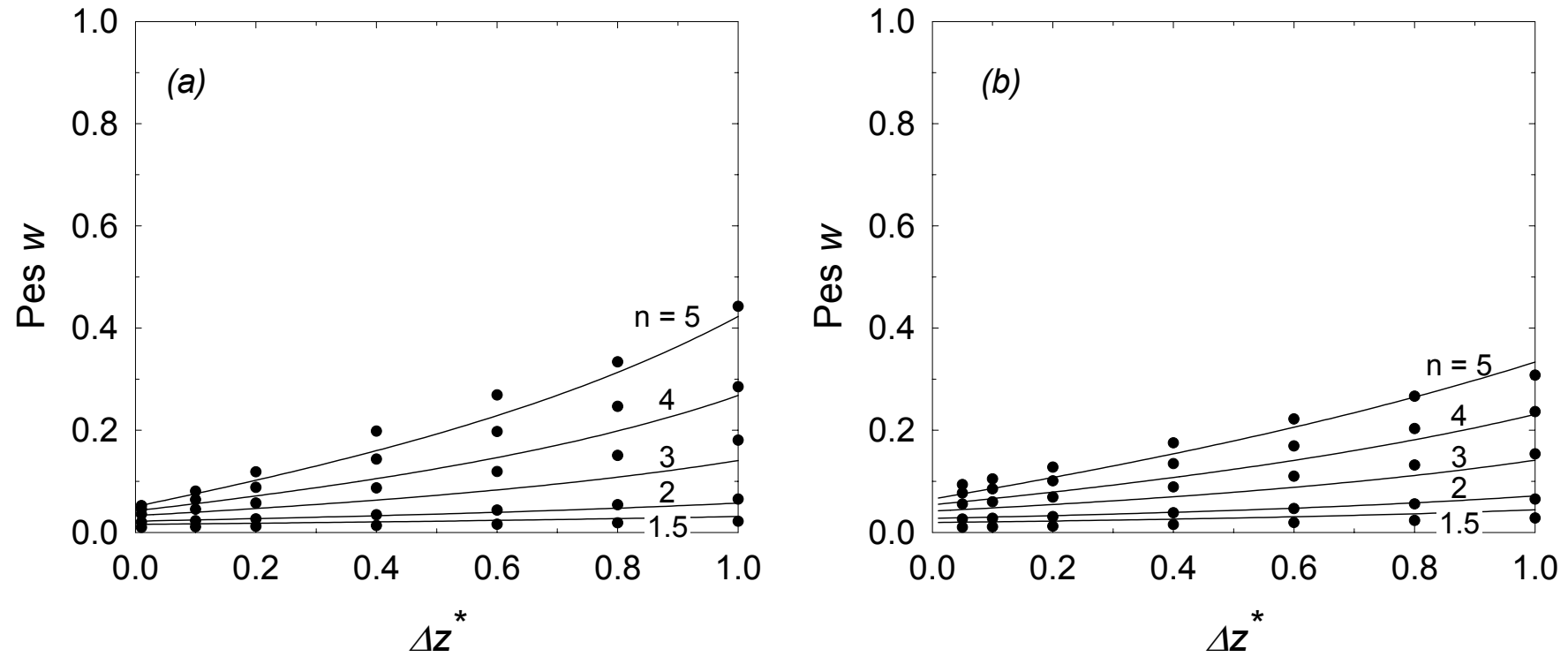


Fig. 2.3. Pesos obtinguts a partir de la correlació i dels valors exactes de la base de dades per $k_U = 0.5$ i $k_L = 10^{-6}$, per a les funcions hidràuliques de (a) BC i (b) VG

Simulation and analysis of water transport and evaporation under non-isothermal field conditions

Josep M^a Gastó and Jordi Grifoll

Departament d'Enginyeria Química

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química

Universitat Rovira i Virgili

Tarragona

(E-mail: jgasto@etseq.urv.es)

Abstract

The characteristic daily oscillation cycle usually observed for the moisture content in the surface zone of a field soil has been examined via a modeling approach. A complete water and heat transport model has been formulated and implemented in a simulation code. No empirical enhancing factors have been used to describe the water vapor diffusion process. The model has been validated against field observation results corresponding to two different experimental works that constitute a reference in the literature. Simulation results obtained for a bare soil evaporation episode have shown that daily variations observed for the moisture content are governed by slightly differences between the evaporative and the water flux near surface. Both the liquid and the vapor flux are of similar magnitude and contribute to a different extent to the water transport process. A detailed analysis of the thin zone where evaporation takes place distinguishes two different zones near the soil surface: an upper dry zone where the

diffusive and dispersive transport mechanisms dominate the water transport, and a lower wet zone where the water transport is mainly achieved by convective liquid flux.

1.- Introduction

The effects of non-isothermal conditions on water transport in the unsaturated soil zone near surface have been observed by numerous authors during the last century [*Philip and de Vries*, 1957; *Cary*, 1966; *Hank et al.*, 1967, *Rose*, 1968 a,b; *Jackson et al.*, 1974; *Wescot and Wierenga*, 1974; *Milly*, 1982, 1984, 1996; *Cahill and Parlange*, 1998, *Parlange et al.*, 1998]. Many of these studies have demonstrated that the presence of temperature gradients in unsaturated soils may induce water fluxes in gas and liquid phase that can significantly contribute to the water and energy transport processes.

One of the first field-scale works that focused on the water and energy transport in the unsaturated soil correspond to Rose [1968 a,b]. Using experimental results obtained under natural field conditions, Rose concluded that the measured water vapor fluxes were of comparable magnitude to the liquid water fluxes. Rose also observed that the direction of the vapor flux oscillated in response to the diurnal temperature gradient and, moreover, he found that the amount of water transported as vapor was on the same order of magnitude as the daily variations of the Volumetric Moisture Content (VMC) measured near surface. In a similar experimental work, Jackson studied the effects of dynamics soil water content conditions on the evaporative flux, [*Jackson*, 1973; *Jackson et al.*, 1974]. Similar to the results obtained by Rose [1968 a,b], Jackson observed that the VMC and the soil temperature described a diurnal variation cycle characterized by night increases and day decreases. The water vapor fluxes found in Jackson's

experiment were on the same order of magnitude as the values obtained by Rose. In a later work Monji et al. [1990] focused on the relation between the dynamic VMC changes observed near surface and the evaporative flux. Monji observed that the VMC increased in the soil even when evaporation flux was going on. Although the author attributed this moisture increase to the water movement generated by the presence of temperature gradients in soils, he concluded that no reliable relations concerning water vapor transport were available at that moment.

The growing computational capacity of the actual computers have enhanced the use of more sophisticated and accurate simulation models for the water and energy transport in unsaturated soils. These simulation models have been useful to describe with detailed the thin zone where evaporation takes place. The work of Boulet et al. [1997] for example, distinguished near surface an upper dry zone where vapor flux was the most important transfer term and a lower zone where liquid flux dominated the water movement. In the case of Yamanaka et al. [1998] field observations and numerical experiments were carried out for different experimental conditions. The results obtained indicated that the depth where evaporation takes place changes depending on the hydraulic properties of the soil. Finally the work of Saravanapavan and Salvucci, [2000] explored the relative roles of vapor and liquid fluxes in rate-limiting the transfer of water from the inner soil to the atmosphere. In that work, the authors demonstrated the rate limiting role of the liquid flow. Although all these works have increased our knowledge about the water dynamics near surface, the correct description and understanding of the evaporation process and the coupled water and energy transport that take place in the unsaturated zone remains a significant challenge in hydrology, [Saravanapavan and Salvucci, 2000].

Possibly one of the main drawback is the absence of an adequate theory to describe vapor movement in soils near the land surface [Cahill and Parlange, 2000]. Usually the theoretical framework used to describe the liquid and gas fluxes under non isothermal conditions has been based on the classical Philip and de Vries formulation (henceforth PdV) [Philip and de Vries, 1957]. Although in many cases the application of the PdV theory to field and laboratory studies has allowed a positive comparison between experimental and simulated values, [Milly, 1984; Scanlon and Milly, 1994], in other cases and according to the results of Cahill and Parlange [1998], the use of the PdV framework not only had underestimates the magnitude of the vapor flux measured but it also has failed in predicting the sign of the vapor flux in soils near the land surface. Recently these authors proposed a new theoretical development for the water vapor flux based on the convective enhanced transport driven by the diurnal heating and cooling of the soil surface, [Parlange *et al.*, 1998].

The aim of the present study is to explore via a deterministic model the role and evolution of the different transport mechanisms involved in the soil drying process of a bare soil under natural atmospheric conditions. Simulation results obtained from a reliable numerical models for the coupled heat and water movement will help in understanding the mechanisms that govern the water dynamic near surface. In the model the water and heat fluxes will be described using the classical formulation adapted to the porous media without using any enhancement or tuning factor for the diffusive vapor flow. The model will be validated through simulation of two well known experiments that constitute a reference in the hydrologic field.

2.- Basic equations and solution scheme

The simulation model for the coupled heat and water transport in the unsaturated soil includes three different mass balance equations (one for the liquid water, one for the vapor water, and finally one for the gaseous phase as a whole) as well as an energy balance. The liquid water movement is modeled by means of Richards' equation subject to dynamic surface boundary conditions. The water vapor movement is modeled considering the dependence of the vapor pressure with temperature and the decrease of vapor pressure with capillary pressure of the liquid water. In the model no empirical enhancing factors for the water vapor diffusion process have been used. The movement of the gaseous phase as a whole is due mainly to liquid water displacement and change of gas density with temperature. The energy balance equation considers conductive, convective and dispersive heat fluxes inside the porous matrix.

The top boundary condition for the water considers evaporation controlled by capillary head at surface and rain infiltration. The top boundary condition for the energy equation is expressed through an energy balance that takes into account downward and upwards radiative fluxes, convective heat flow to the atmosphere, sensible heat flux and the heat flux generated by other transport mechanisms that goes deep into the soil. The mass and energy balance equations are coupled and therefore must be solved together.

2.1 Water transport under non-isothermal conditions

The soil water movement can be described through the mass conservation equation applied to every phase involved in the transport process [*Bear and Bachmat, 1991*]. In liquid phase the mass balance for the water is:

$$\frac{\partial \theta_l \rho_l}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_l q_{liq} - f_{LG} \quad (1)$$

where ρ_l (kg/m³) is the liquid water density, θ_l (m³/m³) is the volumetric liquid water content, q_{liq} (m/s) is the liquid phase flow and f_{LG} (kg/m³s) refers to the water flow per unit volume that goes from the liquid to the gas phase. The liquid phase flow under non isothermal conditions is proportional to pressure gradient and can be expressed by means of Darcy's law [Bear and Bachmat, 1991]

$$q_{liq} = - \left[\frac{k_i \cdot k_r}{\mu_l} \cdot (\nabla P_l - \rho_l g \nabla z) \right] \quad (2)$$

where k_i is the intrinsic permeability, (m²), k_r is the relative permeability, μ_l (kg/m s) is water viscosity, g (m/s²) is the gravitational term and finally P_l (Pa) is the manometric water pressure. In this equations μ_l and ρ_l are considered to be temperature dependent and P_l depends on θ_l and temperature.

The temperature effect on P_l can be expressed through the relation [Milly, 1982]

$$P_l(T) = \frac{P_l(T^\circ)}{\sigma(T^\circ)} \sigma(T) \quad (3)$$

where T° is a reference temperature and σ is the surface tension (N/m). Temperature dependence of σ has been obtained from a semi-empirical correlation based on data from Grant and Salehzadeh [1996].

The mass balance equation for vapor water is expressed through [Bear and Bachmat, 1991]:

$$\frac{\partial \theta_g \rho_v}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_v q_{gas} + \theta_g J_{hg}) + f_{LG} \quad (4)$$

where ρ_v (kg/m³) is the water vapor mass concentration, θ_g (m³/m³) is gas phase volumetric content ($\theta_l + \theta_g = \phi$, being ϕ the soil porosity) and q_{gas} (m/s) is the gas phase flow. J_{hg} (kg/m²s) is the hydrodynamic dispersion flow. This flow accounts for the diffusive and mechanical dispersive flows and its expression is [Bear and Bachmat, 1991]:

$$J_{hg} = - \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) \cdot \nabla \rho_v \quad (5)$$

where D_g (kg/m²) is the molecular coefficient diffusion for the water vapor in air (depending on temperature [Bird et al., 1960]). τ_g is the water vapor phase tortuosity and has been evaluated according the second model of Millington and Quirk, [Millington, 1959; Millington and Quirk, 1960], i.e. $\tau_g = \phi^{(2/3)}/\theta_g$. This model is appropriate in absence of experimental data [Jin and Jury, 1996]. Finally D_{vg} (kg/m²) is the gas phase longitudinal dispersion coefficient and was estimated as $D_{vi} = \alpha_{Li} \cdot q_i / \theta_i$ ($i=g,l$) [Bear, 1972], where α_{Li} (m), longitudinal dispersivity in phase i , has been evaluated by various authors for different levels of soil saturation. Laboratory studies have shown that α_{Li} increases when the soil volumetric water content decreases. In this work we use a correlation made from simulation results [Sahimi et al., 1986] and experimental data obtained by Haga et al.[1999]:

$$\alpha_{Li} = \alpha_{Li}|_{sat} \cdot \left[13.6 - 16 \cdot \left(\frac{\theta_g}{\phi} \right) + 3.4 \cdot \left(\frac{\theta_g}{\phi} \right)^5 \right] \quad (6)$$

Additionally, the longitudinal dispersivity depends on the system size [Gelhar et al., 1985]. In this work the longitudinal dispersivity values for saturated soil conditions, $\alpha_{Li Sat}$, has been chosen equal to 0.078 m as reported by Biggar and Nielsen [1976] for

saturated soil conditions in an agricultural field similar in size to our system.

The vapor water concentration in equilibrium with the liquid water located inside the porous, varies with the water vapor pressure ρ_{v_sat} (temperature dependent) and with liquid water pressure following the Kelvin's equation [Bear and Bachmat, 1991]

$$\rho_v = \rho_{v_sat} \exp\left(\frac{P_l \cdot PM^a}{\rho_{liq} \cdot RT}\right) \quad (7)$$

where PM^a is the water molecular weight (kg/mol) and R is the universal gas constant (Pa m³/K mol). The mass balance equation for the gaseous phase as a whole is [Bear and Bachmat, 1991]:

$$\frac{\partial \theta_g \rho_g}{\partial t} = -\nabla(\rho_g q_g) + f_{LG} \quad (8)$$

where the gas phase density ρ_g is the sum of the dry air and water vapor mass concentrations.

The mass balance (1), (4) and (8), together with the fluxes described in (2) and (5), the additional relations $k_r = k_r(\theta_l)$ and $\theta_l = \theta_l(P_l)$ and the description of the temperature dependence of the different properties, constitute a system that in order to be solved needs the temperature soil profiles as well as the boundary conditions for the top and bottom part of the system. In our case the boundary conditions for the bottom part have been set equal to $\partial P_l / \partial z = 0$, $\partial \rho_v / \partial z = 0$ and $q_{gas} = 0$.

The evaporative flux at the surface is expressed as:

$$J_{evap} = -k'_{atm} \cdot (\rho_{atm} - \rho_v|_{z=0}) \quad (9)$$

where k'_{atm} is the atmospheric-side mass transfer coefficient between soil and atmosphere, which can be evaluated, for instance, by the semi-empirical correlation proposed by *Brutsaert* [1975] with modifications proposed by *Griffoll and Cohen* [1994]. In equation (9) ρ_{atm} is the vapor water mass concentration in the atmosphere phase.

2.2 Energy balance equation

It is commonly accepted that in soils the thermal transfer rate is much higher than the energetic fluxes associated with the mass fluxes. This assumption implies thermal equilibrium and will only break down at relatively high infiltration rates in coarse soils [Milly, 1982]. Under this assumption the energy balance in a representative control volume can be expressed as [Bear and Bachmat, 1991]:

$$\frac{\partial(\theta_l \rho_l u_l + \theta_g \rho_g u_g + (1-\phi) \rho_s u_s)}{\partial t} = \nabla(\rho_l q_l h_l + \rho_g q_g h_g + \theta_g J_{hg}(u_v - u_a) - (\lambda_{\text{eff}} + \theta_l D_{ml}^H) \nabla T) \quad (10)$$

where u_l , u_g y u_s (kJ/kg) are the specific internal energies corresponding to the liquid, gas and soil respectively, h_l y h_g (kJ/kg) are the specific enthalpies for the liquid and gas phase and $D_{ml}^H = \alpha_{lw} \nu_l \rho_l C \nu_l$ is the mechanical dispersion coefficient corresponding to the sensible energy. Equation (10) includes enthalpic fluxes associated to the liquid and gas phase, energy differences associated with diffusive/dispersive fluxes, energy fluxes associated with the mechanical dispersion of the sensible energy as well as thermal conductivity. The effective thermal conductivity of soil, λ_{eff} (kJ/m K), has been

calculated using the equation proposed by Campbell [1994]

$$\lambda_{eff} = A + B\theta_l - (A - D)\exp(-(C\theta_l)^E) \quad (11)$$

where A , B , C , D and E are coefficients that depend on soil porosity, volume fraction of quartz and granulometric proportion of different minerals.

The top boundary condition for the energy balance equation takes into account incoming and outgoing radiative fluxes that arrive and depart from the soil surface, convective flux to the atmosphere as well as different soil heat fluxes due to different transport mechanisms. The dynamic variations of these fluxes, with daily cycle variations, depend on longitude and latitude as well as day of year [Bras, 1990]. The convective flux to the atmosphere depends on the wind speed and the soil roughness [Brutsaert, 1975; Grifoll and Cohen, 1994].

2.3 Numerical scheme solution

The one-dimensional transport equation for liquid water, vapor water, gas as a whole and energy, (equations 1, 4, 8 and 10 respectively) were solved by an implicit finite-difference approach. A one-dimensional version of the four coupled partial difference equations that compose the model was discretized using the control finite volume formulation [Patankar, 1980; Grifoll and Cohen, 1999]. The fluxes were discretized using a fully implicit scheme with a central differencing for the second derivatives and backward differencing for the first derivative [Fletcher, 1991]. In addition, a fully implicit time integration scheme was used.

The discretized energy and mass transport equations were solved using a triple

iterative scheme. For a given time step, a f_{LG} and temperature profile are assumed. Then the discretized model equation for liquid water movement is solved using the Newton-Raphson iteration procedure [Press *et al.*, 1989; Grifoll and Cohen, 1999].

The vapor water and gas as a whole transport equations, equations (4) and (8), are linear and therefore, once the discretized liquid water equations is solved, the q_{gas} and f_{LG} profiles can be easily obtained. This ultimate term is compared point by point against the supposed profile and in case that the discrepancy between points is higher than a 0.01%, the liquid water transport equation is solved again, using the latest f_{LG} profile obtained. Once the water transport solution is reached, the linear energy equation can be solved using the mass fluxes just obtained. The temperature profile obtained is then compared with the supposed profile used in the liquid water balance. If in any point the temperature difference between the two profiles is higher than 0.001 °C the solution scheme restarts again.

For the range of simulations conducted in this work, the soil depth was set equal to 2 m and was divided into two zones. The first zone ($0 < z < 0.05$ m) has a constant step size equal to 0.001 m. In the second zone ($0.05 \text{ m} < z < 2$ m) the step size increases progressively from 0.001 m to 0.1 m such that $\Delta z_i = r \cdot \Delta z_{i-1}$ with r equal to 1.1. A variable time step was selected between a minimum of 1s and a maximum of 3600 s to ensure enough numerical description of the temporal variations of the different dependent variables. The time step was automatically adjusted to ensure that in all cases the number of iterations needed for the liquid water transport solution was less or equal to 5. In all cases the local compliance of the classical restrictions when solving numerically linear transport equations (Courant and Péclet number limits) was monitored. Moreover, in all simulations was checked that further decreases of the grid

and time steps did not change appreciably the results.

The numerical algorithm for the solution of the liquid water was checked against the analytical solution given by Broadbridge and White [1988] for the case of constant rainfall for a Brindabella silt clay loam soil and results similar to those found by Grifoll and Cohen [1996] are obtained. The numerical algorithm for the energy transport was also checked against the analytical solution provided by Tyndall and Kunkel [1999] for the conductive heat transport equation with a sinusoidal temperature variation as a top boundary condition. A comparison between the numerical and analytical solution for the energy transport equation is given in figure 1.

3.- Results and discussion

Two different experimental works concerning water transport in the unsaturated zone under field conditions will be simulated [Rose, 1968 a,b; Jackson, 1973]. These works constitute a classical reference in the hydrological field and their simulation and comparison will verify the model ability to correctly describe the water and energy movement associated to a drying episode under natural field conditions. The results obtained will be used later to explore the importance of the different transport mechanisms as well as to explain the VMC daily variation observed in natural conditions

3.1 Rose experiment

The work of Rose [1968 a,b] describes an experiment in which profiles of water

content and temperature were measured in the top 15 cm of bare soil for a period of 6 days and nights following saturation in natural field conditions. The experimental site was located at a frequently tilled plot in Alice Springs (Australia) ($133^{\circ} 50'E.$, $23^{\circ} 45'S.$). The work provides enough information about soil type characteristics, soil temperature variations as well as other meteorological data that have been used to reproduce with detail the soil scenario as well as the climatic conditions reported in Rose's experiment. Although no information concerning the period of the year when the experiment was done is available, the reported meteorological conditions seems to indicate that the experiment was conducted in July. Simulation results obtained considering different months (January and March) didn't display significant differences. The hydraulic functions used in the simulation correspond to Brooks and Corey [1964] and the hydraulic parameters have been adjusted from experimental measures given by Rose. This and other information about the soil properties are given in table 1 and 2. The model considers that both the air temperature and the atmospheric relative humidity describe a daily sinusoidal oscillation cycle with maximum and minimum values located at midday respectively. This and other pertinent meteorological parameter used in the simulation are given in table 3. The initial temperature and VMC soil profiles have been obtained from measured values reported by Rose.

Figure 2 exhibits the VMC evolution from saturation at three different depths ($z= 0$, 2.6 and 13.73 cm) along with experimental values obtained by Rose. For all but the lowest depth, both the simulated and measured VMC exhibit a sinusoidal fluctuation of daily period with a maximum value in the early hours of morning, around 04:00-06:00, and a minimum about 16:00. Figure 3 exhibits the temperature and vapor pressure soil profile corresponding to the night (04:00) and center of day (14:00) four days after the

beginning of the experiment. In the figure both the experimental and simulated results are depicted together. It is interesting to observe that the vapor pressure profile at 14:00 hr shows a maximum point around 1 cm depth. The extreme soil dryness near surface at 14:00 hr affects the vapor pressure profile through capillary effects expressed by equation 7. This inflection in the vapor pressure profile indicates the bottom boundary of the dry surface layer. Above the inflection point, in the dry layer, the water transport is mainly achieved in the vapor phase, while below this point, the transport is realized in liquid phase.

3.2 Jackson experiment

The second work that has been simulated correspond to the experimental study of Jackson [1973]. In this work Jackson studied the effects of diurnal water content variations in the evaporation process during a drying episode under natural field conditions. Similar to the experiment of Rose, soil water contents to 9 cm were measured in 1 cm increments at 0.5 hour intervals for 16 days during March after a 10 cm water irrigation process. The experimental site was located at Phoenix (Arizona). Important information about the soil type, climatic conditions as well as the period of the year is provided in Jackson's work. All this information has been used to describe with detail the simulation scenario. The hydraulic function employed for the $\theta_l(\psi)$ relation corresponds to Haverkamp et al. [1977] and a two parameter power law has been proposed to express the $k(\psi)$ relation. The hydraulic parameters have been obtained after adjusting the hydraulic functions to the experimental data provided by Jackson. Both the hydraulic functions and pertinent hydrological parameters are given

in table 1 and 2. Pertinent meteorological information is presented in table 3. The initial water moisture content profile has been obtained from experimental values corresponding to the first 8 cm for the 00:00 hr 7th of March, five days after the beginning of the experiment. In absence of experimental values for the initial temperature soil profile, the solution of the energy transport equation after a 24 hours simulation period has been used.

Figure 4 shows the measured volumetric water content for three days (from the 7th to the 9th of March five days after the starting of the experiment) in the 0-0.5 cm layer at 0.5 hour intervals. The measured values are presented along with the simulation results obtained for three different depths ($z = 0, 2$ and 5 mm). Both the experimental and simulated data exhibit a evolution similar to that found in Rose's experiment. The VMC variation observed is characterized by a sinusoidal daily oscillation with minimum values near midday and increases during the night hours. It is interesting to note the presence of elevated moisture content gradients near surface with moisture variations as high as $0.005 \text{ m}^3/\text{m}^3$ in a millimeter during the afternoon of the first day simulation.

3.3 Water transport mechanisms near surface

The good agreement observed between simulated and measured values presented so far, gives us some confidence about the model capacity to correctly describe the main mechanisms that govern the water and energy movement in the unsaturated soil near surface. Taking advantage of this feature, simulation results corresponding to Jackson's experiment will be used to explore the dynamic of the water fluxes that are responsible of the VMC variations observed in field conditions. In addition, a detailed accounting of

the different water fluxes located near surface will assess the importance and evolution of the transport mechanisms that contribute to the evaporative flux.

Figure 5 presents the evolution of the evaporation flux along with the water flux located at $z = 1.5$ mm. The evolution of the VMC for the first 1.5 mm in soil is also presented in the figure. The elapsed time presented corresponds to the period that goes from the 7th to the 11th of March in Jackson's experiment. Both the evaporative and the water flux describe a daily sinusoidal variation with time decreasing amplitude and with maximum values that coincide with the moment of the day when the soil surface temperature reaches its maximum value, approximately around midday. From the results presented we can observe that the slightly phase delay found between the cycle that governs the evaporative and water flux can explain the VMC evolution near surface. During the hottest daily hours, around midday, the VMC exhibits a strong decrease ($\downarrow$). These hours coincide with the moment when the evaporative flux reaches its daily maximum value and surpasses the water flux transported near surface. On the other hand, the daily hours when the VMC increases ($\uparrow$), coincide with the night hours when the evaporative flux is lower than the water flux. Other authors have suggested different hypotheses to explain similar VMC variations observed. Rose for instance, [1968 a,b] attributed to the coincidence in liquid and vapor flux directions by night and opposite by day, the pronounced increase in water content of the surface layers by night and decreased by day. Monji et al. [1990] attributed to the water movement due to temperature gradients in soils the observed moisture increase in soils. He concluded however that no reliable formulation was formulated. The explanation offered by Cahill and Parlange [1998] was that the increase in moisture content was caused in part by recondensation of water vapor from above. In our case, the accurate synchronization

observed between the VMC evolution and the different water fluxes, reinforces the hypothesis that the typical moisture content variations observed near soil surface in field conditions are governed by slightly differences between the evaporative and the water flux.

The liquid and vapor flux contribution to the total water flux located at $z = 1.5$ mm are given in figure 6 (a). The results presented make evident a progressively relieve between the liquid and vapor fluxes responsible of the water transport. During the first hours, when the moisture content in the top soil zone is high, the water transport is mainly achieved by the liquid flux. Later, and coinciding with the progressively soil drying process, the vapor flux becomes the main responsible of the upward water transport. These results make evident that the vapor flux is on the same order of magnitude as the liquid flux. The extremely low relative permeability values found during the daily hours when the VMC is close to the residual content, θ_{res} , reduces the liquid fluxes although the existence of important capillary pressure gradients near surface.

In order to determine the role of the various transport mechanisms involved in the water transport, figure 6 (b) presents the evolution of the different fluxes that contribute to the vapor flux located at $z = 1.5$ mm. Convective, diffusive and dispersive fluxes are presented along with the total vapor flux. The results obtained clearly show that both diffusive and dispersive fluxes are of comparable magnitude and contribute to the upward water transport. These results contrast with the minor contribution exhibited by the convective flux. Contrary to the theory proposed by Parlange et al. [1998] about the importance of the convective flux generated by thermal contraction and expansion of the soil air, our results indicate that the convective vapor contribution is small compared

with the diffusive of dispersive flux. Simulation results obtained for different cases, and not shown in the present work, indicate that although the volumetric air and water flows are similar, the five order magnitude difference between vapor and water liquid densities minimizes the convective vapor contribution to the water transport.

It is interesting to note the absence of downward thermally driven diffusion of water vapor in soils in the daytime. The presence of low VMC values near surface reduces, due to capillary effects, the relative humidity and the water vapor pressure profile allowing an upward flux even during the hottest daily hours. Similar to the results obtained by Yamanaka et al. [1998], simulation results obtained for the water vapor pressure profile exhibit a discontinuity near surface. The depth where this discontinuity appears indicates the location beneath the soil surface where evaporation takes place. The evaporative flux at each calculation node is expressed through the f_{LG} term present in equations 1, 4 and 8. This term considers the water transfer flux between the liquid and the gas phase and it is only noticeable in the extremely thin zone where evaporation occurs. This evaporation flux implies a small reduction of the water liquid volume and constitute an important water source for the gas phase. It also generates a convective flux in gas phase that contribute along with diffusive and dispersive fluxes to the water transport near surface.

The soil profile for the different water transport mechanisms as well as the total liquid and vapor fluxes are given in figure 7, (a) and (b), and correspond to the 14:00 and 02:00 hours after a 15 days simulation period. From the presented results, two distinct zones can be distinguished in the soil: an upper dry zone, $0 < z < 1$ cm, where water movement is due to vapor flux and a lower zone where liquid flux dominates the water transport. Results for the midday hours (14:00), figure 7 (a), demonstrates the important

role of the diffusive and dispersive transport mechanisms in the upper dry layer, with maximum contributions up to 77% and 33% respectively. Near the lower limit of the dry soil layer, the diffusive flux decreases and change from upward to downward. Coherent with the previously findings, the convective flux contribution is small. Results obtained for the 02:00 hours, figure 7 (b), make evident the decrease in the dispersive flux as well as the reduction of the evaporative flux during the night hours.

4.- Conclusions

A complete water and heat transport model for the unsaturated soil zone has been developed and implemented in a numerical code. The model has been favorably contrasted against experimental works obtained under field conditions.

The detailed accounting of all significant transport mechanisms and processes for the water and energy transport in porous media is shown to be enough to describe quantitatively the drying phenomenon without the help of any empirical parameter adjust. Simulation results obtained for a soil drying process have shown how the characteristic VMC daily variation observed near surface can be explained in terms of slightly differences between the evaporative and the water flux. Both the liquid and vapor flux contribute to the water transport near surface with comparable magnitude. The liquid flux is important and dominates the water movement during the initial hours, when the VMC is close to saturation, while the vapor flux increases its contribution as long as the soil dries. An upper dry and a lower wet zone are distinguished near surface. In the dry zone, the diffusive and dispersive transport mechanisms are of similar magnitude and are both responsible of the vapor flux. In the wet lower zone, the

convective liquid flux is the main transport mechanism while the diffusive flux decreases and changes from upward to downward direction. It is important to note that both the diffusive and dispersive fluxes have been evaluated using semi-empirical parameters, like the tortuosity and the longitudinal dispersivity, obtained from equations based on field and laboratory experiments.

5.- References

Bear, J. and Y. Bachmat, Introduction to modeling of transport phenomena in porous media, Theory and applications of transport in porous media, Ed. (Jacob Bear), Volum 4, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / Londres, 1991.

Bear, J., *Dynamics of fluids in porous media*, Dover, New York, 1972.

Biggar, J.W: i D.R: Nielsen, Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil, *Water Resour. Res.*, 1, 78-84, 1976.

Boulet, G., I. Braud and M. Vauclin, Study of the mechanisms of evaporation under arid conditions using a detailed model of the soil-atmosphere continuum. Application to the EFEDA and experiment, *Journal of Hidrology*, 193, 114-141, 1997.

Bras R.L., *Hydrology an introduction to hydrologic science*, Addison-Wesley, 1990.

Broadbrige P. and I. White, Constant rate infiltration. A versatile nonlinear model, 1. Analytic solution. *Water Resour. Res.*, 4, 543-550, 1988.

Brooks, R.H. and A.T. Corey, Hydraulic properties of porous media, *Hydrol. Pap.* 3, Colorado State University, Ft. Collins, 1964.

Brutsaert W., A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level, *Water Resour. Res.*, 4, 543-550, 1975.

Cahill A.T. and M.B. Parlange, On water vapor transport in field soils, *Water Resour. Res.*, 34(4), 731-739, 1998.

Cahill A.T. and M.B. Parlange, Reply, *Water Resour. Res.*, 36(10), 3107-3110, 2000.

Campbell G.S., Soil physics with BASIC-Transport models for soil-plant systems, Developepment in Soils 14, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.

Cary, J.W., Soil moisture transport due to thermal gradients: Practical aspects, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 30(4), 428-433, 1966.

Fletcher, C.A.J., *Computational techniques for fluid dynamics, 1*. Springer Verlag, Berlin, 1991.

Grant S.A. and A. Salehzadeh, Calculation of temperature effects on wetting coefficients of porous solids and their capillary pressure functions, *Water Resour. Res.*, 32, 261-270, 1996.

Grifoll J. and Y. Cohen, A front-tracking numerical algorithm for liquid infiltration into nearly dry soils, *Water Resour. Res.*, 35, 2579-2585, 1999.

Grifoll J. and Y. Cohen, Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration, *Journal of contaminant hydrology*, 23, 186-211, 1996.

Grifoll J. and Y. Cohen, Chemical volatilization from the soil matrix: Transport through the air and water phases, *J. Hazard. Mater.*, 37, 445-457, 1994.

Haga, D., Y. Niibori and T. Chida, Hydrodynamic dispersion and mass transfer in unsaturated flow, *Water Resour. Res.*, 35, 1065-1077, 1999.

Hanks R.J., Gardner H.R. and Fairbourn, M.L., Evaporation of water from soils as influenced by drying with wind or radiation, *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 31(5), 583-593, 1967.

Haverkamp, R., M. Vauclin, J. Touma, P.J. Wierenga and G. Vachaud, A comparison of numerical simulation models for one-dimensional infiltration, *Soil Science Society of America Journal*, 41, 286-294, 1977.

Jackson, R.D., Diurnal Changes in soil water content during drying, A R.R. Bruce et al. (Editors) Field soil water regime. Special Pub. 5., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37-55, 1973.

Jackson, R.D., R.J. Reginato, B.A. Kimball and F.S. Nakayama, Diurnal soil-water evaporation: comparison of measured and calculated soil-water fluxes, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38, 861-866, 1974.

Jin Y. and A. Jury, Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 66-71, 1996.

Millington R.J. and J.P. Quirk, Transport in porous media, A F.A. van Beren et al. (Editors), *Trans. Int. Congr. Soil Sci. 7th*, 1, 97-107, Madison, WI. 14-24, Elsevier, Amsterdam, 1960.

Millington R.J., Gas diffusion in porous media, *Science*, 130, 100-102, 1959.

Milly, P.C.D., Moisture and heat transport in hysteretic, inhomogeneous porous media: A matric head-based formulation and a numerical model, *Water Resour. Res.*, 18(3), 489-498, 1982.

Milly, P.C.D., A simulation analysis of thermal effects on evaporation from soil, *Water Resour. Res.*, 20(8), 1087-1098, 1984.

Milly, P.C.D., Effects of thermal vapor diffusion on seasonal dynamics of water in the unsaturated zone, *Water Resour. Res.*, 32(3), 509-518, 1996.

Monji N., Hamotami K. and Y. Omoto, Dynamic behavior of the moisture near the soil-atmosphere boundary, *Bull. Univ. Osaka Pref.*, Ser, B, 42, 61-69, 1990.

Parlange M.B., A.T. Cahill, D.R. Nielsen, J.W. Hopmans and O. Wendroth, Review of heat and water movement in filed soils, *Soil&Tillage Research*, 47, 5-10, 1998.

Patankar S.V., Numerical heat transfer and fluid flow, McGraw-Hill, New York, 1980.

Philip J.R. and D.A. de Vries, Moisture movement in porous media under temperature gradients, *Transactions American Geophysical Union*, 38(2), 222-231, 1957.

Press W.H, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, Numerical Recipes, Cambridge University Press, Cambridge.

Rose C.W., Water transport in soil with a daily temperature wave. I Theory and experiment,, *Aust. J. Soil. Res.*, 6, 31-44, 1968 (a).

Rose C.W., Water transport in soil with a daily temperature wave. II Analysis, *Aust. J. Soil. Res.*, 6, 31-44, 1968 (b).

Sahimi, M., A. Heiba, H. Davis and L. Scriven, Dispersion in flow through porous media, II. Two phase flow. *Chem. Eng. Sci.* 41, 2123, 1986.

Saravanapavan, T. and G.D. Salvucci, Analysis of rate-limiting processes in soil evaporation with implications for soil resistance models, *Advances in water resources*, 23, 493-502, 2000.

Scanlon B.R. and P.C.D. Milly, Water and heat fluxes in desert soils 2. Numerical simulations, *Water Resour. Res.*, 30(3), 721-733, 1994.

Tyndall J.A. and J.R. Kunkel, Unsaturated zone hydrology for scientists and engineers, Prentice Hall. New Jersey, 1999.

Van Genuchten M.Th. and P.J. Wierenga, Mass transfer studies in sorbing porous media, II. Experimental evaluation with tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$), *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 272-278, 1977.

Van Genuchten M.Th., P.J. Wierenga and G.A. O'Connor, Mass transfer studies in sorbing porous media, III. Experimental evaluation with $^2,^4,^5\text{T}$, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 278-285, 1977.

Wescot D.W. and P.J. Wierenga, Transfer of heat by conduction and vapor movement in a closed soil system. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38, 9-14, 1974.

Yamanaka, T., A. Takeda and J. Shimada, Evaporation beneath the soil surface: some observational evidence and numerical experiments, *Hydrol. Process.*, 12, 1998.

TABLES

Table 1. Hydrological parameters.

	Rose experiment Soil	Jackson experiment soil
θ_{sat} (m ³ /m ³)	0.4	0.388
θ_{res} (m ³ /m ³)	0.015	$5 \cdot 10^{-3}$
K_s (m/s)	$1.58 \cdot 10^{-5}$	$1.98 \cdot 10^{-6}$
ψ_b (m)	0.0586	
λ	0.3	
α		3.953
β		0.398
a		$6.664 \cdot 10^{-3}$
b		-2.09

^a Calculated value with T=298K and RH=50%

Table 2. Hydraulic functions

	$\theta_l(\psi)$	$k_r(\psi)$
Rose simulation ^a	$\theta_l = \left(\frac{\psi_b}{\psi} \right)^\lambda \cdot (\varepsilon - \theta_{wr}) + \theta_{wr} \quad ; \quad \psi < \psi_b$ $\theta_l = \varepsilon \quad ; \quad \psi > \psi_b$	$k_r = \left(\frac{\psi_b}{\psi} \right)^\eta \quad ; \quad \psi < \psi_b$ $k_r = 1 \quad ; \quad \psi > \psi_b$
Jackson simulation	$\theta_l = \frac{\alpha(\theta_s - \theta_r)}{\alpha + \psi ^\beta} + \theta_r \quad ^b$	$k_r = a \psi ^b \quad ^c$

^a Where ψ is the matric potential. ψ can be related with P_l through, $\psi = P_l / \rho \cdot g$. ψ_b is the the bubbling pressure and $\eta = 2 + 3 \cdot \lambda$, [Brooks and Corey, 1964].

^b [Haverkamp et al., 1977].

^c Proposed relationship.

Table 3. Simulation parameters

	Rose Experiment	Jackson Experiment
<i>Longitude</i>	133°5' E	112°1' W
<i>Latitude</i>	23°45' S	33°8' N
<i>Date (dd/mm)</i>	01/01	01/03
<i>Hour (hh:mm)</i>	17:00	00:00
<i>Hr_a (%)</i> ^a	50	70
<i>T_a (°C)</i> ^b	13.5	12.5
<i>A_{Hr}(%)^c/A_T(°C)</i> ^c	-10/6.5	-10/7.5
<i>ϕ (°)</i> ^d	-105	-105
<i>z₀ (m)</i> ^e	0.01	0.01
<i>z_r (m)</i> ^f	2	2
<i>u (m/s)</i> ^g	5	2.95

^a Relative humidity at midday

^b Atmospheric temperature at midday

^c Daily oscillation amplitude for the relative humidity and temperature

^d Time phase

^e Soil rugosity

^f Reference height

^g Wind speed

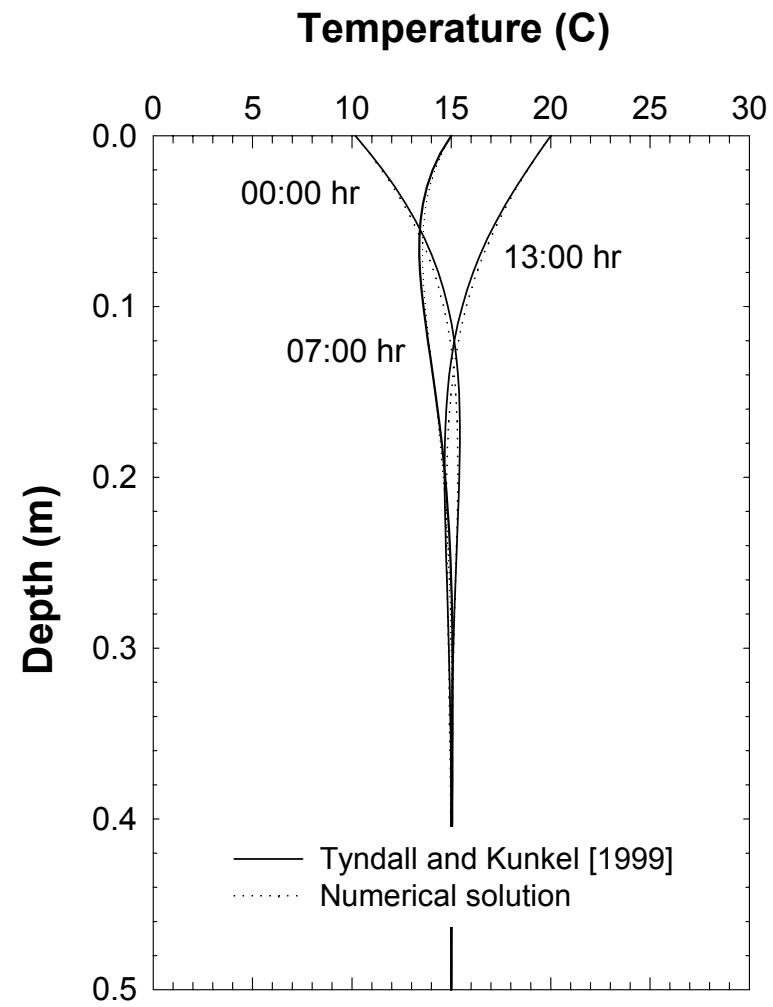


Figure 1

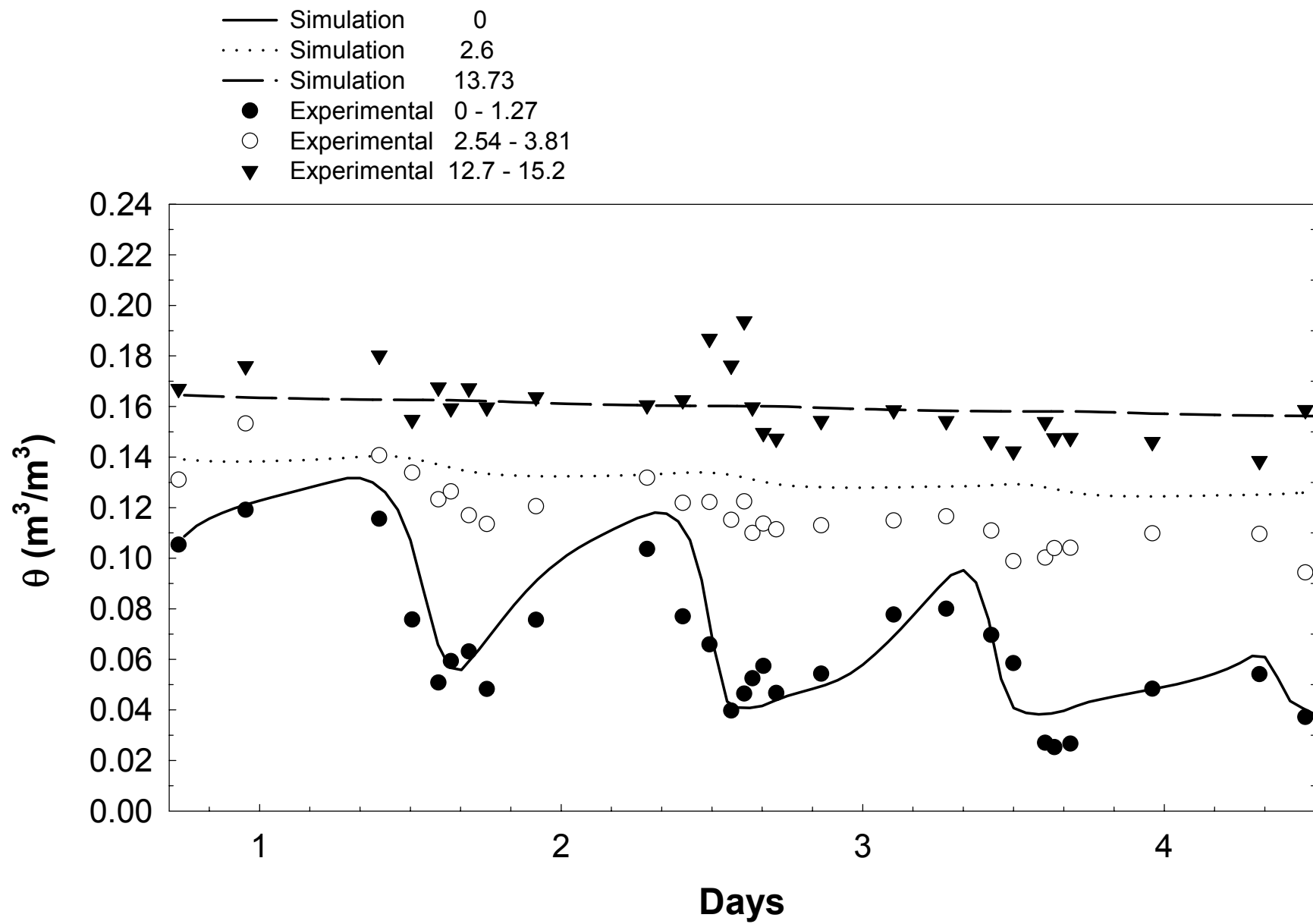


Figure 2

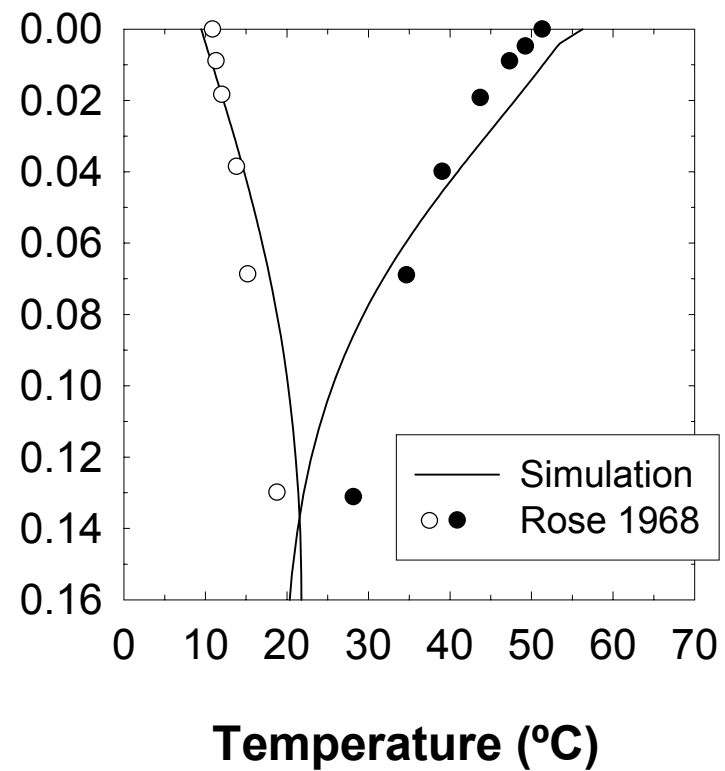
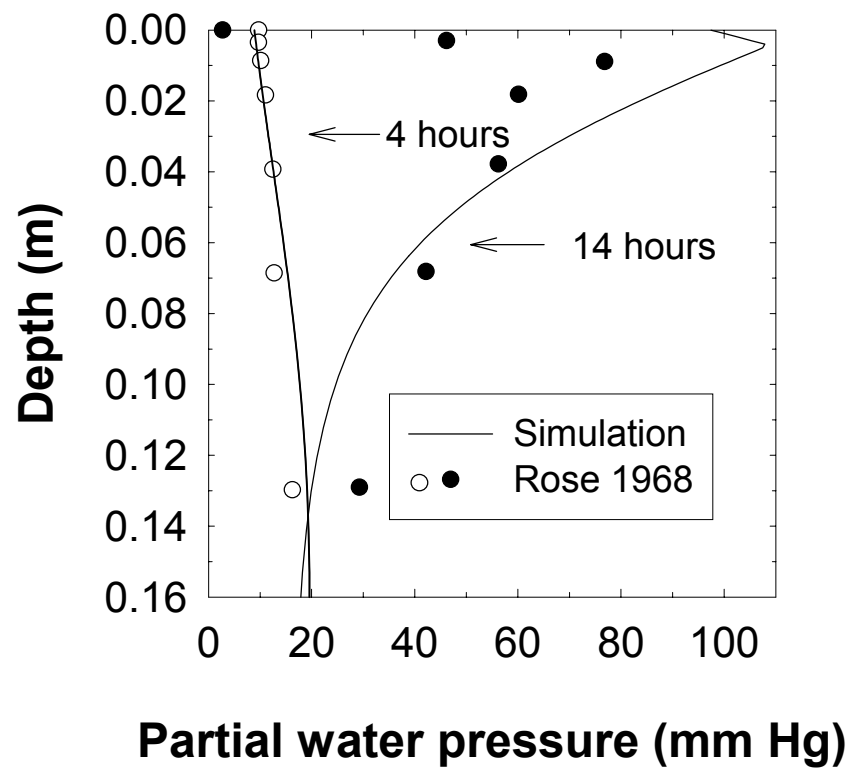


Figure 3

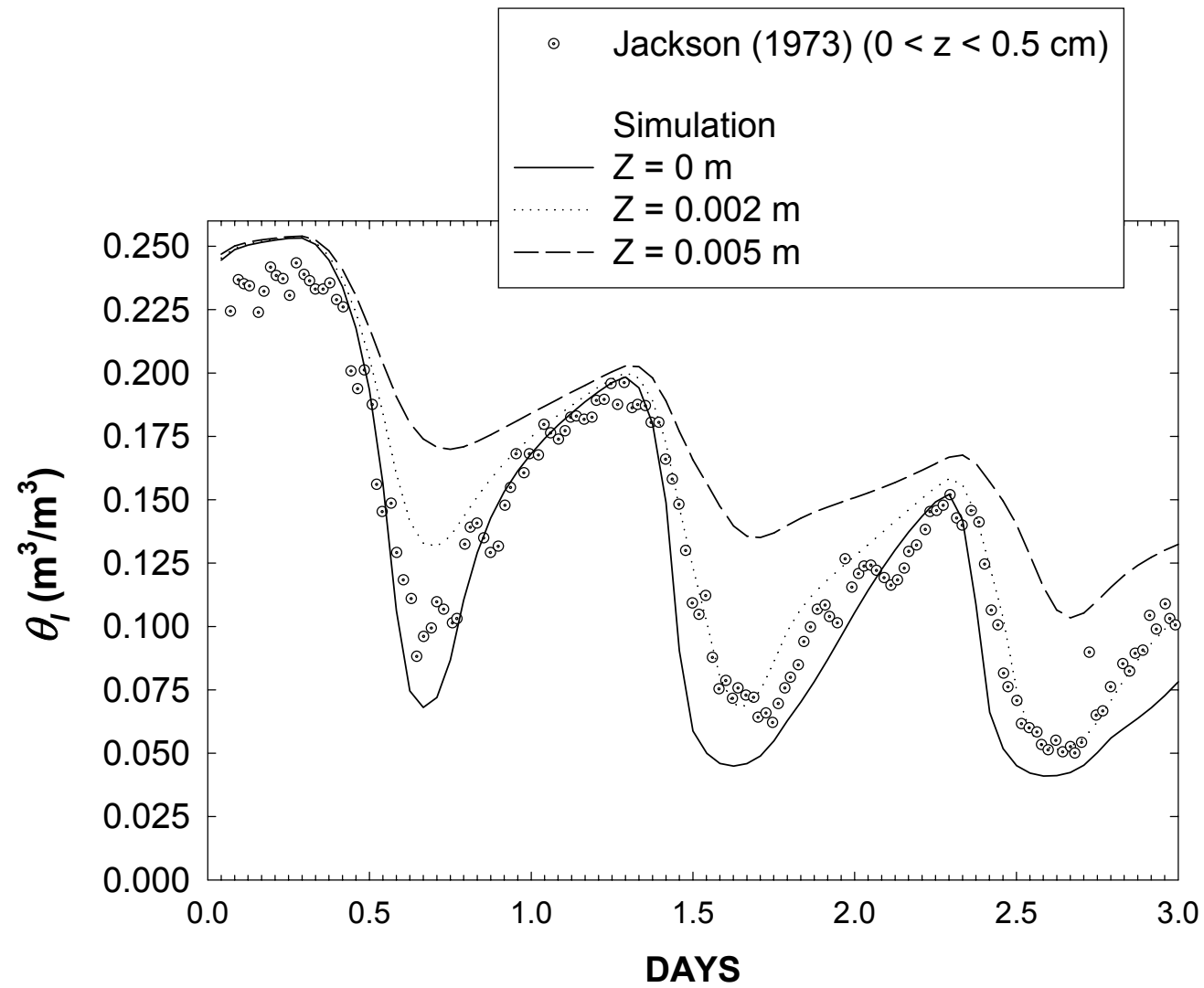


Figure 4

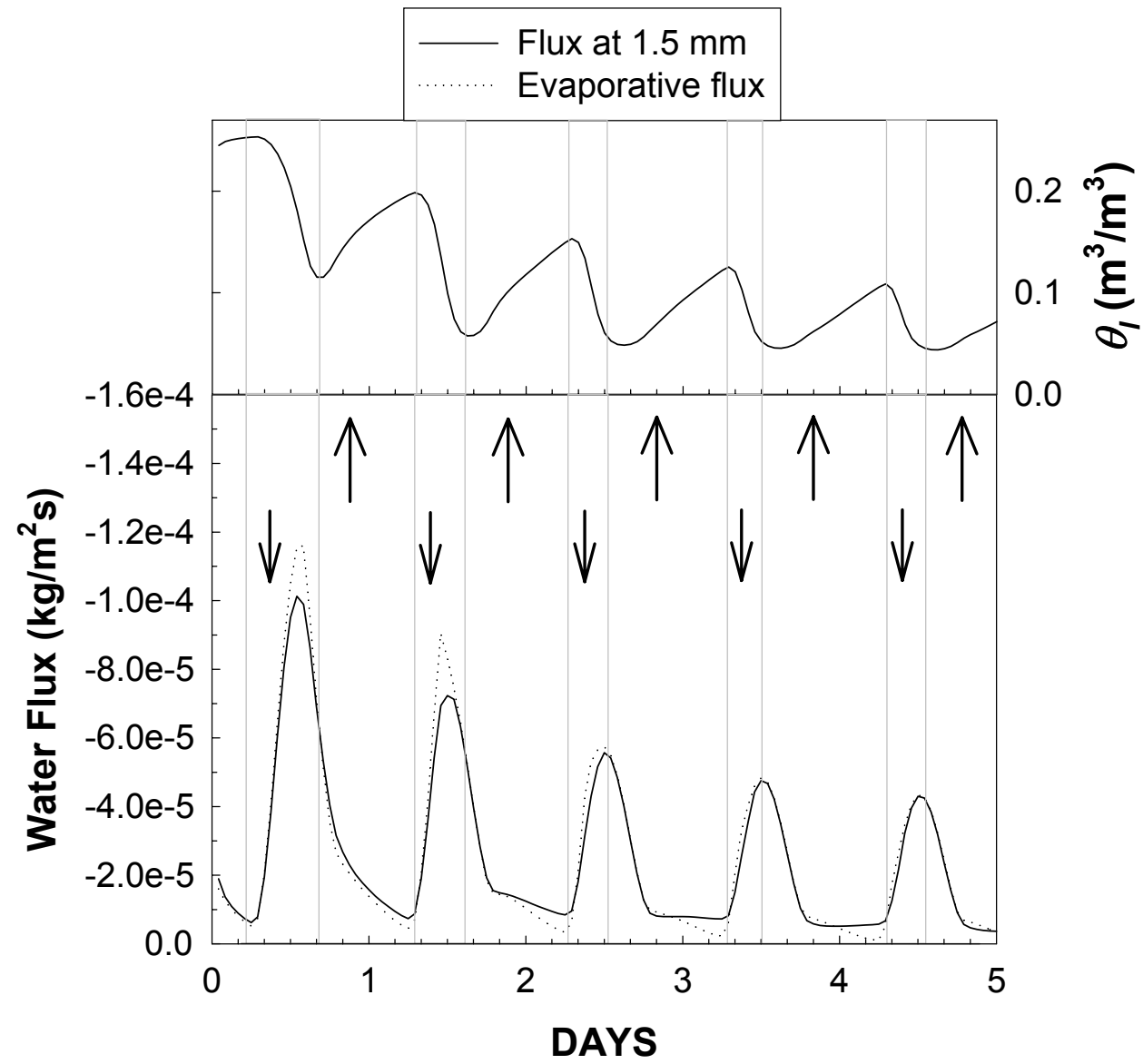


Figure 5

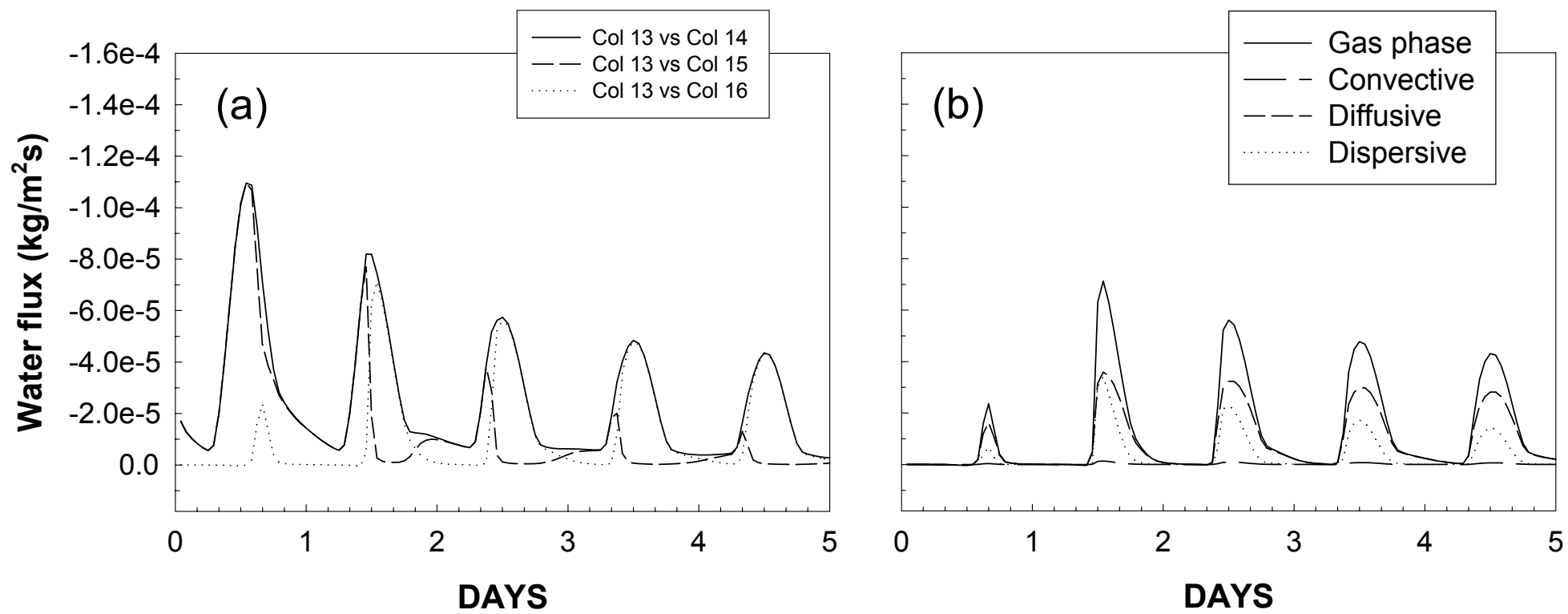


Figure 6

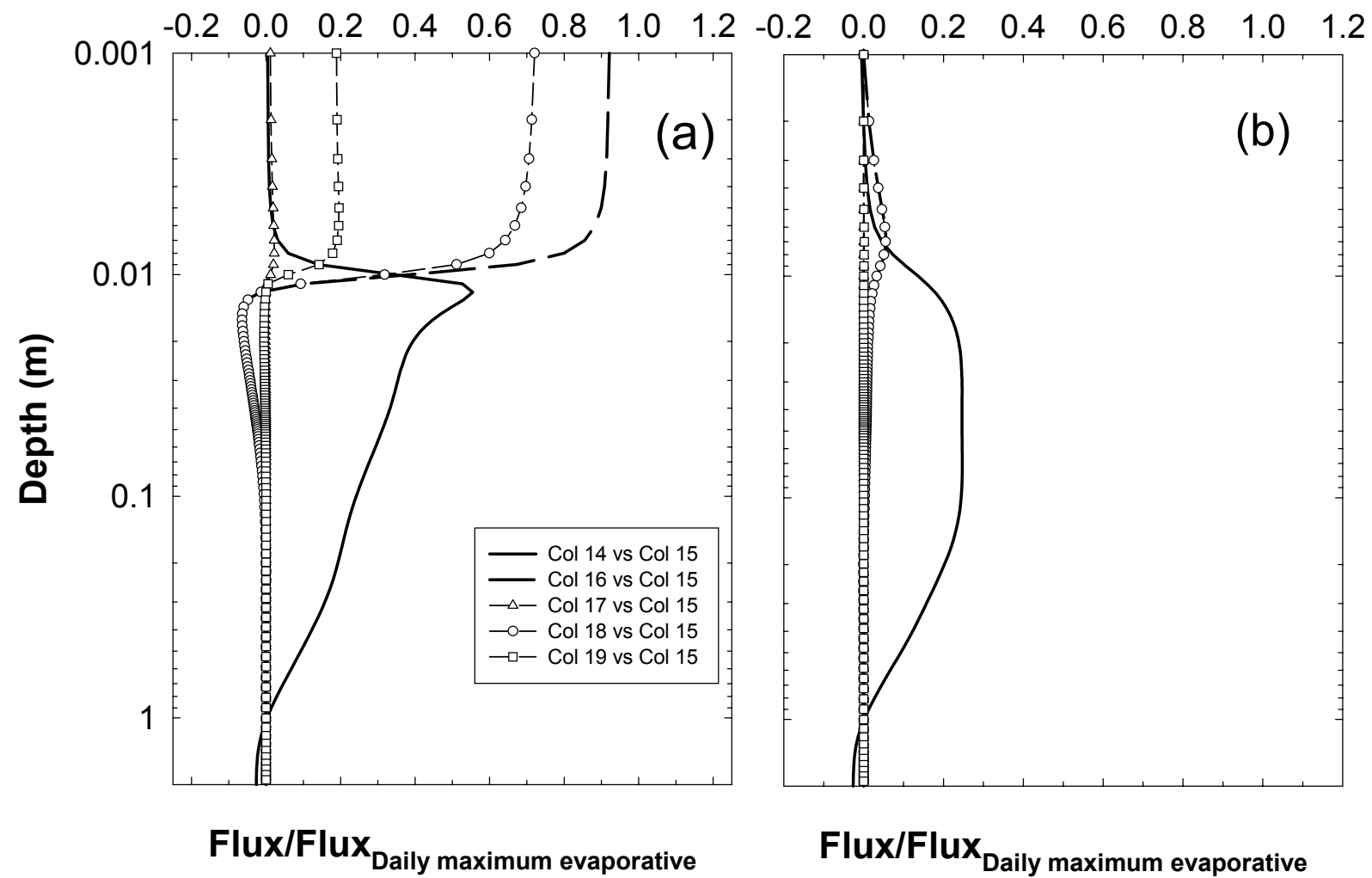


Figure 7

INTRODUCCIÓ

La capa més externa de l'escorça terrestre, generada a partir de l'alteració i l'erosió de les roques i els sediments geològics, s'anomena sòl. La matriu porosa que constitueix el sòl està composta per tres fases ben diferenciades: una de sòlida, una de líquida i una de gasosa. La fase sòlida està formada per una inextricable mescla de partícules minerals de diferent forma, grandària i naturalesa, en contacte amb matèria orgànica d'origen animal o vegetal en diferents graus de descomposició. En absència de productes químics que formin una fase líquida pròpia, la fase aquosa és l'única fase líquida present en el sòl. La fase gas inclou aire, vapor d'aigua, CO₂ i altres possibles compostos. Depenent si la fase líquida ocupa o no tot el volum corresponent a la porositat, anomenarem el sòl saturat o no saturat.

La zona no saturada contribueix de manera significativa al manteniment de la vida al planeta. En presència d'aigua i nutrients, aquesta zona no solament actua com a substrat fèrtil per al creixement de diferents organismes, sinó que també desenvolupa un important funció: emmagatzemar, filtrar i purificar l'aigua que arriba a la superfície del sòl i distribuir-la posteriorment en forma de rius, llacs i aqüífers.

Malauradament, però, en molts casos aquesta zona és converteix també en receptora de diferents compostos químics potencialment nocius per al medi ambient i la salut humana. La presència d'aquests compostos en el sòl constitueix un problema

greu per al medi ambient. Les fonts de contaminació d'un sòl poden ser moltes i variades: activitats industrials, abocaments il·legals, vessaments accidentals, fuites en tancs d'emmagatzematge subterrani, ús de fertilitzants agrícoles, fumigació de camps de cultiu amb pesticides, herbicides, etc.

La gravetat de la contaminació del subsòl es pot copsar millor si es té en compte que en molts casos la contaminació d'una zona pot afectar i contaminar aigües subterrànies i aquífers destinats a l'ús humà. Pot també inutilitzar el sòl per a l'ús agrícola i ramader. Molt sovint, la contaminació es produeix pel vessament de productes químics líquids que formen una fase no aquosa. Un cop introduïts en el terra, aquests contaminants es desplacen lentament cap al fons del subsòl. A mesura que es desplacen, els contaminants líquids deixen un contingut residual que recobreix les partícules sòlides. Aquesta retenció esdevé una font de contaminació durant períodes de temps llarg. Un cop presents en el sòl, les vies de contacte entre els compostos contaminants i l'home poden ser diverses: per ingestió d'aigua contaminada o inhalació de vapors nocius que es volatilitzen des del sòl, per adsorció dèrmica o fins i tot, en el cas de les criatures, per ingestió directa de sòl contaminat. En tots els casos el grau d'exposició de l'home als diferents productes està relacionat amb la seva concentració dins el sòl.

La creixent conscienciació social respecte a la problemàtica del medi ambient i especialment a la contaminació dels sòls, justifica i esperona l'interès científic a l'hora de promoure i desenvolupar noves eines que permetin estudiar diferents aspectes relacionats amb el transport de compostos químics presents en el sòl. Entre aquestes eines destaquen els models de simulació numèrica, que constitueixen un instrument molt útil i eficaç a l'hora de predir l'evolució d'un episodi concret de contaminació, idear estratègies per a la neteja dels sòls o analitzar possibles situacions de risc ambiental derivades de la volatilització de compostos tòxics. Cal tenir en compte que, en molts casos, la mesura directa de la concentració o dels fluxos de volatilització d'un sòl contaminat pot resultar prohibitiu des d'un punt de vista econòmic o tècnicament

inviabile. Igualment, la immensa variabilitat temporal i espacial associada als problemes de contaminació de sòls [Loague *et al.*, 1998] fa que l'ús de models de simulació esdevingui una eina valuosa per copsar de manera global tots els processos i mecanismes rellevants.

A diferència dels models analítics o semianalítics, els models de simulació numèrica no assumeixen tantes simplificacions i assumpcions; això fa que siguin, per tant, capaços de descriure i simular situacions més complexes. La capacitat que tenen els models de simulació numèrica per assignar valors a cada punt de càlcul per diferents variables d'interès, fa innecessàries les assumpcions respecte a la homogeneïtat i anisotropia del sòl. La incorporació de condicions de contorn realistes evita també haver d'utilitzar suposicions, en molts casos de caràcter poc reals, necessàries en el cas de models analítics.

Existeixen diversos tipus de models numèrics per simular el transport de l'aigua i altres substàncies químiques en la zona no saturada del sòl. En funció de la tècnica resolutiva emprada per aproximar els components espacials de les equacions que governen els fluxos en la zona no saturada del sòl, aquests models poden classificar-se en dos grans grups principals: (1) models basats en el mètode de les diferències finites i (2) models basats en el mètode dels elements finits. En la majoria dels models, el temps s'aproxima utilitzant la tècnica de les diferències finites, de manera que es generen esquemes de solució que poden ser de tipus implícit, explícit o completament implícit.

La International Ground Water Modeling Center de la Colorado Schools of Mines ha identificat i catalogat més de 90 codis de càlcul per a la simulació del transport en la zona no saturada del sòl [Van der Heijde, 1994]. Tot i l'elevat nombre de models existents, l'increment de la capacitat de càlcul dels ordinadors actuals incentiva el desenvolupament de nous models per al transport de compostos químics dins el sòl cada cop més complexos. Aquest models, de tipus determinista i basats en aproximacions mecanicistes, han resultat molt útils a l'hora d'estudiar la influència de

diferents aspectes involucrats en el transport de compostos químics dins el sòl [Cohen i Ryan, 1988, 1989; Grifoll i Cohen, 1996; Thoma et al., 1999; Shonnard i Bell, 1993]. Així, per exemple, en el cas de Grifoll i Cohen [1996], la modelització del transport d'un solut en la zona no saturada del sòl va permetre evidenciar la influència de la dinàmica del moviment de la fase líquida en la migració d'un contaminant present, prop de la superfície del sòl.

Tot i l'elevat grau de sofisticació que presenten alguns d'aquests models, en la majoria dels casos, la descripció dels fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas en condicions no isotèrmiques continua basant-se en la teoria proposada per Philip i de Vries [1957]. Encara que en alguns casos aquesta teoria s'ha mostrat efectiva a l'hora de reproduir numèricament mesures experimentals per a períodes de temps llargs, en altres casos, i tal i com estudis recents apunten [Cahill i Parlange, 1998; Parlange et al., 1998], l'aplicació d'aquesta teoria pot generar resultats contradictoris. Cal recordar que la teoria de Philip i de Vries implica l'ús de diferents paràmetres incrementadors del flux de vapor d'aigua. Aquests paràmetres foren proposats per Philip i de Vries per explicar, d'acord amb diferents hipòtesis mecanicistes, les discrepàncies observades entre mesures reals de fluxos de vapor d'aigua i prediccions basades en l'aplicació directa de la teoria difusiva en medi porós. La incertesa associada a l'estimació d'aquests paràmetres dificulta, tal i com diversos autors han apuntat [Jackson, 1973], la simulació del transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl en condicions no isotèrmiques. La correcta comprensió i descripció dels processos que intervenen en el transport global de l'aigua continua mantenint-se, per tant, encara avui, com un important repte en el camp de la hidrologia [Saravanapavan i Salvucci, 2000].

L'objectiu principal d'aquesta tesi ha estat desenvolupar i implementar un codi numèric de simulació per al transport de l'aigua i de compostos orgànics volàtils en la zona no saturada del sòl en condicions no isotèrmiques. La part del model de simulació corresponent al transport de l'aigua s'ha basat només en mecanismes ben establerts i amb base fenomenològica. El model per al transport del compost orgànic inclou, a part

dels mecanismes clàssics que governen el transport químic (convecció, difusió, dispersió i sorció en la matèria orgànica i partició entre la fase líquida i gas), el procés d'adsorció entre la superfície mineral i el vapor, procés que depèn de la pressió de vapor de l'aigua i la temperatura.

El model desenvolupat ens ha permès analitzar amb detall l'efecte d'unes condicions ambientals naturals en el transport de l'aigua i d'un compost orgànic en la zona no saturada del sòl propera a l'atmosfera. Cal recordar que, en condicions ambientals naturals, la temperatura d'un sòl ras pot descriure fortes oscil·lacions tèrmiques amb diferències diàries de més de 40°C entre el dia i la nit i amb gradients de temperatura en profunditat de més de 100°C/m, especialment en zones àrides o semiàrides. La presència d'aquests gradients, de valor i sentit canviant al llarg del dia, modificarà sensiblement el perfil de concentració del compost químic present en les diferents fases del sòl, així com el perfil de pressió de vapor de l'aigua i de pressió capil·lar de l'aigua en fase líquida. Aquestes modificacions poden generar importants oscil·lacions diàries del flux de volatilització, tal i com diferents treballs experimentals han fet evident [*Parmele et al.*, 1972]. El model ens ha de permetre també estudiar l'acoblament dinàmic entre el moviment de l'aigua i el transport del compost orgànic dins el sòl, així com determinar la importància i l'evolució dels diferents mecanismes de transport en sòls que es trobin en diferents fases del procés natural d'assecat.

Un segon objectiu de la tesi ha estat desenvolupar un esquema de càlcul per a la permeabilitat vertical internodal, terme necessari per avaluar el cabal d'aigua en fase líquida que circula entre dos punts de diferent pressió capil·lar situats en la zona no saturada del sòl. Cal tenir en compte que, tot i la rapidesa i la fiabilitat de les màquines de càlcul actuals, la simulació d'episodis de contaminació per a espais i períodes de temps cada cop més grans fa necessari disposar d'estratègies que permetin treballar amb malles de càlcul no excessivament grans sense que això impliqui renunciar a un elevat grau de precisió en els resultats obtinguts. L'esquema de càlcul que es proposa permet avaluar valors de permeabilitat internodal propers als valors exactes, calculats

numèricament, fins i tot per a distàncies entre punts de la malla de càlcul relativament elevades. L'esquema és de fàcil implementació numèrica i permet obtenir millors resultats si es compara amb els esquemes clàssics basats en la mitjana aritmètica o geomètrica.

D'acord amb els objectiu proposats, la tesi s'ha estructurat en dos grans blocs. El primer bloc, compost pel capítol 2, està íntegrament dedicat al desenvolupament de l'esquema de càlcul per a la permeabilitat internodal vertical, mentre que el segon bloc, compost pels capítols 3 i 4, està dedicat al transport no isotèrmic de l'aigua (capítol 3) i al transport de compostos orgànics volàtils (capítol 4) en la zona no saturada del sòl. Finalment, el capítol 5 presenta, a tall d'epíleg, les conclusions globals del treball.

BIBLIOGRAFIA

Cahill A. T. i M. B. Parlange, On water vapor transport in field soils, *Water Resour. Res.*, 34, 731-739, 1998.

Cohen, Y i P. A. Ryan, Chemical transport in the top soil zone-The role of moisture and temperature gradients, *J. Hazard. Mater.*, 22, 283-304, 1989.

Cohen, Y. i P. A. Ryan, Diffusion of sorbed solutes in gas and liquid phases of low-moisture soils, *Soil Science society of America journal*, 54, 341-346, 1988.

Grifoll, J. i Y. Cohen, Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration, *Journal of contaminat hydrology*, 23, 185-211, 1996.

Jackson R. D., Diurnal changes in soil-water content during drying, A: R.R. Bruce et al (Editors), Field soil water regime. Special. Pub. 5, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37-55, 1973.

Loague, K. et al., A case study simulation of DBCP groundwater contamination in Fresno County, California, *Journal of Contaminant Hydrology*, 29, 109-136, 1998.

Parlange M. B., A.T. Cahill, D.R. Nielsen, J.W. Hopmans i O.Wendroth, *Soil&Tillage Research*, 47, 5-10, 1998.

Parmelee, L. H., E. R. Lemon i A.W. Taylor, Micrometeorological measurement of pesticide vapor flux from bare soil and corn under field conditions, *Water Air and Soil Pollution*, 433-451, 1972.

Philip, J. R. i D. A. de Vries, Moisture movement in porous materials under temperature gradients, *Trans. Amer. Geophys. Union*, 38, 222-232, 1957.

Saravanapavan, T. i G. D. Salvucci, Analysis of rate-limiting processes in soil evaporation with implications for soil resistance models, *Advances in Water Resources*, 23, 493-502, 2000.

Shonnard, D. R. i R. L. Bell, Benzene emissions from a contaminated air-dry soil with fluctuations of soil temperature or relative humidity, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2909-2913, 1993.

Thoma, G., J. Swofford, V. Popov i T. Soerens, Effect of dynamic competitive sorption on the transport of volatile organic chemicals through dry porous media, *Water Resour. Res.*, 35, 1347-1359, 1999.

Van der Heijde, P. K. M., Identification and compilation of unsaturated/vadose zone models, EPA/600/R-94/028, R.S. Kerr Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development. U. S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma. 1994.

Modelling and numerical simulation of water and solute transport in the non-isothermal, near surface, vadose zone

JOSEP M^a GASTÓ AND JORDI GRIFOLL

Departament d'Enginyeria Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química
Universitat Rovira i Virgili, Catalunya, Spain.

E-mail jgrifoll@etse.urv.es

YORAM COHEN

Department of Chemical Engineering and Center for Environmental Risk
Reduction
University of California, Los Angeles, Los Angeles, California 90095

E-mail: yoram@ucla.edu

A complete water and volatile organic compound transport model for the unsaturated soil zone under non-isothermal conditions has been developed and implemented in a numerical code. The model includes four different mass balances equations: one for the liquid water, one for the vapor water, one for the gaseous phase as a whole and, finally, one for the organic compound as well as an energy balance. The liquid water movement is modeled by means of Richards' equation subject to dynamic surface boundary conditions that consider either evapotranspiration or rain infiltration. The water vapor movement is modeled considering the dependence of the vapor pressure with temperature and the decrease of vapor pressure with capillary pressure of the liquid water. No empirical enhancing factors of the water vapor diffusion process were used. The movement of the gaseous phase as a whole is due mainly to liquid water displacement and change of gas density with temperature. In addition to the classical

mechanisms and processes that governs the chemical transport (convection, dispersion, diffusion, sorption to the organic matter and partition between liquid and gas phases) the model includes chemical vapor/mineral surfaces adsorption as an equilibrium process, which depends on water vapor pressure and temperature. The energy balance equation considers local thermal equilibrium, conduction in all phases, and convective and dispersive transport in the fluid phases. The top boundary condition for the energy equation takes into account downwards and upwards radiative fluxes and convective heat flow to the atmosphere at the soil surface. The accounting of the radiation processes includes for the short wave the dependence respect the sun declination, local latitude, hour angle of the sun, the actual earth-sun distance, atmospheric transmission, soil reflection as well as incoming and outgoing long wave radiation.

A one-dimensional version of the five coupled partial differential equations that compose the model was discretized using the finite volume formulation for the balance equations, central difference scheme for the fluxes and fully implicit time integration to ensure numerical stability. The grid spacing and the time step were non uniform to provide enough numerical description of the space-temporal variations of the different dependent variables. The local compliance of the classical restrictions when solving numerically linear transport equations (Courant and Peclet number limits) was monitored. Moreover, in all simulations was checked that further decrease of the grid and time steps did not change appreciably the results.

Simulation results agree well with experimental results concerning the water movement measured by different authors under natural bare soil conditions. After soil irrigation and in a drying period, both experimental and simulation results show a volumetric water content (hereafter VWC) daily cycle oscillation with decreasing amplitude with soil depth. The detailed accounting of all significant transport

mechanisms and processes is shown to be enough to describe quantitatively the drying phenomena without the help of any empirical parameter adjust. In addition to the water movement in soils, the model has also shown its ability to reproduce qualitatively well experimental data for the organic compound transport and volatilization fluxes under natural soil conditions. Under such conditions both experimental and simulation results exhibit important diurnal variations for the volatilization flux.

Several test cases have been simulated to show the coupling effect between water movement and organic compound transport during a progressively soil drying episode under natural conditions. Results obtained are used to explore the relative role and importance of the different phases and transport mechanisms in the migration of the organic compound near the soil surface. Three organic compounds of different volatilization, ethanol, 1,3-dichlorobenzene and lindane have been selected to provide a self consistent set of compounds with physicochemical parameters that span a reasonable range of three orders of magnitude for the Henry's law constant. In addition two different soil scenarios have been studied. The first one, the wet scenario, corresponds to the initial stage of a soil drying process (when the VWC of the soil is still high) while the other one, the dry scenario, corresponds to a later stage of the drying process, (when the VWC near the surface is very low). In all simulations it was supposed that, initially, there was a near surface fringe with constant concentration of the chemical.

Simulation results for the water evaporation flux and organic compound volatilization rates obtained under natural conditions exhibit markedly diurnal variations cycles controlled by the soil temperature with maximum and minimum values located when the soil temperature is at its highest and lowest value, respectively. The results suggest that large diurnal variations in volatilization rates are higher for slightly volatile

organic, being these variations greater when the soil is dryer.

Results obtained for the organic compounds and soil scenarios selected suggest that the influence of the water liquid dynamics to the chemical migration and volatilization is stronger for those compounds with relatively low Henry's law constant (i.e. ethanol and lindane). On the other hand, results for the 1,3-dichlorobenzene show that, for this specific compound, the transport in the vadose zone occurs mostly in the gas phase. The liquid and gas phase contribution to the organic compound transport from the inner to the atmosphere can all be significant, to varying degrees, during different hours of the day. In the case of organic compounds like ethanol, with a high water solubility and relatively low Henry's law constant, dispersion mechanism dominates the transport in the liquid phase, while for organic compounds with a stronger tendency to volatilize, like 1,3-dichlorobenzene, diffusion and dispersion dominates the transport in the gas phase.

Changes of the organic compound adsorption from the vapor to the soil phase may affect the organic compound diffusion through the unsaturated zone as well as the volatilization rates at the top soil dry surface. These adsorption changes are due to variations in the adsorption affinity caused by daily temperature and soil dryness. This is specially significant for organic compounds like the 1,3-dichlorobenzene with a relatively high Henry's law constant. Results obtained for this compound indicates that this mechanism can be responsible of differences on mass remaining in soil as high as 12% after a period of 5 days simulation.

**MODELITZACIÓ I SIMULACIÓ NUMÈRICA DEL
TRANSPORT NO ISOTÈRMIC DE L'AIGUA I DE
COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS EN LA ZONA NO
SATURADA DEL SÒL**

MEMÒRIA PRESENTADA PER

Josep Maria Gastó Heras

PER OPTAR AL TÍTOL DE DOCTOR EN ENGINYERIA QUÍMICA

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

JUNY 2002

TARRAGONA

Els drets de difusió dels *preprints* que es troben a l'annex d'aquesta tesi són propietat de les revistes on seran publicades. Aquells que reproduïxin total o parcialment aquests annexos tenen el deure de sol·licitar el permís al propietari dels drets de difusió

© 2002

A la Rosa

Estranya escena i estranys presoners els que descrius,
són igual que nosaltres

PLATÓ, *La República*, llibre VII

AGRAÏMENTS

Vull expressar el meu agraïment a totes les persones i organismes que m'han ajudat i han fet possible la realització d'aquest treball.

En primer lloc als integrants del tribunal per la seva disposició i amabilitat a l'hora d'acceptar formar part del mateix.

Al meu director de tesi Dr. Jordi Grifoll pel seu guiatge. Als integrants del grup de recerca de Fenòmens de Transport així com al departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili pel seu suport acadèmic i econòmic.

A la Dra. Carme Güell i al Dr. Paco López per la seva amabilitat i interès.

Al Dr. Daniel Montané per la seva professionalitat i ajuda en les tasques de docència al laboratori.

A tots els companys i amics amb qui he tingut la sort de compartir aquest llarg viatge. A la Montse, al Roger, a l'Orlando, a l'Anton, a l'Àlvaro, a l'Albert, al Maxi i al Felipe... Als meus companys de despatx: l'Ingrid, el Paulo, la Gabriela, el Mohamed, la Cata i el Thanasis. A la terrassa de la Laboral per les tertúlies, els dinars i els cafès d'estiu. A la Susana, que em deu un sopar i no me n'oblido. A la Rosa i al Mariano, pels migdies d'estiu i per estimar-me tant. A la Sandra, el Patxi i la Maria per la seva amistat. Al Sam i a la Merche per no tenir mai un no com a resposta.

Als meus pares per la seva estimació, amistat i suport il·limitat. A la Marina.

A la Rosa per tot.

Modelización y análisis del transporte no isotérmico de compuestos orgánicos

Josep M^a Gastó y Jordi Grifoll

Departament Enginyeria Química
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química
Universitat Rovira i Virgili
(E-mail: jgasto@etseq.urv.es, jgrifoll@etseq.urv.es)

RESUMEN. Un modelo completo del transporte de un compuesto orgánico (CO) en la zona no saturada del suelo en condiciones no isotérmicas ha de incorporar una descripción detallada de los flujos másicos y energéticos. En este trabajo se presenta un modelo que considera cuatro balances de materia: uno para el agua líquida, uno para la fase gaseosa en su conjunto, uno para el vapor de agua y, finalmente, uno para el CO. El balance de energía considera el transporte conductivo, convectivo y dispersivo en cada una de las fases de la matriz porosa. Las condiciones de contorno impuestas en la superficie del suelo son dinámicas con variaciones periódicas que describen los ciclos diarios. Para el balance de energía se consideran los flujos radiativos que inciden y se reflejan desde el suelo, el flujo convectivo hacia la atmósfera y el flujo que por diferentes mecanismos se dirige hacia el interior del suelo. Los resultados de la simulación del transporte no isotérmico de agua se han contrastado favorablemente con experiencias de campo, reportadas en la bibliografía, en condiciones de sequedad progresiva del suelo. Se ha simulado el transporte de benceno como ejemplo de CO volátil y del lindano como CO poco volátil y con mucha tendencia a particionarse en la materia orgánica. En estas simulaciones el CO muestra variaciones periódicas en los flujos de volatilización, debidas a las variaciones de temperatura y humedad durante un ciclo diario. En el caso del lindano se han observado oscilaciones de amplitud superior a un orden de magnitud.

ABSTRACT. A complete transport model for organic compound migration in the unsaturated soil zone under non-isothermal conditions must include a detailed description of mass and energy fluxes. In this work a model is presented, which considers four different mass balances: one for the liquid phase, one for the gaseous phase as a whole, one for the water vapor and, finally, one

for the organic compound. The energy balance considers conductive, convective and dispersive transport for each phase. The energy top boundary condition takes into account downwards and upwards radiative fluxes, convective flow to the atmosphere and energy transport into the soil. Simulation results obtained for the water transport under non-isothermal conditions agree with experimental results reported in the literature for soils that dry progressively. Benzene and Lindane have been chosen as examples of volatile and non-volatile organic compounds, respectively. Simulation results for volatilization flux exhibit periodic variations due to the temperature and humidity diurnal cycle. In the case of Lindane amplitudes as high as one order of magnitude have been observed.

1.- Introducción

La mayoría de los modelos disponibles para la simulación del transporte y volatilización de un compuesto orgánico (CO) desde la zona no saturada (ZNS) del suelo hacia la atmósfera consideran condiciones isotérmicas. La forma habitual de modelar estos transportes se basa en desacoplar el movimiento del agua del movimiento del CO. El movimiento del agua se simula mediante la ecuación de Richards (Bear, 1972) y los flujos obtenidos se utilizan para calcular la contribución de la convección dentro de la ecuación general del transporte del CO [por ejemplo Grifoll y Cohen (1994) y referencias en ese trabajo].

La presencia de gradientes de temperatura puede alterar el flujo global de agua y la contribución del vapor de agua a ese flujo global. Estos gradientes también pueden modificar las propiedades físicas del CO. En consecuencia, una correcta simulación del transporte no isotérmico del CO debe basarse

en una modelización detallada del movimiento del agua y en una descripción adecuada de la dependencia de las propiedades físicas del CO con la temperatura.

La importancia y la contribución de las variaciones de temperatura al transporte global de agua han sido estudiadas por diversos autores entre los que cabe destacar: Cary (1965), Rose (1967), Jackson (1973), Wescot y Wierenga (1974) y Cahill y Parlange (1998 a, b). Sobre la base de dichos estudios se puede afirmar que los flujos debidos a gradientes de temperatura pueden llegar a ser lo suficientemente importantes como para contribuir de manera sustancial al transporte de agua en la ZNS del suelo, especialmente en la zona próxima a la superficie y en condiciones áridas o semiáridas. En la mayoría de los casos la teoría de Philips y DeVries (1957), bien en su forma original o bien en alguna de sus adaptaciones posteriores (Sophocleus, 1978; Jury y Letey, 1979; Milly, 1982), ha sido utilizada a la hora de modelar dichos flujos introduciendo, cuando ha sido necesario, factores empíricos para ajustar los datos experimentales (Scanlon y Milly, 1994; Yamanaka et al. 1998). Aunque en algunos casos el uso de la teoría basada en Philips y DeVries permite predecir correctamente las variaciones estacionales de temperatura y humedad (Scanlon y Milly, 1994), en otros no es así, tal y como Cahill y Parlange (2000) apuntan: *"the Philips and DeVries theory gives paradoxical results when compared to field measurements"*. Los mismos autores, en un trabajo anterior, Cahill y Parlange (1998 b), señalan: *"there has never been a satisfactory comparison of the Philips and DeVries theory for water vapor movement in soils with short term field observations"*. Así, la correcta descripción del transporte de agua en condiciones no isotérmicas continúa siendo aún una cuestión por resolver.

El primer estudio sobre los efectos de la variación de temperatura en el suelo sobre el transporte de contaminantes parece ser el de Cohen y Ryan (1989). Estos autores estudiaron el papel de los gradientes de temperatura y contenido volumétrico en agua (CVA) en el proceso de volatilización de un CO cerca de la superficie. Sus resultados muestran la influencia que el transporte de agua en fase líquida ejerce sobre el transporte del CO, así como el efecto de la variación diaria de la temperatura en los flujos de volatilización. En un trabajo posterior Grifoll y Cohen (1996) estudiaron las consecuencias que los episodios de lluvia y evaporación tenían en el transporte de contaminantes en condiciones isotérmicas. Los resultados del estudio mostraron que, dependiendo de la época del año, los distintos mecanismos de transporte, convectivo, difusivo y dispersivo, contribuían de forma diferente al flujo del contaminante. En

consecuencia, es necesario disponer de una buena descripción de los perfiles de CVA y de temperatura a la hora de predecir correctamente el transporte de un CO cerca de la superficie del suelo.

El objetivo del presente trabajo es la elaboración de un modelo matemático que describa detalladamente el transporte de un CO en condiciones no isotérmicas y la construcción de un algoritmo de cálculo que permita simular la evolución de este CO bajo condiciones de contorno dinámicas, de manera que reproduzcan las variaciones diarias que se producen en la superficie del suelo sin vegetación.

2.- Ecuaciones básicas y su resolución

El modelo que se presenta considera cuatro balances de materia: uno para el agua líquida, uno para la fase gaseosa en su conjunto, uno para el vapor de agua y, finalmente, uno para el CO. El balance de energía considera el transporte conductivo, convectivo y dispersivo dentro de la matriz porosa. Las concentraciones del CO en el interior del suelo se consideran suficientemente bajas para que su presencia no afecte a los flujos de energía y al resto de los flujos de materia. Esto permite desacoplar la ecuación del balance de CO respecto de los cuatro balances restantes, los cuales están acoplados y deben resolverse simultáneamente. La condición de contorno en la superficie para el agua contempla la evaporación controlada por la carga capilar del agua en la superficie del suelo. La condición de contorno para la energía considera la distribución de los distintos flujos energéticos que llegan a la superficie.

2.1 Transporte de agua en medio no isotérmico

El movimiento del agua en un medio poroso puede ser descrito a través de la ecuación de la conservación de la materia aplicada para cada una de las fases que intervienen en el transporte (Bear y Bachmat, 1991). En fase líquida, el balance de masa para el agua es:

$$\frac{\partial \theta_l \rho_l}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_l q_{liq} - f_{LG} \quad (1)$$

donde ρ_l (kg/m³) es la densidad del agua en fase líquida, θ_l (m³/m³) es el contenido volumétrico de agua en fase líquida, q_{liq} (m/s) es el flujo para la fase líquida y el término f_{LG} (kg/m³s) se refiere al flujo de agua por unidad de volumen entre la fase líquida y la fase gas. El flujo de la fase líquida en medio no isotérmico es proporcional al gradiente de presión, y puede expresarse según la ley de Darcy generalizada (Bear y Bachmat, 1991)

$$q_{liq} = - \left[\frac{k_i \cdot k_r}{\mu_l} \cdot (\nabla P_l - \rho_l g \nabla z) \right] \quad (2)$$

donde k_i es la permeabilidad intrínseca (m^2), k_r es la permeabilidad relativa, μ_l ($kg/m \cdot s$) es la viscosidad del agua, g (m/s^2) es la aceleración de la gravedad y P_l (Pa) es la presión manométrica del agua. En estas ecuaciones se considera que μ_l y ρ_l dependen de la temperatura y que P_l depende de θ_l y la temperatura.

El efecto de la temperatura en P_l se expresa a través de la relación (Milly, 1982)

$$P_l(T) = \frac{P_l(T^o)}{\sigma(T^o)} \sigma(T) \quad (3)$$

siendo T^o una temperatura de referencia y σ la tensión superficial (N/m). La variación de σ con la temperatura se ha obtenido a través de una correlación semiempírica basada en los datos de Grant y Salehzadeh (1996).

La ecuación del balance de masa para el agua en fase vapor es (Bear y Bachmat, 1991):

$$\frac{\partial \theta_g \rho_v}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_v q_{gas} + \theta_g J_{hg}) + f_{LG} \quad (4)$$

donde ρ_v (kg/m^3) es la concentración másica del agua en fase gas, θ_g (m^3/m^3) es el contenido volumétrico de la fase gas ($\theta_l + \theta_g = \phi$, siendo ϕ la porosidad del suelo) y q_{gas} (m/s) es el flujo para la fase gas. El término J_{hg} ($kg/m^2 \cdot s$) es el flujo de dispersión hidrodinámico, resultado de la suma de los flujos difusivos y de dispersión mecánica. Su expresión es (Bear y Bachmat, 1991):

$$J_{hg} = - \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) \cdot \nabla \rho_v \quad (5)$$

donde D_g (kg/m^2) es el coeficiente de difusión molecular para el vapor de agua en aire [función de la temperatura (Bird et al., 1960)]. La tortuosidad para la fase gaseosa se denota por τ_g y ha sido evaluada según el segundo modelo de Millington y Quirk (1960), i.e. $\tau_g = \phi^{2/3} / \theta_g$, modelo apropiado en ausencia de datos experimentales (Jin y Jury, 1996). Finalmente, D_{vg} (kg/m^2) es el coeficiente de dispersión longitudinal para la fase gas. Este coeficiente puede calcularse como $D_{vi} = \alpha_{Li} \cdot q_i / \theta_i$ ($i=g,l$) (Bear, 1972), siendo α_{Li} (m) la dispersividad longitudinal. Existen datos experimentales que muestran cómo la dispersividad longitudinal aumenta conforme disminuye la humedad del suelo. En este trabajo se utiliza una correlación de los resultados de las simulaciones de Sahimi et al. (1986) y de los datos experimentales de Haga et

al. (1999):

$$\alpha_{Li} = \alpha_{Li|sat} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\theta_l}{\phi} \right)^{2.1}} \quad S > 0.41 \quad (6)$$

$$\alpha_{Li} = \alpha_{Li|sat} \cdot \left[14.6 - 24.3 \cdot \left(\frac{\theta_l}{\phi} \right) \right] \quad S < 0.41$$

Adicionalmente, la dispersividad longitudinal es función del tamaño del sistema estudiado (Gelhar et al., 1985). En este trabajo la dispersividad longitudinal a saturación, $\alpha_{Li|sat}$, se toma como 0.078 m de acuerdo con los resultados experimentales de Biggar y Nielsen (1976) en un terreno agrícola saturado, el tamaño del cual es del mismo orden de magnitud que el sistema del presente estudio.

La concentración del vapor de agua en la fase gas en equilibrio con el agua líquida dentro de los poros depende de la presión de vapor del agua, $\rho_{v|sat}$ (función de la temperatura), y de la presión del agua líquida, según la relación de lord Kelvin (Bear y Bachmat, 1991)

$$\rho_v = \rho_{v|sat} \exp \left(\frac{P_l \cdot PM^a}{\rho_{liq} \cdot RT} \right) \quad (7)$$

donde PM^a es el peso molecular del agua (kg/mol) y R es la constante universal de los gases ($Pa \cdot m^3/K \cdot mol$). El balance de masa para la fase gas en su conjunto es (Bear y Bachmat, 1991):

$$\frac{\partial \theta_g \rho_g}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_g q_g) + f_{LG} \quad (8)$$

donde la densidad de la fase gas ρ_g es la suma de las concentraciones másicas del aire seco y del vapor de agua, ρ_v .

Los balances de materia (1), (4) y (8), con los flujos descritos por (2) y (5), las relaciones adicionales $k_r = k_r(\theta_l)$ y $\theta_l = \theta_l(P_l)$ y la descripción de las variaciones de las propiedades con la temperatura, constituyen un sistema cuya resolución requiere la distribución espacio-temporal de la temperatura, así como las condiciones de contorno en la superficie y en el límite inferior del sistema. Estas últimas se han establecido como $\partial P_l / \partial z = 0$, $\partial \rho_v / \partial z = 0$ y $q_{gas} = 0$.

El flujo evaporativo en la superficie se expresa como

$$J_{evap} = -k'_{atm} \cdot (\rho_{atm} - \rho_v|_{z=0}) \quad (9)$$

siendo k'_{atm} el coeficiente de transferencia de masa entre la superficie y la atmósfera calculado a partir de la correlación semiempírica de Brutsaert (1975) con las modificaciones propuestas por Grifoll y Cohen (1994). En la ecuación (9) ρ_{atm} es

la concentración másica de vapor de agua en el seno de la atmósfera.

2.2 Balance de Energía

En un suelo, la velocidad de transferencia térmica interfásica es mucho mayor que los flujos energéticos asociados a los flujos másicos, excepto para flujos másicos muy elevados y suelos tipo grava (Milly, 1982). Bajo esta consideración, se puede suponer equilibrio térmico local y el balance de energía en un volumen de control representativo es (Bear y Bachmat, 1991):

$$\frac{\partial(\theta_l \rho_l u_l + \theta_g \rho_g u_g + (1-\phi)\rho_s u_s)}{\partial t} = \nabla(\rho_l q_l h_l + \rho_g q_g h_g + \theta_g J_{hg}(u_v - u_a) + \lambda_{eff} \nabla T) \quad (10)$$

donde u_l , u_g y u_s (kJ/kg) son las energías internas específicas correspondientes al líquido, al gas y al sólido, respectivamente. Las entalpías específicas para el líquido y el gas se representan por h_l y h_g (kJ/kg). En la ecuación (10) se consideran los flujos de entalpía asociados a la fase líquida y gaseosa, las diferencias de energía asociadas a los flujos difusivos/dispersivos y la conducción térmica. La conductividad térmica efectiva para el suelo, λ_{eff} (kJ/m K), se ha calculado usando la ecuación propuesta por Campbell (1994)

$$\lambda_{eff} = A + B\theta_l - (A - D)\exp(-(C\theta_l)^E) \quad (11)$$

donde A , B , D , C y E son coeficientes que dependen de la porosidad, la proporción de cuarzo en la fase sólida y la proporción granulométrica de arcilla.

La condición de contorno para el balance de energía en la superficie del suelo considera los flujos radiativos que inciden y se reflejan desde el suelo, el flujo convectivo hacia la atmósfera, así como los flujos que por diferentes mecanismos se dirigen hacia el interior del suelo. La dinámica asociada a dichos flujos, con variaciones que describen los ciclos diarios, depende de la localización geográfica (Bras, 1990) y para el flujo convectivo hacia la atmósfera, de la velocidad del viento y las condiciones de rugosidad del suelo (Brutsaert, 1975; Grifoll y Cohen, 1994).

2.3 Transporte del compuesto orgánico en medio no isotérmico

El transporte de un compuesto orgánico en una matriz porosa en una dimensión (vertical) se describe mediante la siguiente ecuación para cada una de las fases (Grifoll y Cohen, 1996):

$$\frac{\partial \theta_i C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_i \left(\frac{D_i}{\tau_i} + D_{vi} \right) \frac{\partial C_i}{\partial z} - q_i C_i \right] + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M a_{ij} N_{ij} \quad (12)$$

$i = 1, \dots, M$

donde C_i (kg/m³) es la concentración del compuesto orgánico en la fase i y q_i (m/s) es el flujo volumétrico de dicha fase. El coeficiente de difusión molecular para el compuesto orgánico en la fase i , D_i (m/s²), varía con la temperatura de forma análoga al coeficiente de difusión para el agua en fase gas (Bird et al., 1960). El coeficiente de dispersión se denota como D_{vi} y τ_i es la tortuosidad específica para la fase i calculada de manera análoga al transporte de vapor de agua. Cabe señalar que en la ecuación (12) no aparecen los términos correspondientes a reacción química ya que son muy específicos para cada suelo. En ausencia de datos es usual tomar la opción conservadora que supone no considerar la desaparición del CO por reacción química. En la ecuación (12) el flujo químico desde la fase j a la fase i es igual a N_{ij} y el área interfacial por unidad de volumen de la matriz porosa entre las fases i y j es igual a a_{ij} . El modelo asume equilibrio químico local entre las fases (Cohen y Ryan, 1989; Gierke et al., 1990). Sumando la expresión (12) para todas las fases resulta

$$\frac{\partial C_{mp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ap} \frac{\partial \left(\frac{C_{mp}}{\zeta} \right)}{\partial z} - V_{eff} C_{mp} \right) \quad (13)$$

donde C_{mp} (masa de CO/volumen del suelo) es igual a la concentración en la matriz porosa

$$C_{mp} = (\theta_l + \theta_g H_{GL} + (1-\phi)H_{SL}) \cdot C_l \quad (14)$$

y

$$\zeta = (\theta_l + \theta_g H_{GL} + (1-\phi)H_{SL}) \quad (15)$$

En las ecuaciones (14) y (15) se define

$$H_{ij} = \frac{C_i}{C_j} \quad (16)$$

como el coeficiente de distribución adimensional del CO entre fases, donde $i, j = G, L$ o S se refieren a las fases gas, líquida y sólida, respectivamente. La dependencia de estos coeficientes con la temperatura se presenta en la Tabla 1. El término correspondiente a la velocidad convectiva efectiva, V_{eff} , se expresa como

Tabla 1. Funcionalidad de los coeficientes de partición, H_{ij} con la temperatura

$$\begin{aligned} \text{Coeficiente de partición } H_{GL}^a & H_{GL} = H_{GL_ref} \left[\exp \left(\frac{\Delta_{sol} H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \right]^{-1} \\ \text{Coeficiente de partición } H_{SL}^b & K_{OC} = K_{OC_ref} \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_S^e}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \\ & \Delta H_S^e \cong -RT \ln x_W + T \cdot \Delta S_S^e \end{aligned}$$

^a Sander (1999) ($T_{ref}=298K$)

^b x_w es solubilidad en agua (mol/mol) y ΔS_S^e es la Entropía de Solución para líquidos (aprox.-57 J/molK) a $T=298K$, Schwarzenbach et al. (1993)

$$V_{eff} = \frac{1}{\zeta} (q_l + q_g H_{GL}) \quad (17)$$

El coeficiente de difusión aparente D_{ap} es

$$D_{ap} = \left[\theta_g \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) H_{GL} + \theta_l \left(\frac{D_l}{\tau_l} + D_{vl} \right) \right] \quad (18)$$

Los coeficientes de dispersión longitudinal que aparecen en la ecuación (12) se calculan usando la misma correlación propuesta en el caso del transporte de agua, ecuación (6).

La condición de contorno para el transporte de compuesto orgánico en la superficie viene dada por

$$J_0 = -k_{atm} (C_{atm} - C_g) \quad @ \quad z = 0 \quad (19)$$

donde k_{atm} es el coeficiente de transferencia másico, análogo al empleado en el caso del flujo de volatilización de agua, y C_{atm} es la concentración del compuesto orgánico en el seno de la atmósfera. Como condición de contorno inferior se ha considerado que el gradiente de concentración de compuesto orgánico es nulo.

2.4 Estrategia de resolución

Las ecuaciones unidimensionales de transporte para el agua en sus diferentes fases, el aire, la energía y el compuesto orgánico han sido discretizadas según el método de volúmenes de control (Patankar, 1980; Grifoll y Cohen, 1999), consistente en la aplicación directa de los principios de conservación a cada uno de los elementos del espacio discretizado. La solución espacio-temporal se obtiene mediante un triple proceso iterativo del sistema acoplado formado por las ecuaciones discretizadas para el transporte de agua y energía. Para un paso de tiempo, inicialmente se suponen un perfil de f_{LG} y temperatura y se resuelve la ecuación discretizada para el transporte de agua en fase líquida. Esta ecuación es fuertemente no lineal y se resuelve mediante un esquema iterativo de Newton–

Raphson (Press et al., 1989; Grifoll y Cohen, 1999).

Los balances de agua vapor, ecuación (4), y fase gaseosa en su conjunto, ecuación (8), son lineales y de su resolución se obtienen los perfiles de q_{gas} y f_{LG} . Este último se compara punto a punto con el perfil supuesto y en caso de una discrepancia superior al 0.01% se reinicia la solución del transporte de agua líquida utilizándose el último perfil de f_{LG} como entrada. Una vez obtenida la solución para el transporte de agua se resuelve la ecuación lineal de energía usando los flujos másicos recién encontrados. Esta resolución proporciona el perfil de temperaturas, el cual se compara con el perfil supuesto en la resolución inicial del balance de agua líquida. Si en cualquier punto la diferencia entre la temperatura supuesta y la obtenida es superior a 0.001°C se reinicia la solución para ese paso de tiempo. El perfil de temperatura final y los flujos de la fase gaseosa y líquida proporcionan el valor de los parámetros para resolver la ecuación lineal, ecuación (13), del transporte del CO.

El sistema escogido para la simulación tiene una profundidad de 1 m. El tamaño de los volúmenes de control se distribuye dividiendo el suelo en dos zonas. En la primera ($0 < z < 0.05$ m) se considera un paso de malla (Δz) constante e igual a 0.001 m, mientras que en la segunda zona ($0.05 \text{ m} < z < 1$ m) el paso de malla se incrementa progresivamente hasta un valor máximo de 0.1 m. El incremento de Δz sigue el siguiente patrón $\Delta z_i = r \Delta z_{i-1}$, siendo en nuestro caso $r = 1.1$. El paso de tiempo es variable y se ajusta automáticamente de manera que en todos los casos el número de iteraciones necesarias en la solución para el transporte del agua en fase líquida fuese menor o igual a 5. Para diferentes simulaciones se ha comprobado que una disminución de paso de malla y tiempo no produce diferencias significativas en los resultados.

La solución para el transporte del agua en fase líquida ha sido contrastada favorablemente con la solución analítica de Broadbridge y White (1988). La solución del transporte de la energía fue igualmente favorablemente comparada con la

solución analítica de transporte conductivo con variación sinusoidal de la temperatura en la superficie (véase por ejemplo Tyndall y Kunkel, 1999).

La ecuación de transporte para el CO se ha validado mediante la comparación de la solución numérica con la solución analítica proporcionada por van Genuchten (1981), para la inyección de un pulso de soluto.

3.- Resultados y discusión

La capacidad de simulación del modelo de transporte de CO está limitada por la exactitud con que se obtiene la evolución de los perfiles de humedad, temperatura y los flujos de agua para fase líquida y vapor. Como se mencionó en la introducción, en la bibliografía no se ha encontrado un modelo que contraste favorablemente estas variables con datos experimentales de campo, especialmente para condiciones de baja humedad.

En la siguiente sección vamos a comparar los resultados de la simulación con los experimentos de campo clásicos en esta área realizados por Rose (1967) y Jackson (1973). Posteriormente se mostrarán las predicciones para la volatilización de dos CO: benceno y lindano.

3.1 Transporte no isotérmico de agua

El trabajo experimental de Jackson (1973) consistió en irrigar un campo y medir la evolución del CVA cerca de la superficie, así como algunos perfiles de CVA. Afortunadamente, el trabajo proporciona abundante información sobre las propiedades físicas del suelo, incluyendo la variación de la conductividad hidráulica y el CVA con la presión manométrica del agua lo que ha facilitado su simulación.

La Figura 1 muestra la evolución durante 3 días

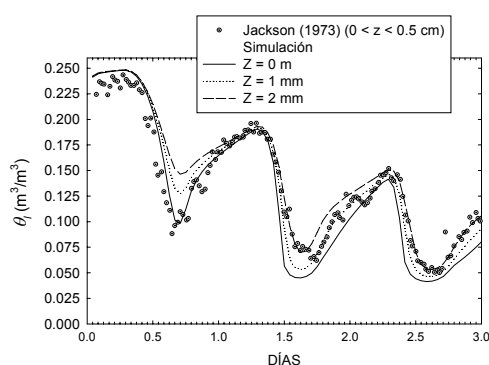


Fig. 1 Evolución experimental y simulada de la humedad del suelo.

de las medidas experimentales de Jackson (1973) del CVA en los 0.5 cm del suelo más cercanos a la superficie. En esta zona los gradientes de CVA son muy acusados, como ilustran los resultados de la simulación en la superficie y a profundidades de 1 y 2 mm que se acompañan en la Figura 1.

Las medidas y simulaciones muestran una variación sinusoidal decreciente consecuencia de las variaciones en la incidencia de la radiación solar y del proceso de secado. El mínimo de humedad superficial coincide con la máxima insolación y el máximo de humedad con la mínima insolación.

Estas variaciones periódicas vienen gobernadas por la velocidad de evaporación y el flujo de agua desde el interior del suelo hacia la superficie. Dependiendo de la profundidad, este flujo de agua se realiza en fase vapor o en fase líquida. En consecuencia, sólo un modelo que considere todos estos mecanismos con detalle puede ser capaz de describir satisfactoriamente estos procesos de transporte. Por ejemplo, es interesante hacer notar que el modelo evalúa la radiación incidente solar en función de la latitud y longitud geográficas, el día del año y la hora del día; de esa forma se consideran los efectos de la inclinación de la tierra y su variación. Los resultados de la simulación son específicos para la localización del lugar del experimento (112°1' W, 33°8' N) y los días, 7, 8 y 9 de Marzo. La utilización de otro punto geográfico u otra secuencia de días del año proporciona discrepancias, algunas veces muy notables, respecto a las simulaciones que se muestran en la Figura 1.

Otro experimento bien documentado de transporte de agua cerca de la superficie del suelo es el realizado por Rose (1967), experimento que constituye una referencia clásica en este campo.

El experimento de Rose (1967) es similar al descrito por Jackson (1973) y consiste en irrigar una parcela durante un determinado tiempo y monitorizar posteriormente la evolución de distintas propiedades.

En el caso de Rose (1967), la variación del CVA en la superficie durante 5 días sigue un patrón similar al que muestra la Figura 1. De nuevo, el modelo reproduce cualitativa y cuantitativamente esta evolución. Estos resultados no se muestran, ya que en este caso se ha creído más interesante presentar los perfiles de temperatura y presión del vapor de agua correspondientes a la noche (04:00 horas) y al centro del día (14:00) cuatro días después de iniciarse el experimento. Los perfiles experimentales se muestran en las Figuras 2 y 3 junto con las predicciones del modelo.

Es especialmente ilustrativo el perfil de presión del vapor del agua a las 14:00, que muestra un máximo a una profundidad de 1 cm. Este máximo delimita el avance de un frente seco. En la parte

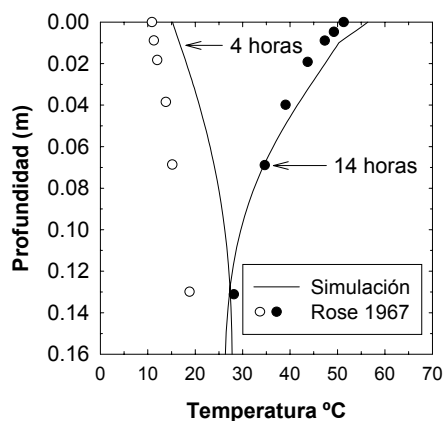


Fig. 2 Perfiles experimentales y simulados de temperatura.

superior, parte seca, el transporte de agua se realiza mayoritariamente en la fase gaseosa, mientras que por debajo del frente, el transporte transcurre básicamente en la fase líquida.

La capacidad del modelo para predecir el transporte de agua sugiere que es capaz de suministrar los parámetros adecuados para simular el transporte de CO.

3.2 Transporte de compuestos orgánicos en medio no isotérmico

Para la simulación del transporte de CO se han elegido los compuestos benceno (C_6H_6) y lindano (γ -1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano, $C_6H_6Cl_6$) para ilustrar el comportamiento de un compuesto volátil y otro de baja volatilidad. Las propiedades físicas significativas de ambos compuestos se encuentran en la Tabla 2. Las simulaciones se han realizado para un transporte de agua acorde con el experimento de Jackson (1973) referido en la sección anterior. La condición inicial para el CO es en todas las simulaciones la existencia de una franja de 10 cm de suelo en contacto con la superficie con una concentración uniforme, C_{mp0} , y un suelo sin CO por debajo de estos 10 cm.

Las simulaciones se efectuaron bajo dos escenarios distintos. Un escenario de suelo húmedo coincidente con el inicio de las simulaciones mostradas en la Figura 1 y otro escenario de suelo seco cuyo inicio coincide con el sexto día de simulación del transporte de agua para el experimento de Jackson (1973).

Las Figuras 4 y 5 muestran los flujos de volatilización en la superficie que se obtienen para cada tipo de CO, condiciones del suelo y bajo condiciones isotérmicas ($15^\circ C$) y no isotérmicas.

De forma parecida a la evolución del CVA en la superficie, los flujos de volatilización muestran una variación sinusoidal de periodo 24 horas con valores medios decrecientes. Un modelo

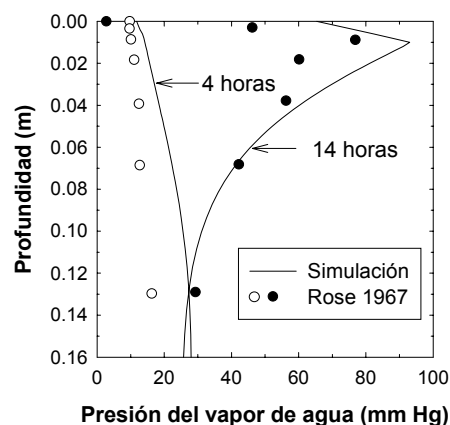


Fig. 3 Perfiles experimentales y simulados de presión del vapor de agua.

isotérmico no puede predecir este comportamiento en ningún caso.

Debido a la alta volatilidad del benceno, se producen flujos muy elevados al iniciar la simulación, posteriormente estos se reducen considerablemente, de manera más acusada para el escenario de suelo seco. Esta reducción es consecuencia de la baja concentración de benceno en el suelo, resultado de volatilizaciones muy elevadas durante las primeras 12 horas de simulación. En el caso del escenario de suelo húmedo esta volatilización no es tan acusada debido a que la ocupación del poro por el agua reduce el flujo inicial y facilita el mantenimiento del flujo por un periodo más prolongado.

En el caso del lindano el flujo de volatilización es aproximadamente un orden de magnitud inferior al flujo correspondiente al benceno. Dicho comportamiento es coherente con los diferentes valores de los coeficientes de partición entre la fase líquida y la fase gaseosa para ambos compuestos, Tabla 2.

Pese a que los flujos para el lindano son menores que para el benceno, la amplitud relativa de las oscilaciones en el caso del lindano es más acusada. La relación entre el flujo máximo y mínimo que se da a lo largo del día para el escenario de suelo seco puede llegar a ser superior a un orden de magnitud. La mayor amplitud de las variaciones para el escenario de suelo seco está relacionada con las mayores oscilaciones de la temperatura en el caso del escenario de suelo seco. En condiciones de sequedad el menor contenido de agua del suelo provoca un calentamiento superior de la superficie en horas de máxima radiación así como un mayor enfriamiento en horas de mínima radiación. Estas mayores oscilaciones de temperatura para un escenario de suelo seco generan, igualmente, unas mayores oscilaciones del flujo de volatilización en

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los CO

Propiedad	Benceno	Lindano
Difusión molecular en aire D_g , (m ² /s) ^a	8.8 e-6	5.8 e-6
Difusión molecular en agua D_l , (m ² /s) ^b	9 e-10	5.5 e-10
Solubilidad en agua, (kg/m ³)	1.78 ^c	7.3e-3 ^g
Coefficiente de Partición Gas/Liq H_{GL}	0.18 ^d	1.485e-4 ^h
Coefficiente de Partición Sol/Liq H_{SL} ^e	3.22	102.3
Coefficiente de Partición Carbono Orgánico/Agua, K_{oc}	59 ^f	1930 ⁱ
Entalpia de Solución, $\Delta_{sol}H$, (kJ/kg)	4000 ^d	5500 ^h

^a Usando la correlación de Fuller et al. (1966)

^b Usando la correlación de Hayduck et al. (1982)

^c Mackay et al. (1992)

^d Leighton y Calo (1981) a 298K

^e Calculado como $H_{SL} = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot \rho_{bulk}$ ($\rho_{bulk} = 2.65$ g/cm³ y $f_{oc} = 0.02$)

^f Mackay et al. (1992). Valor medio proporcionado por Olson y Davis (1990)

^g Montgomery et al. (1990)

^h Kucklick et al. (1991) a 298K

ⁱ U.S. Department of Health and Human Services

la superficie, puesto que los coeficientes de partición entre la fase gas y la fase líquida tienden a aumentar con la temperatura. Los resultados parecen indicar, por tanto, que las variaciones diarias en el flujo de volatilización son más importantes en el caso de compuesto orgánicos poco volátiles y que dichas variaciones tienden a aumentar cuanto más seco esté el suelo.

4.- Conclusiones

Se ha presentado un modelo para el transporte de agua, energía y compuestos orgánicos en la zona no saturada del suelo. La forma unidimensional del modelo se ha implementado en un algoritmo de resolución. Los resultados de las simulaciones para el transporte de agua y energía se han contrastado favorablemente con resultados experimentales detallados en la bibliografía. Esta concordancia demuestra que la consideración de los mecanismos clásicos de transporte en medio

porosos son suficientes para describir el proceso de secado que se produce cerca de la superficie de un suelo sin vegetación, expuesto a condiciones atmosféricas naturales. Las simulaciones numéricas han demostrado que aparentes detalles, cómo la consideración de la posición del suelo (longitud y latitud) o los días del año del experimento, tienen efectos sensibles sobre los resultados de las simulaciones. El estudio de los flujos de volatilización para distintas simulaciones completas para compuestos orgánicos volátiles y poco volátiles muestran cómo a lo largo del día se pueden generar variaciones en los flujos de volatilización de más de un orden de magnitud que no pueden ser considerados por un modelo isoterma.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación recibida de la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología, proyecto PPQ2000-1339.

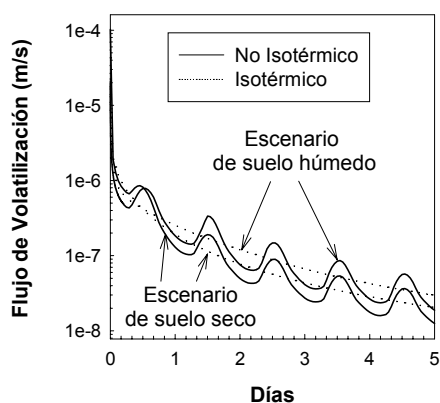


Fig. 4 Flujo de volatilización para el benceno.

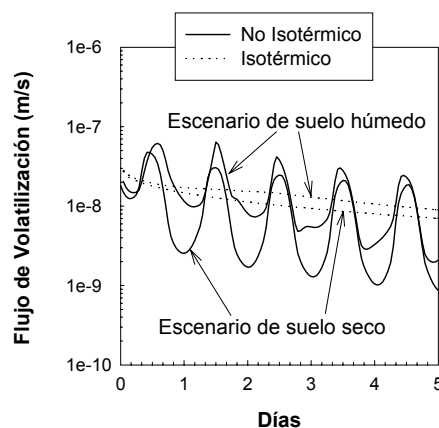


Fig. 5 Flujo de volatilización para el lindano.

5.- Referencias

- Bear, J. y Bachmat, Y., 1991. *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*. Kluwer academic publishers. Dordrecht.
- Bear, J., 1972. *Hydraulics of Groundwater*, pp 569, McGraw Hill, New York.
- Biggar, J.W. y Nielsen, D.R., 1976. Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. *Water Resour. Res.* 1, pp 78-84.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N., 1960. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons. New York.
- Bras, R.L., 1990. *Hydrology an introduction to hydrologic science*. Addison-Wesley publishing company. Massachusetts.
- Broadbridge, P. y White, I., 1988. Constant rate infiltration. A versatile nonlinear model, 1. Analytic solution. *Water Resour. Res.* 24, pp. 145-154.
- Brutsaert, W., 1975. A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level. *Water Resour. Res.* 4, pp. 543-550.
- Cahill, A.T. y Parlange, M.B., 1998 a. On water vapor transport in field soils. *Water Resour. Res.* 34, pp.731-739.
- Cahill, A.T. y Parlange, M.B., 1998 b. Review of heat and water movement in field soils. *Soil&Tillage Research*. 47, pp. 5-10.
- Cahill, A.T. y Parlange, M.B., 2000. Reply on the comment made by Dani Or and Jon Wraith. *Water Resour. Res.* 36, pp. 3107-3110.
- Campbell, G.S., 1994. *Soil physics with BASIC*. Elsevier Science B. V. Amsterdam.
- Cary, J.W., 1965. Water flux in moist soil: thermal versus suction gradient. *Soil Sci.*, 100, pp. 168-175.
- Cohen, Y. y Ryan P.A., 1989. Chemical transport in the top soil zone-the role of moisture and temperature gradients. *Journal of Hazardous Materials*. 22, pp. 283-304.
- Fuller, E.N., Schettler, P.D. y Giddings, J.C., 1966. A new method for predicting binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.*, 58, pp. 19-27.
- Grant, S.A. y Salehzadeh A., 1996. Calculation of temperature effects on wetting coefficients of porous solids and their capillary pressure functions. *Water Resour. Res.* 32, pp. 261-270.
- Gehlar, L.W., Mantoglou, A., Welty, C. y Rehfeldt, K.R., 1985. *A review of field-scale physical solute transport processes in saturated and unsaturated porous media*. Electric Power Research Institute EPRI EA-4190 Project 2485-5, 116p.
- Gierke, J.S., Hutzler, N.J. y Crittenden, J.C., 1990. Modeling the movement of volatile organic chemicals in columns of unsaturated soil. *Water Resour. Res.*, 26, pp. 1539-1547.
- Griffoll, J. y Cohen, Y., 1994. Chemical volatilization from the soil matrix: Transport through the air and water phases. *J. Hazard. Mater.* 37, pp. 445-457.
- Griffoll, J. y Cohen, Y., 1996. Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration. *Journal of Contaminant Hydrology*. 23, pp. 185-211.
- Griffoll, J. y Cohen, Y., 1999. A front-tracking numerical algorithm for liquid infiltration into nearly dry soils. *Water Resour. Res.* 35, pp. 2579-2585.
- Haga, D., Niibori, Y. y Chida, T., 1999. Hydrodynamic dispersion and mass transfer in unsaturated flow. *Water Resour. Res.* 35, pp. 1065-1077.
- Hayduk, W., Minhas, B.S. y Lan, J., 1982. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. *Can. J. Chem. Eng.*, 60, pp. 295-299.
- Jackson, R.D., 1973. Diurnal changes in soil water content during drying. *En R. R. Bruce et al. (ed.) Field soil water regime. Special Pub. 5. Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* pp. 37-55.
- Jin, Y. y Jury, W.A., 1996. Characterizing the Dependence of Gas Diffusion Coefficient on Soil Properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, pp. 66-71.
- Jury, W.A. y Letey, J. Jr., 1979. Water vapor movement in soil: reconciliation of theory and experiment. *Soil Sci. Soc. Amer. Jour.*, 43, pp. 823-827.
- Kucklick, J.R., Himckley, D.A. y Bidleman, T.F., 1991. Determination of Henry's law constants for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature. *Mar. Chem.*, 34, pp. 197-209.
- Leighton, D. y Calo, J., 1981. Distribution coefficients of chlorinated hydrocarbons in dilute air-water systems for groundwater contamination applications. *J. Chem. Eng. Data*, 26, pp 382.
- Mackay, D., Shiu, W.Y. y Ma, K.C., 1992. *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organics Chemicals*, Vol I. Lewis. Chelsea. MI.
- Millington, R.J. y Quirk, J.P., 1960. Transport in porous media. pp. 97-106. In F.A. Van Beren et al. (ed.), *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 7th, Vol. 1. Madison, WI.14-24, Elsevier, Amsterdam.
- Milly, P.C., 1982. Moisture and heat transport in hysteretic, inhomogeneous porous media: a matrix head-based formulation and a numerical model. *Water Resour. Res.* 18, pp. 489-498.
- Montgomery, J.H., y Welkom, L.M., 1990. *Groundwater Chemicals Desk Reference*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Olson, R.L y Davis, A., 1990. Predicting the fate and transport of organic compounds in groundwater. *Hazard. Mater. Control.*, 3, pp. 40-64.
- Patankar, S.V., 1980, *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, New York.
- Philip, J.R. y deVries, D.A., 1957. Moisture movement in porous materials under temperature gradients. *Transactions American Geophysical Union*. 38, pp. 222-231.
- Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. y Vetterling, W.T., 1989. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Rose, C.W., 1967. Water transport in soil with a daily temperature wave. I Theory and experiment, II Analysis. *Australian Journal of soil research*, 4, pp. 31-57.
- Sahimi, M., Heiba, A. Davis, H. y Scriven, L., 1986. Dispersion in flow through porous media, II. Two phase flow. *Chem. Eng. Sci.* 41, pp. 2123.
- Sander R., 1999, *Compilation of Henry's Law constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*. Version 3. <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sanders/res/henry.html>
- Scanlon, B.R. and Milly, P.C., 1994. Water and heat fluxes in desert soils: 2 numerical simulations. *Water Resour. Res.* 30, pp. 721-733.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M y Imboden D.M., 1993. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley&Sons. New York.
- Sophocleous, M., 1979. Analysis of water and heat flow in unsaturated-saturated porous media. *Water Resour. Res.* 5, pp. 1195-1206.
- Tyndall, J.A. y Kunkel, J.R., 1999. *Unsaturated zone hydrology for scientists and engineers*. Prentice-Hall, New Jersey.
- U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Atlanta, Georgia.
- van Genuchten, M. Th., 1981. Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production, and first-order decay. *J. Hydrol.* 49, pp. 213-233.
- Wescot, D.W. y Wierenga, P.J., 1974. Transfer of heat by conduction and vapor movement in a closed soil system. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38, pp. 9-14.
- Yamanaka, T., Takeda, A. y Shimada, J., 1998. Evaporation beneath the soil surface: some observational evidence and numerical experiments. *Hydrological Processes*. 12, pp. 2193- 2203.

SIMULACIÓ I ANÀLISI DEL TRANSPORT NO ISOTÈRMIC DE SOLUTS ORGÀNICS PROP DE LA SUPERFÍCIE D'UN SÒL RAS

4.1 INTRODUCCIÓ

La complexitat i la sofisticació dels models de simulació per al transport de contaminants s'ha incrementat a mesura que l'aparició de noves màquines de càlcul, més ràpides i potents, ha permès reduir la despesa computacional. Els primers models, més senzills, consideraven condicions isotèrmiques i un valor de contingut volumètric en aigua constant i uniforme; el transport del compost es produïa en una única fase, gas o líquida, i únicament per mecanismes difusius. Tot i que aquests models resultaven útils a l'hora de simular episodis de contaminació per sòls secs i períodes de temps llargs, en cap cas podien preveure el transport en condicions ambientals naturals caracteritzades per variacions simultànies de la temperatura, radiació solar, humitat relativa, propietats del sòl, velocitat del vent, etc. Models posteriors més complexos tendiren a considerar el sòl com una matriu porosa composta per diferents fases, sòlida, líquida i gasosa, amb diferents processos i mecanismes per a cada fase [*Jury et al.*,

1984a, b, c; *Baehr i Corapcioglu*, 1987; *Cohen i Ryan*, 1989; *Grifoll i Cohen*, 1994, 1996].

Aquests models han permès estudiar la influència de diferents aspectes involucrats en el transport del compost dins el sòl: tipus de sòl [*Mayer et al.*, 1974], contingut volumètric en aigua [*Karimi et al.*, 1987; *Voudrias i Li*, 1993], dinàmica associada al transport de l'aigua [*Jury et al.*, 1983, 1984a, b, c; *Rosenbloom et al.*, 1993; *Cohen i Ryan*, 1989], paper de les diferents fases en la volatilització [*Grifoll i Cohen*, 1994], així com variacions climàtiques consistents en episodis de pluja i evapotranspiració [*Grifoll i Cohen*, 1996], juntament amb marcades oscil·lacions de la temperatura del sòl [*Ryan i Cohen*, 1988, 1989].

L'estudi bibliogràfic realitzat assenyala el treball de *Lindstrom i Piver* [1985] com el primer a presentar un model complet per al transport de compostos químics poc solubles en aigua en condicions no isotèrmiques. Els mateixos autors discutiren en un article posterior [*Piver i Lindstrom*, 1991a, b] l'ús de diferents tècniques per modelar el transport de contaminants en el sòl en condicions ambientals naturals caracteritzades per episodis de pluja, evaporació i variacions de temperatura. Tot i aquests precedents bibliogràfics, el primer estudi sobre els efectes de la variació de la temperatura del sòl en condicions naturals en el transport de contaminants sembla ser el de *Cohen i Ryan* [1989]. En aquest treball els autors van estudiar el paper dels gradients de temperatura i contingut volumètric en aigua en el procés de volatilització de diferents contaminants orgànics prop de la superfície del sòl. En absència d'un model fiable per al transport de l'aigua i l'energia, un model que permetés simular les variacions de la temperatura i del contingut volumètric en aigua que s'observen diàriament en condicions naturals, els autors decidiren utilitzar dades de camp procedents d'un treball experimental previ [*Jackson*, 1973]. El model per al transport del contaminant incorporava la dependència amb la temperatura dels diferents paràmetres de transport i partició dels contaminants presents en el sòl. Els seus resultats mostren, d'una banda, la influència del flux

convectiu d'aigua en fase líquida en el transport del contaminant i, de l'altra, l'efecte de les variacions diàries de la temperatura en els fluxos de volatilització, amb variacions de fins a un factor de 25 entre el dia i la nit.

Altres treballs apareguts més recentment han evidenciat, de la mateixa manera que en el treball de Cohen i Ryan, el paper i la importància que la presència de gradients de temperatura exerceix en el transport de contaminants orgànics volàtils presents dins el sòl [Thomas i Ferguson, 1999; Nassar *et al.*, 1999a, b]. El treball de Thomas i Ferguson estudia el transport de diferents contaminants en fase gas generats per la biodegradació de residus orgànics dipositats en un abocador subterrani. Els resultats de la simulació mostren com la presència de gradients de temperatura en el sòl, gradients generats per la exotermicitat de la reacció de biodegradació, afecta notablement el transport dels contaminants en fase gas dins la matriu porosa que forma el sòl. En un treball de característiques similars Nassar i Horton [1999] desenvolupen un model per al transport de compostos orgànics volàtils en condicions no isotèrmiques dins la zona no saturada del sòl en presència de sals inorgàniques. El model basat en la resolució simultània de les diferents equacions de conservació pel que fa a l'aigua, la calor, les sals inorgàniques i el compost orgànic volàtil en les diferents fases, fou utilitzat per simular i comparar diferents experiments en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques realitzats en columnes de laboratori [Nassar *et al.*, 1999]. Tal i com els autors apunten els resultats del seu treball evidencien la necessitat d'incloure els efectes de la temperatura i dels gradients de temperatura a l'hora de descriure el moviment de compostos químics volàtils presents en el sòl.

L'efecte de la temperatura en el transport del contaminant present en la matriu porosa ha estat també evidenciat en nombrosos treballs experimentals realitzats tant en treballs de camp [Parmele *et al.*, 1972; Harper *et al.*, 1983; Lindberg *et al.*, 1995; Haenel i Siebers, 1995] com en condicions de laboratori [Hussain *et al.*, 1994]. Destaquen la sèrie d'articles que fan referència a la volatilització del bromur de metil

(CH₃Br), un conegut i popular pesticida que participa en la destrucció de la capa d'ozó [Yates *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1997, 1999]. En aquests estudis s'evidencia la relació entre la variació de la temperatura del sol i la marcada oscil·lació diària del flux de volatilització. Un comportament similar ha estat observat també en el cas de l'amoníac [Rana i Mastrorilli, 1998]. Tal i com s'argumenta en aquests treballs, aquestes variacions diàries del flux de volatilització proven la dependència amb la temperatura dels coeficients de partició del compost en les diferents fases, líquid/gas, sòlid/líquid i gas/sòlid.

Les variacions del contingut volumètric en aigua prop de la superfície del sol influeixen també en els mecanismes que regulen l'equilibri entre la concentració del compost en fase gas i en fase sòlida. En condicions ambientals naturals la disminució del contingut en aigua prop de la superfície durant les hores de màxima temperatura pot fer incrementar la capacitat adsorbent del compost en fase sòlida i disminuir el flux de volatilització del compost [Petersen *et al.*, 1996]. Diversos estudis experimentals mostren com la capacitat adsorptiva del compost augmenta a mesura que el sol s'asseca [Gray i Weierich, 1965; Ong i Lion, 1991]. En una sèrie d'articles Goss [1992, 1993] proposa una funcionalitat pel coeficient d'adsorció, k_p , en funció de la temperatura i la humitat relativa (RH). Segons Goss, quan el contingut volumètric en aigua és inferior al valor que correspon a una monocapa d'aigua, la capacitat adsorptiva del compost s'incrementa fortament a causa de l'augment dels llocs adsorptius deslliurats per l'aigua en la superfície mineral del sol on es produeix l'adsorpció. Per sobre el valor que correspon a la monocapa, el procés adsorptiu es produeix majoritàriament a la interfície entre l'aigua en fase líquida i el gas i el coeficient d'adsorció decreix exponencialment amb la humitat relativa. La inclusió d'aquests efectes en el transport de compostos orgànics volàtils en condicions isotèrmiques ha estat estudiada en el cas de sòls secs per Ryan i Cohen [1990]. En aquell treball els autors modifiquen el coeficient de difusió del solut per tal d'incloure

un model semiempíric per a l'adsorció del solut en la fase sòlida. Aquesta modificació permet comparar favorablement valors mesurats de coeficients de difusió amb les prediccions del seu model. En un treball posterior, *Shonnard i Bell* [1993] estudien els efectes de les oscil·lacions de temperatura i humitat relativa en la volatilització del benzè present en el sòl. Els seus resultats experimentals mostraren com el flux de volatilització pel benzè disminueix apreciablement a mesura que disminueix la humitat relativa. Recentment, s'ha presentat un model de simulació pel transport de compostos orgànics volàtils dins el sòl que té en compte la dependència amb la temperatura i la humitat relativa del procés d'adsorció gas-sòlid [*Thoma et al.*, 1999]. Els resultats d'aquest estudi mostren com les variacions de la humitat relativa afecten significativament el flux difusiu d'un compost orgànic volàtil, el 1,2,4-triclorbenzè, dins una columna. Segons aquests resultats el flux varia al llarg del dia en un factor de més de dos quan el sistema es veu subjecte a fluctuacions de la humitat de $\pm 40\%$.

L'oscil·lació diària del contingut en aigua en condicions ambientals naturals no tan sols implica canvis en el coeficient d'adsorció sinó que també afecta el transport de l'aigua prop de la superfície del sòl. Les variacions dels fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas poden afectar a la vegada el transport del compost dins el sòl, el flux d'aigua en fase líquida pot generar fluxos convectius i dispersius del compost en fase líquida. Precisament *Grifoll i Cohen* [1996] aprofundiren en l'estudi dels efectes i les conseqüències que la dinàmica aquosa associada als episodis de pluja i evaporació tenien en el transport de contaminants en condicions isotèrmiques. L'objectiu del seu estudi era mostrar de manera detallada l'acoblament dinàmic entre els episodis de pluja i evaporació i el transport del contaminant. Els resultats del treball mostraven com, depenent de l'època de l'any, els distints mecanismes de transport, convectiu, difusiu i dispersiu, contribuïen de manera diferent al flux de contaminant dins el sòl.

La bibliografia consultada evidencia la importància de la temperatura i el grau de saturació d'aigua en el transport i en la volatilització d'un compost present en el sòl.

En condicions ambientals naturals ambdues propietats descriuen oscil·lacions cícliques diàries que poden afectar en major o menor grau el transport d'un compost orgànic present en el sòl. Tot i això, no s'ha trobat a la bibliografia consultada un treball que estudiï amb detall l'acoblament dinàmic de les oscil·lacions simultànies de la temperatura i del contingut volumètric en aigua amb el transport d'un compost orgànic present en la zona no saturada del sòl en condicions ambientals naturals. Un treball que identifiqui la importància de cadascun dels mecanismes de transport responsables del moviment del compost orgànic dins el sòl i que avaluï l'efecte de les variacions de temperatura i humitat en els diferents paràmetres que determinen la partició del compost dins el sòl. Per tal de poder realitzar aquest treball serà necessari disposar d'un model contrastat per al moviment no isotèrmic de l'aigua. Un model com el presentat en el capítol anterior que permeti obtenir de manera fiable les característiques dinàmiques del moviment de les fases fluides per a ésser incorporades a simulacions del transport d'un solut.

4.1.1 OBJECTIUS

(1) Desenvolupar un model adequat per a la simulació del transport d'un compost orgànic en la zona no saturada del sòl en condicions ambientals realistes, caracteritzades per variacions simultànies de la temperatura i del contingut volumètric en aigua prop de la superfície. El model inclourà fluxos difusius, convectius i dispersius en fase líquida i en fase gas alhora que incorporarà la dependència amb la temperatura dels diferents coeficients de transport i de partició entre les diferents fases, líquid/sòlid, gas/líquid i gas/sòlid.

(2) Validar el codi mitjançant la comparació amb resultats experimentals. Aquest objectiu s'assolirà mitjançant la simulació i la comparació de resultats procedents de diferents estudis experimentals trobats a la bibliografia.

(3) Determinar l'impacte que les condicions ambientals i les propietats físiques

dels compostos orgànics tenen en l'evolució dels seus perfils de concentració i els seus fluxos de volatilització.

(4) Evidenciar la influència de la dinàmica de l'aigua associada a un procés d'assecamament progressiu del sòl en el transport de compostos orgànics presents en el sòl tant en condicions isotèrmiques com no isotèrmiques.

(5) Determinar la contribució dels diferents mecanismes de transport (difusiu, dispersiu i convectiu) en fase líquida i en fase gas en el transport i en la volatilització de compostos orgànics en condicions ambientals realistes.

(6) Quantificar l'efecte que les variacions del coeficient d'adsorció, generades per l'oscil·lació diària de la temperatura i la humitat relativa tenen en el transport i la volatilització de compostos orgànics presents en el sòl.

4.2 MODELITZACIÓ

4.2.1 EQUACIONS FONAMENTALS

El transport d'un compost orgànic en una matriu porosa en una dimensió (vertical) pot ser descrit mitjançant la següent equació per a cadascuna de les fases [Grifoll i Cohen, 1996]:

$$\frac{\partial \theta_i C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_i \left(\frac{D_i}{\tau_i} + D_{vi} \right) \frac{\partial C_i}{\partial z} - q_i C_i \right] + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M a_{ij} N_{ij} \quad 4.1$$

$i = 1, \dots, M$

on C_i (kg/m^3) és la concentració del compost orgànic a la fase i i q_i (m/s) és el flux volumètric per a aquesta fase. El coeficient de difusió molecular pel compost orgànic en la fase i , D_i (m^2/s), varia amb la temperatura d'acord amb l'equació 3.27. El coeficient de dispersió es denota per D_{vi} i τ_i és la tortuositat específica per a cada fase i , la qual s'avalua d'acord amb les expressions 3.24 i 3.26.

A l'equació 4.1 el flux de solut des de la fase j a la fase i és denota per N_{ij} i l'àrea interfacial per unitat de volum de la matriu porosa entre les fases i i j és igual a a_{ij} . En aquells casos en què la resistència a la transferència de massa entre les fases és significativa és necessari solucionar de manera independent l'equació per al transport de massa per a cada fase. En el nostre cas, però, assumirem la condició d'equilibri local entre les fases [Cohen i Ryan, 1989; Gierke et al., 1990; Grifoll i Cohen, 1996]. Si sumem l'equació 4.1 per a totes les fases que componen el sòl obtenim:

$$\frac{\partial C_{mp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ap} \frac{\partial \left(\frac{C_{mp}}{\zeta} \right)}{\partial z} - V_{eff} C_{mp} \right) \quad 4.2$$

on C_{mp} (kg/m³) és la concentració del compost dins la matriu porosa i pot expressar-se com:

$$C_{mp} = \frac{(\text{massa del compost})}{(\text{volum de matriu porosa})} = (\theta_l + \theta_g H_{GL} + (1 - \phi) H_{SL}) \cdot C_l \quad 4.3$$

on el paràmetre ζ està definit com

$$\zeta = \theta_l + \theta_g H_{GL} + (1 - \phi) H_{SL} \quad 4.4$$

Per arribar a l'equació 4.2 s'ha considerat que l'equilibri químic local està quantificat pel coeficient de distribució

$$H_{ij} = \frac{C_i}{C_j} \quad 4.5$$

on $i, j = G, L$ o S fa referència a les fases gas, líquida o sòlida, respectivament. Cal recordar que l'equació 4.5 no pressuposa que H_{ij} sigui constant.

El terme corresponent a la velocitat efectiva, V_{eff} , s'expressa com

$$V_{eff} = \frac{1}{\zeta} \left(q_l + q_g H_{GL} + \theta_g \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) \frac{\partial H_{GL}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad 4.6$$

i inclou part dels efectes del gradient de temperatura en el flux dispersiu. El coeficient de difusió aparent D_{ap} és

$$D_{ap} = \left[\theta_g \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) H_{GL} + \theta_l \left(\frac{D_l}{\tau_l} + D_{vl} \right) \right] \quad 4.7$$

4.2.2 RELACIONS ADDICIONALS

La dependència amb la temperatura del coeficient de partició entre la fase gas i la fase líquida pot expressar-se com [Sander, 1999]:

$$H_{GL} = H_{GL_ref} \left[\exp \left(\frac{\Delta_{sol} H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \right]^{-1} \quad 4.8$$

on H_{GL_ref} és el valor del coeficient de partició a la temperatura de referència T_{ref} i $\Delta_{sol} H$ és l'entalpia de dissolució específica per a cada compost.

Si només es considera absorció del compost orgànic en fase líquida amb la part orgànica de la fase sòlida, el coeficient de partició entre ambdues fases s'expressa com:

$$H_{SL} = K_{OC} \cdot f_{OC} \cdot \rho_s \quad 4.9$$

on K_{OC} és el coeficient de partició entre la matèria orgànica (expressada en massa de carboni orgànic) i l'aigua (cm^3/g), f_{oc} és la fracció de carboni orgànic present en la fase sòlida del sòl i ρ_s és la densitat de la fase sòlida del sòl (g/cm^3).

La dependència amb la temperatura de K_{oc} pot expressar-se com [Schwarzenbach et al., 1993]:

$$K_{oc} = K_{oc_ref} \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_s^e}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad 4.10$$

on K_{oc_ref} és el coeficient de partició a la temperatura de referència T_{ref} i ΔH_s^e és l'entalpia de dissolució en excés, funció a la vegada de la temperatura:

$$\Delta H_s^e \cong -RT \ln x_w + T \cdot \Delta S_s^e \quad 4.11$$

on ΔS_s^e és l'entropia de dissolució pel líquid de valor aproximat igual a -57 J/mol K per una temperatura de 298K [Schwarzenbach et al., 1993].

Si considerem que el compost en fase gas s'adsorbeix a la superfície inorgànica de la fase sòlida, la concentració del compost en fase sòlida pot expressar-se com la suma de les concentracions en la part orgànica i la inorgànica:

$$C_s = C_s^I + C_s^O \quad 4.12$$

on C_s^I és la concentració del contaminant adsorbit sobre la superfície per unitat de volum de sòlid (mg/m^3) i C_s^O és la concentració del contaminant absorbit sobre la part orgànica (mg/m^3) present en la fase sòlida. La concentració C_s^I pot relacionar-se amb la concentració del compost per unitat de superfície, C_{sup} , a través de l'expressió:

$$C_s^I = C_{sup} \cdot \rho_s \cdot a_{sòl} \quad 4.13$$

on $a_{sòl}$ és la superfície específica (m^2/g), paràmetre característic per a cada sòl. La relació entre C_s^I i la concentració del compost en fase gas, C_G , s'expressa a través del coeficient d'adsorció K [Goss, 1992]:

$$K = \frac{C_{sup}}{C_G} = \frac{C_s^I}{C_G \cdot \rho_s \cdot a} \quad 4.14$$

La dependència amb la temperatura i la humitat relativa del coeficient

d'adsorció, K , pot expressar-se com [Goss, 1992]:

$$K = A \exp\left(\frac{B}{T} - C \cdot RH\right) \quad 4.15$$

on A , B i C són paràmetres específics per a cada compost i RH és la humitat relativa.

4.2.3 CONDICIONS DE CONTORN

La condició de contorn per al transport del compost orgànic a la superfície s'expressa com

$$J_0 = -k_{atm} (C_{atm} - C_g) \quad @ \quad z = 0 \quad 4.16$$

on k_{atm} és el mateix coeficient individual de transferència màssica entre la superfície del sòl i l'atmosfera, anàleg al definit en l'equació 3.36 i C_{atm} és la concentració del compost orgànic en el si de l'atmosfera. Com a condició de contorn inferior s'ha considerat negligible el flux degut a gradients de concentració.

$$\frac{\partial C_{mp}}{\partial z} = 0 \quad @ \quad z = z_{max} \quad 4.17$$

4.2.4 EQUACIÓ DE TRANSPORT DISCRETITZADA

L'equació unidimensional per al transport del compost orgànic s'ha discretitzat utilitzant el mètode dels volums de control [Patankar, 1980]. La malla utilitzada és la mateixa que l'emprada prèviament en el transport de l'aigua i l'energia, descrita en el capítol 3.

La discretització de l'equació 4.2 té la forma:

$$\frac{C_{mp_i} - C_{mp_i}^j}{\Delta t} = \frac{1}{\frac{1}{2}(z_{i+1} - z_{i-1})} \left\{ \left[D_{ap_{i+1/2}} \left(\frac{\frac{C_{mp_{i+1}} - C_{mp_i}}{\zeta_{i+1} - \zeta_i}}{z_{i+1} - z_i} \right) - V_{eff_{i+1/2}} \frac{1}{2} (C_{mp_{i+1}} - C_{mp_i}) \right] - \left[D_{ap_{i-1/2}} \left(\frac{\frac{C_{mp_i} - C_{mp_{i-1}}}{\zeta_i - \zeta_{i-1}}}{z_i - z_{i-1}} \right) - V_{eff_{i-1/2}} \frac{1}{2} (C_{mp_i} - C_{mp_{i-1}}) \right] \right\} \quad 4.18$$

on els diferents coeficients presents en l'equació 4.18 s'expressen en forma discretitzada com:

$$D_{ap_m} = \left(\theta_{g_m} \left(\frac{D_{g_m}}{\tau_{g_m}} + D_{vg_m} \right) H_{GL_m} + \theta_{l_m} \left(\frac{D_{l_m}}{\tau_{l_m}} + D_{vl_m} \right) \right) \quad 4.19$$

$$V_{eff_m} = \left(q_{g_m} H_{GL_m} + q_{l_m} + \theta_{g_m} \left(\frac{D_{g_m}}{\tau_{g_m}} + D_{vg_m} \right) \frac{\partial H_{GL}}{\partial T} \bigg|_m \frac{T_n - T_{n-1}}{z_n - z_{n-1}} \right) / \xi_m \quad 4.20$$

$$\xi_m = \theta_{l_m} + \theta_{g_m} H_{GL_m} + (1 - \varepsilon) H_{SL_m} \quad 4.21$$

on m pot ser igual a $i-1/2$ o $i+1/2$. Quan $m = i+1/2$ n val $i+1$ i quan $m = i-1/2$ n val i .

4.2.5 ESQUEMA DE LA SOLUCIÓ NUMÈRICA

La solució de l'equació del transport per al compost orgànic depèn de la solució prèvia de l'equació per al transport de l'aigua i l'energia. Els detalls referents a l'estratègia de resolució per al transport de l'aigua i l'energia han estat anteriorment descrits en el capítol 3. La solució de l'equació pel transport de l'aigua i l'energia proporciona els valors de la temperatura i del contingut volumètric en aigua per a cada punt de la malla, així com els diferents fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas d'entrada i sortida de cada volum de control. Aquestes variables s'utilitzen en el càlcul

dels diferents coeficients presents en l'equació per al transport del compost orgànic.

El sistema d'equacions derivat de l'aplicació de l'equació discretitzada per al transport del compost orgànic és de tipus tridiagonal i s'ha resolt emprant la subrutina *tridag* [Press *et al.*, 1992]. Per a cada interval de temps els diferents coeficients presents en el sistema d'equacions discretitzades han estat avaluats a partir dels perfils de la temperatura i dels perfils dels fluxos en fase líquida i en fase gas. L'increment de temps usat en cada instant és el mateix que s'ha usat en la solució del transport de l'aigua. Les restriccions i l'estratègia emprades a l'hora d'escollir l'increment de temps adequat per a cada instant s'expliquen amb detall en el capítol 3. Per tal de comprovar la independència de la solució obtinguda respecte de la malla i del pas de temps s'ha creat una nova xarxa, més densa i amb el doble de punts. La nova xarxa s'ha generat a partir de la disminució a la meitat dels diferents increments, $\Delta z^{\text{nou}} = \Delta z^{\text{vell}}/2$. De manera similar s'ha reduït a la meitat l'increment de temps, $\Delta t^{\text{nou}} = \Delta t^{\text{vell}}/2$. Amb aquesta nova malla més fina i densa s'ha simulat un episodi de contaminació de sòls, episodi de característiques semblants als presentats en aquest capítol. Els resultats obtinguts utilitzant la malla més fina i amb l'increment de temps més petit s'han comparat amb els resultats obtinguts amb la malla més grossa i l'increment de temps original. Les diferències observades han estat en tots els punts i per a tots els instants de temps menors d'un 0.01%.

4.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

En primer lloc es presenten i contrasten els resultats corresponents a la simulació de tres experiments sobre transport i volatilització de diferents compostos orgànics presents en el sòl que s'han trobat a la bibliografia [Baker *et al.*, 1996; Parmele *et al.*, 1972; Jin *et al.*, 1994]. Aquests resultats il·lustraran la capacitat del model per descriure els processos fonamentals que participen en el transport d'un compost present en el sòl en condicions ambientals naturals. Tot seguit, es mostraran

els resultats de les simulacions realitzades per al transport de tres compostos orgànics de diferent volatilitat, etanol, 1,3-diclorbenzè i lindà, en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en dos escenaris de sòl diferents, un d'humit i un de sec. Els resultats obtinguts permetran comprovar el paper dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas en el transport del compost dins el sòl així com determinar l'efecte de considerar unes condicions naturals amb variacions simultànies de la temperatura i del contingut volumètric en aigua en el transport i la volatilització de compostos presents en el sòl.

4.3.1 COMPARACIÓ AMB TREBALLS EXPERIMENTALS

Se simularan tres episodis experimentals de característiques diferents que es troben descrits a: *Baker et al.* [1996], *Parmele et al.* [1972] i *Jin et al.* [1994]. Els treballs de Baker i Parmele foren realitzats en condicions atmosfèriques naturals i la seva simulació i comparació mostrarà la capacitat del model per predir episodis de contaminació en condicions reals. A diferència dels altres dos, el treball de Jin fou realitzat en condicions de transport difusiu isotèrmic en fase gas. La simulació i comparació del treball d'aquest darrer treball ens servirà per validar el nostre codi de simulació.

Fluxos de volatilització de l'EPTC - Baker (1996)

El treball de Baker estudia la volatilització d'un conegut herbicida, l'EPTC, S-etil dipropiltiocarbamat ($C_9H_{19}NOS$), aplicat de manera artificial a un camp de cultiu subjecte a unes condicions atmosfèriques naturals. L'EPTC és un herbicida volàtil, de la família dels tiolcarbamats, molt utilitzat en el conreu del blat de moro als Estats Units.

La part experimental del treball va consistir en l'aplicació de l'EPTC a un camp de cultiu situat a l'aire lliure i en la posterior mesura del flux de volatilització, la temperatura del sòl i altres variables durant els set dies que segueixen a l'episodi inicial

d'aplicació de l'herbicida. L'experiment es va dur a terme al mes de maig de 1993 a Minnesota, EUA (44°, 45'N, 93°, 0.5'W). La quantitat d'herbicida aplicat al camp de cultiu de $14 \cdot 10^4 \text{ m}^2$ va ser de $6.6 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^2$. L'aplicació es va realitzar mitjançant un aparell de fumigació mecànic que homogeneïtzava la seva distribució fins a una fondària d'entre 5 i 10 cm. Aquesta informació és important ja que en molts casos la manera d'incorporar el contaminant determina en gran mesura el seu perfil i indirectament la seva tendència a volatilitzar-se o a romandre en el sòl. En el nostre cas hem considerat un valor constant de concentració de l'EPTC per als primers cinc centímetres de profunditat del sòl. Aquest perfil inicial s'adiu amb el tipus d'incorporació efectuada (*cross cultivation* i *spring-tined*) [Walker et al., 1976].

El treball de Baker proporciona el perfil del contingut gravimètric en aigua corresponent a la tarda del dia següent d'haver-se iniciat l'experiment. Aquesta informació ens ha servit per estimar el perfil inicial de contingut volumètric en aigua utilitzat en la simulació. De manera similar s'ha calculat el perfil inicial de la temperatura del sòl; en aquest cas, però, s'han utilitzat les dades de temperatura mesurades a la superfície. A partir del perfil inicial del contingut gravimètric en aigua i considerant un perfil en concentració constant per als primers 5 cm del sòl, s'ha calculat el perfil inicial d'EPTC en la fase líquida. En absència de dades meteorològiques concretes s'han assumit uns valors estàndard per als diferents paràmetres: turbiditat de l'aire, fracció de núvols, velocitat del vent i humitat relativa. Les variacions en els valors d'aquests paràmetres no repercuteixen significativament en els resultats obtinguts. Aquest valors juntament amb els diferents paràmetres per al tipus de terra i les relacions de Brooks i Corey es mostren a les taules 4.3 i 4.4. Els diferents paràmetres fisicoquímics per a l'EPTC es mostren a la taula 4.1.

La figura 4.1 mostra l'evolució del flux de volatilització obtingut a partir de les simulacions juntament amb els valors mesurats durant les primeres 36 hores. En ambdós casos s'observa un acusat descens inicial que coincideix amb les hores en què

la concentració de l'herbicida a la superfície és màxima. Un comportament similar ha estat observat en treballs experimentals anteriors [*Cliath et al.*, 1980]. La comparació entre els resultats de la simulació i els experimentals permet observar una discrepància en el valor inicial del flux de volatilització: el valor mesurat és superior al valor simulat. Tal i com el mateix Baker apunta, l'ús de valors per la constant de Henry obtinguts en condicions experimentals fixades, condicions allunyades de les normalment trobades en condicions naturals reals, pot generar discrepàncies importants en els fluxos de volatilització. Tot i aquesta discrepància inicial, els valors simulats del flux de volatilització segueixen una evolució semblant i són en tot moment del mateix ordre de magnitud que els fluxos mesurats.

A la figura 4.1 es pot veure també com el flux de volatilització experimental augmenta lleugerament durant les primeres hores de la matinada corresponent al dia 133 de l'any, 18 h després d'haver-se iniciat l'experiment. En condicions ambientals naturals aquestes hores coincideixen amb el moment en què s'acostuma a produir un lleuger augment en el contingut volumètric en la zona propera a la superfície del sòl. Posteriorment el flux de volatilització torna a disminuir i coincideix amb les hores en què el contingut volumètric en aigua prop de la superfície del sòl és mínim, primeres hores de la tarda del dia 133. Aquesta relació entre flux de volatilització i contingut volumètric en aigua del sòl ha estat observada en treballs experimentals anteriors com el de *Gray i Weierich* [1965], els quals comprovaren com el flux de volatilització per l'EPTC mostrava una tendència inversa respecte del grau de saturació del sòl. La disminució de la humitat relativa en el moment en què el sòl s'asseca, incrementa la tendència del compost en fase gas a adsorbir-se damunt la superfície inorgànica de la fase sòlida. Aquesta tendència és més acusada en el cas de compostos polars, com l'EPTC. L'increment de l'adsorció del compost en fase sòlida implica una reducció de la concentració del compost en fase gas, reducció que explica la disminució del flux de volatilització. Posteriorment, en tornar a augmentar el valor del contingut volumètric

en aigua prop de la superfície, es produeix una desorció del compost i augmenta la concentració del compost en fase gas. Precisament la figura 4.2 mostra els perfils mesurats durant la tarda del dia 133 juntament amb els resultats obtinguts a partir de la simulació i corresponents a les 14 h. Aquest és el perfil corresponent al dia després d'haver-se aplicat l'herbicida. A la figura s'observa la presència d'importants gradients de contingut volumètric en aigua prop de la superfície amb valors mínims que coincideixen amb les hores en què la demanda evaporativa a la superfície és màxima.

Els resultats de la simulació diària del flux de volatilització incorporen l'efecte de la dependència amb la temperatura i la humitat relativa del coeficient d'adsorció per l'EPTC. En aquest cas i en absència de dades específiques per a l'EPTC, s'han utilitzat valors corresponents a dos compostos polars de diferents característiques, l'etanol i el dietilèter [Goss, 1992]. Els resultats obtinguts per al flux de volatilització no mostren, però, diferències apreciables en funció del compost emprat, etanol o dietilèter. El flux de volatilització simulat descriu en ambdós casos un augment de valor que coincideix amb les darreres hores de la matinada del dia 133, moment en què el contingut volumètric en aigua prop de la superfície s'incrementa. Posteriorment, durant les hores del migdia, tot i que el contingut volumètric en aigua torna a disminuir, l'increment de la temperatura del sòl fa augmentar el coeficient de partició H_{GL} , i s'incrementa el valor de la concentració de l'EPTC en fase gas, així com el flux de volatilització.

Experiment amb el dieldrín - Parmele (1972)

El segon treball que ha estat subjecte de simulació correspon a un estudi experimental sobre el transport del dieldrín, un conegut pesticida usat en el conreu del blat de moro [Parmele et al., 1972]. De la mateixa manera que en el cas anterior, l'experiment es va realitzar en un camp de cultiu situat a l'aire lliure i subjecte a unes condicions meteorològiques naturals, en aquest cas localitzat a Coshocton, EUA (40.3 N 81.9 W). L'experiment s'inicià el 30 d'abril de 1969 i va consistir en l'aplicació de

$5.6 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^2$ de dieldrín a un camp de cultiu de blat de moro i en el posterior mesurament dels fluxos de volatilització a la interfase sòl-atmosfera. Els fluxos foren mesurats a partir de mostres de la fase gas recollides cada dues hores en dies posteriors a l'aplicació del pesticida. Els resultats de les simulacions que es presentaran corresponen a les mesures del dia 26 de juny, 57 dies després de l'inici de l'experiment. El pesticida fou aplicat de manera mecànica mitjançant una emulsió aquosa que generà un perfil estimat de concentració uniforme per als primers 7.5 cm del sòl.

Davant l'absència d'informació sobre les característiques del sòl i el seu grau humitat, s'han agafat els resultats de la simulació de l'experiment de *Jackson* [1973], experiment descrit en el capítol 3, i s'ha simulat l'evolució del transport del dieldrín present en el sòl durant els 57 dies que transcorren des de l'inici de l'experiment, el 30 d'abril, fins a la presa de mostres, el 26 de juny. Tot i la manca d'informació respecte als possibles episodis de pluja i evapotranspiració transcorreguts durant aquest període de temps, els perfils de la temperatura i del contingut volumètric responen a unes condicions de saturació d'aigua i temperatura semblants a les descrites el dia 26 de juny en l'estudi de *Parmele et al.* [1972], amb elevats gradients de temperatura i humitat prop de la superfície del sòl. S'ha assumit igualment un perfil constant de concentració de contaminant per als primers 7.5 cm del sòl, amb un valor inicial de concentració de dieldrín en fase aquosa igual a $C_{liq} = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}^3$. Les propietats físicoquímiques del dieldrín es mostren a la taula 4.1.

La figura 4.3 mostra els valors mesurats i simulats del flux de volatilització del dieldrín corresponent al 26 de juny. Els valors experimentals descriuen una forta variació diària amb diferències entre el valor màxim durant el dia ($900 \cdot 10^{-6} \text{ ng/cm}^2\text{s}$) i el valor mínims durant la nit ($50 \cdot 10^{-6} \text{ ng/cm}^2\text{s}$) de més d'un ordre de magnitud. Els fluxos simulats descriuen, de la mateixa manera que els mesurats, una evolució diària semblant amb valors màxims aproximadament un 30% superiors. Aquesta pronunciada

oscil·lació en el valor del flux de volatilització a la superfície s'observa també en el valor de la temperatura del sòl amb valors màxims de més de 40°C i mínims de menys de 10°C. L'elevada oscil·lació tèrmica modifica l'evolució diària dels fluxos difusius en fase gas amb màxims localitzats durant les primeres hores de la tarda. En augmentar la temperatura, augmenta la pressió de vapor del compost i s'incrementa la concentració en fase gas i el flux de volatilització. En el cas del dieldrín, i en tractar-se d'un compost orgànic poc soluble en aigua i amb una elevada tendència a particionar-se en la part orgànica de la fase sòlida, el transport es realitza majoritàriament en fase gas i a causa de mecanismes difusius. Tot i que els fluxos mesurats i simulats són de magnitud comparable i ambdós segueixen una evolució semblant, la manca de dades concretes respecte als perfils per a la temperatura i el contingut volumètric en aigua no permeten una comparació quantitativa plenament satisfactòria. Tot i això, els resultats evidencien la capacitat del model per descriure qualitativament bé la dinàmica del transport d'un compost volàtil en condicions ambientals naturals caracteritzades per fortes oscil·lacions tèrmiques.

Experiment amb el toluè - Jin (1994)

El darrer treball que analitzarem és un estudi experimental realitzat en el laboratori sobre el transport i la biodegradació del toluè en el sòl [Jin *et al.*, 1994]. S'ha escollit aquest treball per dues raons: en primer lloc, perquè els autors proporcionen informació suficient respecte a les condicions experimentals, tipus de terra, temperatura i contingut volumètric en aigua, sota les quals es va realitzar l'experiment; en segon lloc, perquè, en tractar-se d'un compost d'elevada volatilitat com el toluè i en unes condicions experimentals caracteritzades per l'absència de variacions del contingut volumètric en aigua, el transport es realitza majoritàriament en fase gas i per mecanismes difusius. Aquesta simplificació permetrà comparar de manera quantitativa els resultats de la nostra simulació amb els resultats experimentals.

En el treball de Jin, els autors estudiaren el transport i la biodegradació d'una quantitat fixada de toluè uniformement repartida dins la matriu porosa mitjançant una sèrie d'experiments realitzats en columnes de laboratori plenes de terra. Utilitzant una cambra de volatilització que permet mantenir una concentració constant de toluè en fase gas a l'extrem inferior de la columna de 25 cm de diàmetre, els autors mesuren l'evolució del flux de volatilització a l'extrem superior de la columna en diferents condicions. Les característiques de l'equip experimental asseguren que en tot moment el transport del toluè es realitza en fase gas i que l'únic mecanisme de transport present és el difusiu.

El primer dels sis experiments realitzats pels autors fou executat en condicions de sòl estèril i va servir per mesurar el coeficient de difusió efectiu del toluè. En el nostre cas la simulació i comparació d'aquest primer experiment ens servirà per validar el model de transport. Tal i com s'especifica en el treball, el valor de la temperatura i del contingut volumètric en aigua es manté en tot moment i en tota la columna constant i igual a 293 K i 0.14, respectivament, amb una concentració inicial de toluè en fase gas igual a $140 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$. La profunditat simulada, igual a la longitud de la columna de sòl, és de 20 cm. Per tal de poder validar el codi, s'ha hagut de modificar la condició de contorn de l'equació de conservació de la massa pel contaminant a l'extrem inferior del sistema. En aquest cas s'ha fixat un valor constant de concentració per al toluè en fase gas igual a $140 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$. Els valors dels diferents paràmetres de transport i partició del toluè es mostren a la taula 4.1.

La figura 4.4 permet comparar l'evolució temporal del flux de toluè mesurat a l'extrem superior de la columna juntament amb els valors procedents de la simulació. En ambdós casos s'observa un comportament similar caracteritzat per un sobtat descens inicial del flux de volatilització del toluè. Les diferències que s'observen en ambdós resultats són atribuïbles a discrepàncies en el valor del coeficient de difusió efectiu del toluè i més concretament en el model emprat per calcular la tortuositat. Tot

i això, tant la magnitud com l'evolució del flux permeten concloure en una validació positiva del model.

4.3.2 DESCRIPCIÓ D'ESCENARIS I ELECCIÓ DE PRODUCTES QUÍMICS

Un cop comprovada la capacitat del model desenvolupat per reproduir resultats experimentals obtinguts en situacions diverses, ara es procedirà a una anàlisi detallada dels mecanismes i processos que governen el transport d'un compost orgànic prop de la superfície d'un sòl ras en condicions naturals de temperatura i humitat.

Per tal d'aconseguir aquest objectiu es realitzaran diverses simulacions en dos escenaris de sòl diferents, un d'humit i un de sec, i tres compostos orgànics de diferents volatilitat: etanol, 1,3-diclorbenzè i lindà. Es realitzaran un total de 12 simulacions: una per a cada compost i escenari, considerant condicions isotèrmiques i no isotèrmiques.

En cada cas s'ha simulat un episodi de contaminació similar consistent en l'aplicació i posterior evolució d'una quantitat fixada de contaminant localitzat en els primers 10 centímetres del sòl. En tots els casos la concentració inicial és l'apropiada per tal que no aparegui una fase pròpia del compost. El període simulat ha estat igual a cinc dies. Les simulacions realitzades en condicions no isotèrmiques contempen un escandall de fluxos energètics a la superfície amb variacions horàries per al terme de radiació solar incident mentre que en condicions isotèrmiques se suposa un valor constant de temperatura igual a 22°C.

En condicions no isotèrmiques, l'evolució en el temps i en la profunditat del contingut volumètric en aigua i de la temperatura en els escenaris de sòl humit i sec es correspon amb els valors prèviament calculats en la simulació de l'experiment de Jackson, experiment de 10 dies de duració (veure capítol 3). En aquest cas l'escenari de sòl humit coincideix amb els primers cinc dies (de les 0 h del dia 7 de març fins a les 24 h del dia 11 de març) i l'escenari de sòl sec coincideix amb els 5 dies següents

(de les 0 h del dia 12 de març fins a les 24 h del dia 16 de març). En condicions isotèrmiques l'evolució de contingut volumètric en aigua s'ha obtingut assumint una temperatura del sòl constant i igual a 22°C. De la mateixa manera que en el cas no isotèrmic, l'escenari de sòl humit es correspon amb els primers cinc dies mentre que l'escenari de sòl sec es correspon amb els cinc dies següents.

S'ha decidit utilitzar les dades corresponents a la simulació de l'experiment de Jackson ja que constitueixen un clar exemple de condicions ambientals naturals caracteritzades per variacions diàries simultànies de la temperatura i el contingut volumètric en aigua del sòl.

La principal diferència entre els escenaris de sòl es localitza prop de la superfície. En el cas de l'escenari de sòl humit el perfil inicial de contingut volumètric en aigua es manté aproximadament constant i igual a 0.25 (valor que es correspon amb una saturació del 65%). Aquest valor de saturació elevat permet proveir la demanda evaporativa a la superfície, i afavorir a la vegada la importància i la contribució dels fluxos convectius en fase líquida al transport des de l'interior del sòl cap a l'atmosfera. L'escenari de sòl sec es caracteritza per la presència d'elevats gradients de contingut volumètric en aigua amb variacions de més d'un 50% en menys de 10 cm. En aquest escenari el flux evaporatiu a la superfície és en tot moment baix i descriu una oscil·lació diària menys pronunciada. L'assecamment de la zona propera a la superfície del sòl implicarà una reducció del flux convectiu en fase líquida i un augment del flux de vapor d'aigua.

Tot i que en ambdós escenaris la quantitat d'aigua present en el sòl és similar, el diferent grau de saturació aquosa prop de la superfície implica la presència d'importants gradients de pressió capil·lar i temperatura que sí que afectarà els diferents fluxos convectius d'aigua i compost químic en fase líquida.

Els compostos orgànics escollits han estat: l'etanol, l'1,3-diclorbenzè i el lindà.

S'ha escollit l'etanol com a exemple de compost orgànic moderadament volàtil, molt soluble en aigua i amb escassa tendència a particionar-se en la fase sòlida. El lindà representa, en canvi, l'exemple de pesticida poc volàtil, hidrofòbic i amb una elevada tendència a particionar-se en la fase sòlida. L'1,3-diclorbenzè és un compost aromàtic més volàtil usat també com a pesticida i amb una elevada tendència a particionar-se en la fase sòlida. El valor de la constant de Henry per als tres compostos mostra una variació de tres ordres de magnitud. Les dades fisicoquímiques per aquests tres compostos es presenten a la taula 4.1. La figura 4.5 mostra la distribució d'aquests tres compostos en les diferents fases que componen el sòl assumint l'existència d'equilibri químic, una porositat del sòl igual a 0.388, un valor de contingut volumètric en aigua igual 0.15 i una temperatura igual a 20°C.

4.3.3 TRANSPORT EN CONDICIONS ISOTÈRMiques

Es presenten, en primer lloc, els resultats obtinguts en condicions isotèrmiques. Per tal d'interpretar la influència d'aquesta dinàmica en l'evolució del compost orgànic es mostra l'evolució dels diferents fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas prop de la superfície del sòl. Posteriorment es mostrarà per a cada compost i escenari de sòl l'evolució del flux de volatilització a la superfície. Es mostraran també diferents perfils dels fluxos en fase líquida i en fase gas per a cadascun dels compostos i escenaris de sòl. En darrer lloc, es presentarà a tall d'exemple el perfil dels diferents fluxos convectius, difusius i dispersius de l'etanol.

Fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas en els escenaris de sòl humit i sec

La figura 4.6 mostra l'evolució del flux evaporatiu d'aigua a la superfície juntament amb els fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas. El període mostrat, 10 dies, comprèn l'interval corresponent a l'escenari de sòl humit, els primers cinc dies, i a l'escenari de sòl sec, els següents cinc dies. La figura permet apreciar com el flux

evaporatiu a la superfície descriu una evolució caracteritzada per un període inicial de valor constant, fins al dia 3, seguit d'un període en què el flux disminueix progressivament. La gràfica mostra com durant els primers tres dies, l'aportació d'aigua necessària per satisfer la demanda evaporativa a la superfície es realitza majoritàriament en fase líquida. Posteriorment, a partir del dia tres, s'observa un progressiu relleu en la importància de les diferents fases que participen en el transport de l'aigua a la superfície; alhora que disminueix el flux en fase líquida i augmenta el flux en fase gas. A mesura que la superfície del sòl s'asseca, disminueix la conductivitat hidràulica, la qual cosa dificulta cada vegada més el flux d'aigua en fase líquida. De manera semblant augmenta la pressió capil·lar del sòl fins al punt que s'arriba a modificar la concentració de l'aigua en fase gas per efectes de capil·laritat. Aquesta modificació genera prop de la superfície del sòl gradients d'humitat responsables de l'aparició dels fluxos difusius d'aigua en fase gas. El resultat global d'aquests dos efectes és la disminució del flux convectiu en fase líquida i l'augment del flux difusiu en fase gas.

Fluxos de volatilització a la superfície del sòl

Les figures 4.7-4.9 mostren l'evolució temporal del flux de volatilització a la superfície de l'etanol, l'1,3-diclorbenzè i el lindà en condicions isotèrmiques i en dos escenaris de sòl escollits, l'humit i el sec. Expressem aquest flux de volatilització com la relació entre el flux màssic a la superfície ($\text{kg/m}^2\text{s}$) i la concentració inicial del compost en la matriu porosa C_{mp}^0 (kg/m^3).

En el cas dels dos compostos més volàtils, etanol i 1,3-diclorbenzè, el flux de volatilització descriu una progressiva reducció temporal amb una acusada disminució inicial de més d'un ordre de magnitud durant les primeres 12 h. Aquest comportament no s'observa, en canvi, en el cas del lindà, compost menys volàtil, amb elevada disposició a particionar-se en la fase sòlida i escassa tendència a volatilitzar-se.

L'acusada reducció inicial del flux de volatilització de l'etanol i especialment de l'1,3-diclorbenzè és conseqüència de la sobtada reducció de la concentració d'aquests compostos prop de la superfície durant les primeres hores i la ineficàcia dels mecanismes de transport disponibles per subministrar el producte químic dins la matriu porosa.

Els resultats per a l'etanol, figura 4.7, mostren com el flux de volatilització en l'escenari de sòl humit és superior al flux en l'escenari de sòl sec, excepte en les primeres hores. Aquesta diferència es tradueix al final del període simulat, 5 dies, en una discrepància d'un 5% en el valor de la massa d'etanol volatilitzada a favor de l'escenari de sòl humit. En l'escenari de sòl humit, es volatilitza un 80% del l'etanol inicialment present mentre que en el cas de l'escenari sec la massa volatilitzada representa un 75%. Els resultats il·lustren la contribució del flux convectiu en fase líquida en el transport i la volatilització d'un compost amb una elevada solubilitat en aigua com és el cas de l'etanol.

Els resultats per a l'1,3-diclorbenzè, figura 4.8, contrasten amb els resultats obtinguts per a l'etanol. Pel que fa a aquest compost, el flux de volatilització en l'escenari de sòl sec es manté superior al flux en l'escenari de sòl humit durant el primer dia i mig de la simulació. Aquesta diferència en el període inicial, període en el qual els fluxos són més elevats, es tradueix al final de la simulació en una discrepància d'aproximadament un 8% en el total de compost volatilitzat a favor de l'escenari de sòl sec; un 52% en condicions de sòl humit, i un 60% en condicions de sòl sec. Aquest resultat evidencien la importància del flux difusiu en fase gas en el transport i la volatilització de compostos volàtils i poc solubles en aigua, com és el cas de l'1,3-diclorbenzè.

El flux de volatilització del lindà, figura 4.9, no presenta diferències significatives depenent de l'escenari de sòl triat. Cal remarcar que el flux d'aquest

compost és un parell d'ordres de magnitud inferior respecte al valor observat en els altres compostos, especialment durant les primeres hores. L'elevada tendència d'aquest compost a particionar-se en la fase sòlida juntament amb el petit valor de la constant de Henry, expliquen l'escassa propensió d'aquest compost a estar present en la fase gas i a volatilitzar-se. Això s'evidencia al final de la simulació, quan s'observa com només el 10% del compost inicialment present en el sòl s'ha volatilitzat en el cas de l'escenari de sòl humit, enfront del 8% en el cas de l'escenari de sòl sec. Aquests resultats posen de manifest la importància dels fluxos convectius en fase líquida en el transport de compostos poc volàtils.

Transport del contaminant prop de la superfície del sòl

Per tal d'aprofundir en l'estudi de la importància dels diversos mecanismes de transport que participen en el moviment dels compostos dins la zona no saturada del sòl en condicions isotèrmiques, es presentaran els perfils dels fluxos en fase gas i fase líquida.

Les figures 4.10-4.12 mostren per a cada compost i escenaris de sòl diferents perfils dels fluxos en fase líquida i en fase gas. Els perfils mostrats es corresponen amb les 12 h del migdia del dia 2 en el cas humit, i amb les 12 h del migdia del dia 7 en el cas sec. En tots els casos el temps transcorregut des de l'inici de la simulació és igual a 60 hores.

Els resultats per a l'etanol, figura 4.10, confirmen la importància dels fluxos en fase líquida en el transport d'un compost d'elevada solubilitat en aigua. La preeminència del flux màssic en fase líquida, suma dels fluxos convectius, difusius i dispersius, respecte al flux en fase gas, s'observa tant en l'escenari de sòl humit com en el sec. És interessant fer notar com el flux en fase líquida a la superfície és, en l'escenari de sòl humit, un 25% superior al flux en l'escenari de sòl sec. Aquest flux més gran en l'escenari de sòl humit es correspon amb una demanda evaporativa a la

superfície superior, cosa que evidencia l'acoblament entre el transport de l'aigua i el compost. A diferència del flux en fase líquida, les diferències que s'observen en els fluxos en fase gas depenent de l'escenari de sòl són mínimes i és en el cas de l'escenari sec lleugerament superior prop de la superfície.

La figura 4.11 mostra els perfils dels fluxos en fase líquida i gas per a l'1,3-diclorbenzè. Els resultats mostren com per a aquest compost la fase gasosa és la fase dominant, tot i que la fase líquida participa també en menor mesura en el transport prop de la superfície. La combinació d'una elevada constant de Henry i una baixa solubilitat en aigua afavoreix el transport d'aquest compost en fase gas. Les diferències que s'observen depenent de l'escenari de sòl es localitzen prop de la superfície del sòl i pel flux en fase líquida, i el valor en l'escenari de sòl humit, figura 4.11.a, és superior al valor en l'escenari de sòl sec, figura 4.11.b. El predomini del transport en fase gas respecte al transport en fase líquida en el cas de l'1,3-diclorbenzè, permet explicar per què durant les primeres hores de la simulació, en un moment en què el contingut d'aigua líquida prop de la superfície és màxima, el flux de volatilització en l'escenari sec és superior al flux en l'escenari humit. És lògic pensar que en condicions en les quals es produeix una menor ocupació del porus per part de la fase líquida, com és el cas de l'escenari de sòl sec, l'àrea de pas dels fluxos en fase gas és major i s'afavoreix, d'aquesta manera, el transport en fase gas.

La figura 4.12 mostra els perfils dels fluxos màssics en fase líquida i en fase gas del lindà en condicions isotèrmiques i en els escenaris de sòl humit i sec, figura 4.12.a i 4.12.b, respectivament. A les figures es pot apreciar com en els dos escenaris de sòl el transport es realitza majoritàriament en fase líquida i el flux en fase gas és pràcticament negligible. El perfil del flux en fase líquida mostra un parell de pics pronunciats localitzats en les zones on el gradient de concentració del compost és màxim, prop de la superfície i en el límit inferior, entre la zona contaminada i la no contaminada a 0.1 m de fondària. Les diferències entre l'escenari de sòl humit i sec

només s'aprecien en el cas del flux en fase líquida a dalt a la superfície i en el límit inferior. En el cas de l'escenari humit el flux en fase líquida és un 35% superior al flux en l'escenari sec. Tot i aquest considerable augment, cal tenir en compte que els fluxos en fase líquida en el cas d'aquest compost són aproximadament un ordre de magnitud inferior als fluxos de l'etanol i de l'1,3-diclorbenzè. Aquest valors baixos dels fluxos evidencien l'escassa tendència del lindà a volatilitzar-se o, el que és el mateix, l'elevada tendència del lindà a romandre en la matriu porosa del sòl (conseqüència de l'elevat valor del K_{oc} per a aquest compost i el petit valor de la constant de Henry).

Aquests resultats corresponen a una situació força habitual: el mecanisme de transport en fase gas és el difusiu mentre que el mecanisme majoritari en fase líquida és el dispersiu. A tall d'exemple, la figura 4.13 mostra els perfils dels fluxos pels diferents mecanismes de l'etanol i l'escenari de sòl humit amb les mateixes condicions establertes en el cas de la figura 4.10.

4.3.4 TRANSPORT EN CONDICIONS NO ISOTÈRMiques

Es presentaran, tot seguit, els resultats de les simulacions considerant condicions no isotèrmiques resultat de les simulacions efectuades amb el model presentat en el capítol 3. De la mateixa manera que en la secció precedent, es mostrarà l'evolució del flux de volatilització de cada compost en condicions de sòl humit i sec. Es mostraran perfils dels diferents fluxos màssics en fase líquida i en fase gas. L'anàlisi d'aquests perfils permetrà dilucidar la importància dels diferents mecanismes de transport en condicions no isotèrmiques. Finalment es mostrarà com la dependència del coeficient d'adsorció amb la temperatura i la humitat relativa afecta, en condicions naturals, el transport i la volatilització de l'etanol i de l'1,3-diclorbenzè.

Evolució de la temperatura del sòl

Tal i com s'ha evidenciat en el capítol 3, en condicions ambientals naturals

L'oscil·lació diària de la temperatura del sòl pot afectar de manera significativa el transport de l'aigua prop de la superfície, especialment en condicions climàtiques àrides o semiàrides. Aquesta oscil·lació també afecta el transport del contaminant, bé sigui a través de la pròpia dinàmica de l'aigua o bé a través de la dependència amb la temperatura dels diferents paràmetres que caracteritzen el transport i l'equilibri del contaminant dins el sòl: coeficients de partició entre les diferents fases i coeficients de difusió i dispersió.

La figura 4.14 mostra l'evolució de la temperatura a la superfície del sòl durant els 10 dies que comprenen els escenaris de sòl humit i sec. El tipus de sòl i les condicions de la simulació corresponen a les de l'experiment de Jackson i estan descrites en el capítol 3. Tal i com a la figura es pot apreciar, l'amplitud de l'oscil·lació diària de la temperatura augmenta els primers dies i s'estabilitza posteriorment amb valors màxim i mínim de temperatura de la superfície del sòl de 40°C i 5°C, respectivament. Aquesta fluctuació diària contrasta amb el valor constant de 22°C utilitzat en les simulacions en el cas isotèrmic. L'existència d'aquestes pronunciades oscil·lacions de temperatura implica a la vegada la presència d'elevats gradients de temperatura prop de la superfície durant les hores de màxima insolació solar. La dependència amb la temperatura de paràmetres com la constant de Henry, el coeficient de partició entre la fase líquida i sòlida, K_{oc} , o el coeficient d'adsorció K , fan que la presència d'aquests gradients modifiqui el perfil de concentració i fluxos del contaminant en les diferents fases.

Fluxos de volatilització a la superfície del sòl

En condicions no isotèrmiques els fluxos de volatilització dels diferents compostos mostren diferències significatives respecte als fluxos obtinguts en condicions isotèrmiques, i la diferència més notable és la presència d'oscil·lacions horàries.

Per a l'etanol l'evolució del flux de volatilització en els escenaris de sòl sec i humit es mostra a la figura 4.15. Tal i com la figura permet apreciar, el flux de volatilització descriu en ambdós escenaris una oscil·lació diària amb un valor màxim localitzat aproximadament durant les hores del migdia. Aquest increment del flux de volatilització coincideix amb la presència d'elevats gradients de temperatura durant les hores de màxima insolació solar. En augmentar la temperatura, s'incrementa el valor de la constant de Henry, i s'incrementa, en conseqüència, la concentració del compost en fase gas així com el flux difusiu. De la mateixa manera que en condicions isotèrmiques el flux de volatilització tendeix a disminuir a mesura que la quantitat de compost en el sòl es redueix. La comparació dels resultats depenent de l'escenari de sòl permet observar com, durant els primers dies, el flux de volatilització en l'escenari humit es manté, excepte en les primeres hores, superior al flux en l'escenari sec; posteriorment, a partir del dia 2, aquesta tendència s'inverteix. Igualment s'observa com l'evolució del flux en el cas sec segueix un perfil sinusoïdal més suau de període 24 h sense variacions brusques, que són presents en el cas de l'escenari humit.

L'evolució del flux de volatilització de l'1,3-diclorobenzè en els dos escenaris de sòl es mostra a la figura 4.16. De la mateixa manera que en el cas de l'etanol, el flux de volatilització descriu una variació diària de tipus sinusoïdal amb valors màxims centrats en les hores de màxima insolació solar i valors mínims localitzats durant les primeres hores de la matinada. A diferència, però, de l'etanol, els fluxos de volatilització de l'1,3-diclorobenzè segueixen una evolució temporal més regular i les màximes diferències entre escenaris s'observen durant les primeres hores de la simulació, moment en el qual el flux corresponent a l'escenari de sòl sec és més gran. Posteriorment, i tot i que l'amplitud de les oscil·lacions dels fluxos en els dos escenaris de sòl són similars, el flux de volatilització corresponent a l'escenari de sòl humit és manté lleugerament superior al flux en l'escenari de sòl sec.

L'evolució dels fluxos de volatilització del lindà en condicions no isotèrmiques

i en els dos escenaris de sòl es pot veure a la figura 4.17. De manera similar als resultats obtinguts en el cas isotèrmic, el valor del flux de volatilització és aproximadament un ordre de magnitud inferior al flux de volatilització dels altres compostos. De la mateixa manera que en els casos anteriors, el flux de volatilització mostra una variació sinusoïdal de període 24 h amb valors mitjans decreixents. Tot i que els fluxos del lindà són menors que els fluxos dels altres dos compostos, l'amplitud relativa de les oscil·lacions és en el cas del lindà superior. La relació entre el flux màxim i mínim que s'observa al llarg del dia en el cas de l'escenari sec pot arribar a ser superior a un ordre de magnitud. Aquesta major amplitud de les variacions del flux en el cas de l'escenari de sòl sec està relacionada amb les majors oscil·lacions de la temperatura en el cas de l'escenari de sòl sec. En condicions de major sequedat, el menor contingut d'aigua disminueix el valor de la capacitat calorífica del sòl, i provoca un escalfament superior de la superfície durant les hores de màxima radiació, així com un refredament més gran durant les hores de mínima radiació. Aquestes majors oscil·lacions de temperatura en un escenari de sòl sec generen a la vegada unes majors oscil·lacions del flux de volatilització en la superfície, ja que els coeficients de partició entre la fase gas i la fase líquida tendeixen a augmentar amb la temperatura.

Per tal de quantificar l'efecte de considerar unes condicions ambientals naturals en el transport i la volatilització dels diferents compostos, es mostrarà per a cada cas l'evolució temporal de la massa restant en el sòl en els escenaris de sòl humit i sec en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques.

Els resultats per a l'etanol, figura 4.18, mostren com, tant en condicions isotèrmiques com no isotèrmiques, l'escenari de sòl humit afavoreix el transport i la volatilització del compost. En cada escenari de sòl, humit o sec, les diferències que s'observen depenen de si es consideren condicions isotèrmiques o no isotèrmiques varien al llarg del temps amb valors màxims que poden arribar fins a un 10% (les primeres 12 h en l'escenari de sòl humit). Els resultats mostren com la massa d'etanol

que resta al final del període de simulació és, al cap de 5 dies i en el cas de l'escenari de sòl sec, un 4% superior en condicions no isotèrmiques respecte a la mateixa simulació en condicions isotèrmiques. Aquests resultats indiquen com, pel que fa a aquest compost i en aquest escenari de sòl, l'ús de condicions isotèrmiques sobreestima el flux de volatilització. Aquesta diferència s'escurça fins a menys d'1% a favor de les condicions isotèrmiques en el cas de l'escenari de sòl humit. S'observa, per tant, com les diferències en funció de si es consideren condicions isotèrmiques o no isotèrmiques són superiors en aquelles casos que afavoreixen el transport difusius en fase gas. En condicions de sòl sec, l'amplitud tèrmica diària és més acusada que no pas en condicions de sòl humit. Aquesta major oscil·lació de la temperatura, amb gradients de més pronunciats prop de la superfície, implica una major oscil·lació del flux de volatilització en condicions no isotèrmiques i un error més gran respecte al flux calculat considerant condicions isotèrmiques.

La figura 4.19 mostra l'evolució de la massa de l'1,3-diclorbenzè restant en el sòl en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en els dos escenaris de sòl considerats. Els resultats mostren com en tots els casos l'escenari de sòl sec afavoreix la volatilització de l'1,3-diclororbenzè present en el sòl. Un 66% de massa volatilitzada en l'escenari de sòl sec enfront d'un 58% en l'escenari de sòl humit en condicions no isotèrmiques. Tal i com s'ha argumentat anteriorment, el transport de compostos com l'1,3-diclorbenzè, volàtils i d'escassa solubilitat en aigua, s'incrementa en condicions de sòl que afavoreixen el transport difusiu en fase gas. Els resultats de la figura 4.19 mostren igualment com en ambdós casos, humit i sec, la diferència en la massa volatilitzada depenent de si es consideren condicions isotèrmiques o no, és, al final del període simulat, un 6 % superior en el cas de condicions isotèrmiques. Aquest resultat contrasta amb el resultat observat en el cas de l'etanol; pel que fa a aquest compost, les diferències en funció de si es consideraven condicions isotèrmiques només s'observaven en l'escenari de sòl sec. Cal tenir en compte, però, que a diferència de

l'etanol, el transport de l'1,3-diclorbenzè es produeix majoritàriament en fase gas i, per tant, les variacions de la temperatura afectaran de manera més directa la concentració i el transport del compost en fase gas, tant en condicions de sòl sec com humit. En el cas d'aquest compost l'ús de condicions isotèrmiques tendeix, per tant, a minimitzar el flux de volatilització respecte al mateix càlcul en condicions no isotèrmiques.

La figura 4.20 mostra els resultats per al lindà. La figura evidencia com l'escenari de sòl humit afavoreix la volatilització del lindà tant en condicions isotèrmiques com no isotèrmiques. La figura mostra també com la massa volatilitzada al final de la simulació és menor en comparació amb els valors observats en els altres dos compostos. Aquest menor valor de massa volatilitzada es correspon amb el menor valor dels fluxos de volatilització. De la mateixa manera que en el cas de l'1,3-diclorbenzè, les diferències més grans en funció de si es consideren condicions isotèrmiques o no isotèrmiques s'observa en l'escenari de sòl sec. A diferència, però, de l'1,3-diclorbenzè l'ús de condicions isotèrmiques sobreestima la quantitat de compost volatilitzat. Aquest resultat per al lindà evidencien com la presència d'elevats gradients de temperatura prop de la superfície del sòl genera importants oscil·lacions en el flux de volatilització amb valors mitjans diaris inferiors als valors calculats considerant condicions isotèrmiques. L'ús de condicions isotèrmiques pot, per tant, generar discrepàncies de més d'un 50% en la quantitat de massa volatilitzada en el cas d'un compost poc volàtil i poc soluble en aigua, com és el lindà, en condicions de sòl sec al final d'un període de simulació de 5 dies.

Mecanismes de transport del contaminant prop de la superfície del sòl

En condicions isotèrmiques, els perfils dels diferents fluxos han evidenciat com, en funció del valor dels coeficients de partició, el transport dins el sòl es realitzava majoritàriament en fase líquida o en fase gas. L'objectiu d'aquesta secció és

mostrar la importància dels diferents mecanismes de transport en fase líquida i en fase gas en condicions naturals en un sòl ras.

Per tal d'examinar la contribució dels diferents mecanismes de transport al flux de volatilització del compost, es presentarà l'evolució temporal dels fluxos màssics en fase líquida i en fase gas localitzats prop de la superfície del sòl (figures 4.21, 4.24 i 4.27). Els resultats es mostraran per a cada compost i escenari de sòl. Aquesta informació es complementarà amb els perfils dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas per als diferents compostos en condicions no isotèrmiques (figures 4.22, 4.25 i 4.28). Es mostrarà igualment l'evolució temporal de la contribució dels diferents fluxos de les fases fluides al transport net del compost des del sòl cap a l'atmosfera (figures 4.23, 4.26, 4.29).

La figura 4.21 presenta l'evolució temporal dels fluxos d'etanol en fase líquida i en fase gas localitzats a la interfície entre la primera i segona cel·la de la xarxa a $z = 5 \cdot 10^{-4}$ m i que es prenen com a valors representatius de la contribució final de cada fase a la volatilització. Els resultats es mostren per a l'escenari de sòl humit (figura 4.21.a) i l'escenari de sòl sec (figura 4.21.b). Els resultats evidencien com la contribució de les diferents fases al flux total d'etanol varia en funció de l'hora del dia i de l'escenari de sòl escollit. Els resultats per a l'escenari de sòl humit (figura 4.21.a) mostren la important contribució de la fase líquida al flux total necessari per satisfer la demanda d'etanol que es volatilitza a la superfície. Aquesta contribució és especialment rellevant en les primeres hores de la simulació, hores en què el flux en fase gas és mínim. En canvi, els resultats per a l'escenari de sòl sec mostren la important contribució de la fase gas juntament amb la fase líquida al transport de l'etanol des del sòl cap a l'atmosfera. En ambdós escenaris els fluxos en fase líquida i en fase gas descriuen oscil·lacions diàries de característiques similars a les oscil·lacions observades pel flux de volatilització. És interessant fer notar com el valor màxim de l'oscil·lació diària es produeix abans en la fase líquida que no pas en la fase gasosa de

manera que, quan el flux en fase líquida comença a disminuir, augmenta el flux en fase gas. Es produeix, per tant, una idea de relleu en la contribució de les dues fases al transport de l'etanol prop de la superfície.

Per tal d'analitzar amb més detall el paper de les diferents fases en el transport de l'etanol dins el sòl ens serà d'utilitat disposar dels perfils de cadascun del mecanismes de transport (difusiu, dispersiu i convectiu) en les diferents fases (figura 4.22). Els resultats presentats corresponen a les 10 h del matí del primer dia en l'escenari de sòl sec. L'observació dels diferents perfils permet apreciar el predomini del flux dispersiu en fase líquida en el transport de l'etanol en tot el sòl excepte prop de la superfície. En aquesta estreta franja de pocs mil·límetres de longitud és interessant comprovar com, a mesura que el flux dispersiu en fase líquida disminueix, augmenta el flux difusiu i dispersiu en fase gas. Aquesta disminució del transport en fase líquida coincideix amb el període d'assecamment màxim de la superfície del sòl. La brusca reducció del contingut volumètric en aigua i de la conductivitat hidràulica prop de la superfície dificulta el transport en fase líquida, i es genera, per acumulació de l'etanol en fase líquida, un gradient de concentració en fase gasosa prop de la superfície. Aquest gradient de concentració genera a la vegada un flux difusiu i dispersiu d'etanol en fase gas. Aquest flux contribueix al manteniment de la demanda d'etanol que es volatiliza a la superfície del sòl a partir del moment en què el flux en fase líquida comença a disminuir.

Com que la volatilització és el resultat de tots els mecanismes que menen el compost cap a la superfície, caldrà analitzar amb més detall la contribució dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas al transport total de l'etanol, entenent com a transport total el transport comptabilitzat des d'una profunditat a partir de la qual l'etanol és susceptible de ser transportat cap a la superfície del sòl. En aquest treball es proposa avaluar la contribució de cada mecanisme (i) i cada fase (j) d'acord amb l'índex de contribució $\gamma_{i,j}$, definit segons:

$$\gamma_{i,j} = \frac{\int_{z_{inf}}^0 \mathbf{J}_{i,j} dz}{\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \left[\int_{z_{inf}}^0 \mathbf{J}_{i,j} dz \right]} \quad 4.22$$

on $\mathbf{J}_{i,j}$ és el flux màssic generat pel mecanisme i en la fase j i z_{inf} és la profunditat a partir de la qual el flux total de compost contribueix a la volatilització. En el tipus d'experiments numèrics trobats en aquesta treball (condició inicial d'una franja contaminada) part del producte químic es transporta cap a la superfície i part es transporta cap a l'interior del subsòl. El límit inferior z_{inf} , s'ha escollit com el punt on el flux és zero.

La figura 4.23 mostra l'evolució temporal de l'índex de la contribució en fase líquida i en fase gas en l'escenari de sòl sec per a l'etanol. També es mostra en la figura l'índex de contribució dels mecanismes dominants en cada fase. La contribució descriu en ambdues fases una oscil·lació diària centrada en les hores del migdia. Tal i com es pot veure, en el cas de l'etanol el transport es realitza majoritàriament en fase líquida, i el mecanisme dominant és el mecanisme dispersiu. En fase gas el mecanisme dominant és el difusiu. Les dades pel transport en fase gas mostren com, des d'una perspectiva global, la contribució de la fase gas varia amb el temps i pot arribar a valors màxims propers a un 10% durant les hores de màxima intensitat radiativa a la superfície.

L'evolució temporal dels fluxos màssics de l'1,3-diclorobenzè en fase líquida i en fase gas a la superfície, això és, localitzats entre la primera i segona cel·la de la xarxa ($z = 5 \cdot 10^{-4}$ m), es presenten a la figura 4.24. Els resultats es mostren en l'escenari de sòl humit i sec, figures 4.24.a i 4.24.b respectivament. En ambdós escenaris s'evidencia el predomini del flux en fase gas enfront del flux en fase líquida; aquest predomini és especialment important en el cas de l'escenari de sòl sec. El flux màssic en fase gas descriu marcades oscil·lacions diàries, especialment en l'escenari de sòl sec, amb valors màxims centrats al migdia. La importància del flux en fase líquida es

mínima excepte durant el primer dia en l'escenari de sòl humit. Els resultats presentats mostren com prop de la superfície del sòl el transport d'aquest compost es realitza majoritàriament en fase gas, amb oscil·lacions diàries semblants a les observades per al flux de volatilització.

Els perfils de fluxos de cadascun dels mecanismes de transport en fase líquida i fase gas de l'1,3-diclorbenzè es presenten a la figura 4.25. Els perfils corresponen a les 13 h del dia 1 en l'escenari de sòl humit. S'ha escollit aquest escenari i aquest instant de temps perquè coincideixen amb un moment en què l'aportació de la fase líquida al transport prop de la superfície és màxima. A diferència de l'etanol i coincidint amb els resultats obtinguts en condicions isotèrmiques, els perfils dels diferents mecanismes mostren el predomini del transport en fase gas, tot i que el flux en fase líquida participa també de forma significativa. El mecanisme dominant en fase gas és el difusiu i en menor mesura el dispersiu. En fase líquida, el mecanisme més important és el dispersiu.

L'índex de contribució de les diferents fases i mecanismes dominants al transport de l'1,3-diclorbenzè en l'escenari de sòl humit es mostra a la figura 4.26. S'ha considerat més interessant escollir l'escenari de sòl humit ja que en aquest els fluxos en fase líquida juguen un paper més actiu en el transport. La contribució en la fase líquida al transport global disminueix progressivament amb el temps amb valors màxims propers al 30% el primer dia i mínims propers al 5% el darrer dia. La contribució per la fase líquida descriu variacions diàries amb valors mínims localitzats al migdia, moment en què la superfície del sòl està més seca. En fase líquida el mecanisme dominant és el dispersiu. A diferència de la fase líquida, la contribució de la fase gas s'incrementa a mesura que el sòl s'asseca, passant de valors propers al 70% el primer dia a valors propers al 95% el dia 5. L'evolució diària dels dos mecanismes principals per al transport en fase gas, el difusiu i el dispersiu, descriu un comportament complementari: quan disminueix el flux difusiu, flux majoritari durant

gran part del dia, augmenta el flux dispersiu, de tal manera que la contribució total de la fase gas descriu una evolució diària caracteritzada per un màxim localitzat durant les primeres hores de la tarda.

Podem concloure assenyalant que, tal i com els resultats obtinguts en condicions isotèrmiques ja apuntaven, en el cas d'un compost relativament volàtil i amb una baixa solubilitat en aigua com és el cas de l'1,3-diclorbenzè, el mecanisme de transport majoritari és el difusiu en fase gas. Els resultats obtinguts en condicions no isotèrmiques han mostrat igualment la importància del transport dispersiu en fase gas i en fase líquida. S'ha pogut comprovar com només l'ús d'un model que consideri condicions no isotèrmiques permet apreciar la complexa relació existent entre els diferents mecanismes de transport en cada fase.

En el cas del lindà l'evolució dels fluxos en fase líquida i en fase gas a la superfície en els escenaris de sòl humit i sec, en condicions no isotèrmiques, es mostra a les figures 4.27.a i 4.27.b, respectivament. Els resultats obtinguts per a aquest compost presenten diferències significatives depenent de l'escenari de sòl. En condicions de sòl humit els fluxos en fase líquida són en tot moment superiors als fluxos en fase gas i descriuen oscil·lacions diàries caracteritzades per increments localitzats en diferents hores del dia. Aquestes oscil·lacions del flux en fase líquida responen a variacions de la pròpia dinàmica de l'aigua, amb increments quan augmenta la demanda evaporativa a la superfície o es produeix un reompliment durant la nit i disminucions quan s'asseca la superfície del sòl. Els fluxos en fase gas mostren, en canvi, un comportament més regular, amb un màxim diari centrat en les primeres hores de la tarda. En condicions de sòl sec els fluxos en fase líquida i en fase gas són de magnituds comparables i segueixen un comportament similar caracteritzat per oscil·lacions diàries més regulars. De la mateixa manera que en el cas de l'etanol, l'oscil·lació diària del flux de volatilització del lindà presenta un valor màxim que es produeix abans en fase líquida que no pas en fase gas. Es produeix, per tant, una

espècie de relleu en la contribució de les dues fases al transport del lindà prop de la superfície. Aquests resultats contrasten amb els resultats obtinguts prèviament en condicions isotèrmiques. En aquelles condicions s'observava com el transport del lindà es realitzava majoritàriament en fase líquida i com el flux en fase gas era pràcticament negligible.

Els perfils dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas es mostren a la figura 4.28. Els resultats corresponen a les 10 h del primer dia de simulació en l'escenari de sòl sec. Tal i com s'ha comentat anteriorment, el lindà és un compost que es particiona majoritàriament en la fase orgànica sòlida i la seva concentració en fase líquida i gas és molt baixa. Els fluxos del lindà seran, per tant, inferiors als fluxos observats en els altres compostos i es localitzaran allí on el gradient de concentració és màxim: prop de la superfície i prop d'on es localitza el front de concentració del compost. De la mateixa manera que en el cas de l'etanol, els fluxos dispersiu i difusiu en fase gas només presenten valors significatius prop de la superfície del sòl. Tot i que la presència d'aquests fluxos es limita a una estreta franja prop de la superfície del sòl, cal tenir en compte que els fluxos en fase líquida es concentren també prop de la superfície. S'espera, per tant, que la contribució del transport en fase gas al transport global tingui una importància major que no pas en el cas d'altres compostos com l'etanol.

La figura 4.29 mostra l'evolució de la contribució de la fase líquida i de la fase gas al transport del lindà en l'escenari de sòl humit. Els resultats del primer dia mostren el clar predomini de la fase líquida per sobre la fase gas. Els resultats dels dies posteriors mostren, en canvi, marcades oscil·lacions diàries per a la fase líquida i la fase gas, amb valors puntuals per a la fase gas superiors al 20%. Aquestes oscil·lacions evidencien l'activa participació de la fase gas en el transport del compost. Tal i com ja s'observava en l'evolució dels fluxos prop de la superfície, l'assecamment progressiu del sòl limita la importància del transport en fase líquida a l'hora que augmenta el valor

del transport en fase gas. S'observa, per tant, un clar relleu en els mecanismes de transport en condicions no isotèrmiques. En fase líquida el mecanisme de transport dominant és el dispersiu, mentre que en fase gas els mecanismes dominants són el dispersiu i el difusiu.

Adsorció sobre la fase sòlida: efectes en el transport de compostos orgànics en condicions no isotèrmiques

Els resultats obtinguts en condicions no isotèrmiques han evidenciat la importància de les variacions de temperatura en els processos de partició entre les diferents fases que componen en sòl. Aquests processos determinen en gran mesura el paper de les diferents fases en el transport i la volatilització del compost present dins la matriu porosa. Els processos de partició entre la fase líquida i la fase sòlida s'expliquen habitualment atribuint-los a l'adsorció per la matèria orgànica. L'adsorció sobre les superfícies minerals no acostuma a ésser considerada, encara que pot ser important depenent de les condicions del sòl i de les propietats del compost. De la mateixa manera que la constant de Henry o el coeficient de sorció entre la fase líquida i la fase sòlida, el coeficient d'adsorció varia també amb la temperatura i la humitat relativa (veure equació 4.15). Tal i com s'apuntava en l'introducció del capítol, treballs experimentals amb diferents compostos han evidenciat la sensibilitat del flux de volatilització als canvis en el coeficient d'adsorció generats per variacions de la humitat relativa de la fase gas [Thoma *et al.*, 1999]. L'objectiu d'aquest apartat serà quantificar l'efecte que les variacions del coeficient d'adsorció generades per oscil·lacions simultànies de la temperatura i la humitat relativa tenen en el transport i la volatilització de l'etanol i l'1,3-diclorbenzè presents en el sòl.

Es presenta, en primer lloc, l'evolució del coeficient de partició entre la fase sòlida i la fase líquida H_{SL} , per l'etanol i l'1,3-diclorbenzè a la superfície del sòl. Aquests resultats corresponen a l'escenari de sòl humit ja que en aquestes condicions

s'observen importants oscil·lacions de la humitat relativa. Per tal de distingir la influència de l'adsorció en la sorció del compost en la fase sòlida, el coeficient de partició H_{SL} es calcularà de diferent manera segons si considerem només absorció sobre la matèria orgànica, només adsorció sobre la superfície sòlida inorgànica o ambdós efectes combinats. L'absorció sobre la matèria orgànica es calcula usant l'equació 4.9. L'adsorció sobre la superfície sòlida es calcularà a partir de la forma adimensional del coeficient K :

$$H_{SL} = K \cdot a_{sòl} \cdot \rho_s \cdot H_{GL} \quad 4.23$$

i en cas de considerar absorció i adsorció, es consideraran que els efectes són additius. A l'equació 4.23 el terme $a_{sòl}$, fa referència a la superfície específica del sòl (m^2/g). En el nostre cas s'ha escollit un valor de $a_{sòl}$ igual a 8.18, valor que es troba comprès dins el rang de valors característics pel tipus de sòl emprat en la simulació. Els resultats per l'etanol, figura 4.30, mostren diferències significatives, de més d'un ordre de magnitud, en el valor del coeficient de partició H_{SL} en funció del tipus de sorció que es consideri. La contribució de l'adsorció al coeficient de partició H_{SL} és veu afavorida per la poca tendència de l'etanol en fase líquida a absorbir-se en la part orgànica de la fase sòlida, amb un $K_{oc} = 0.2$ (cm^3/g carboni). Per un mateix valor de K , l'efecte de l'adsorció serà més rellevant en aquells compostos amb un baix valor de K_{oc} i una constant de Henry elevada. La dependència amb la temperatura de K i K_{oc} es posa de manifest en les marcades oscil·lacions diàries que presenta el coeficient de partició H_{SL} amb valors màxims centrats en les hores de temperatura més elevada.

L'evolució del coeficient de partició H_{SL} a la superfície en el cas de l'1,3-diclorbenzè, figura 4.31, mostra, de la mateixa manera que en el cas de l'etanol, diferències significatives depenent de si es considera o no l'adsorció en la fase sòlida tant en adsorció com en absorció. A diferència de l'etanol la major tendència d'aquest compost a particionar-se en la fase sòlida tant en adsorció com en absorció fa que els

valors del coeficient de partició siguin més elevats. Els resultats mostren com l'amplitud de l'oscil·lació diària del coeficient de partició quan es considera adsorció augmenta a mesura que la superfície del sòl s'asseca més. És interessant comprovar com en l'1,3-diclorobenzè, i al contrari del que passava en el cas de l'etanol, l'augment de la temperatura fa disminuir el valor del coeficient de partició quan no es considera adsorció. En aquest cas l'entalpia de solució del compost mostra un comportament exotèrmic, el qual no afavoreix, des d'un punt de vista termodinàmic, l'absorció del compost quan augmenta la temperatura. Per contra, quan es considera el mecanisme d'adsorció, es pot veure com el coeficient de partició descriu a partir del dia 1 un sobtat i pronunciat augment coincident amb les hores en què es produeix la brusca reducció del contingut volumètric en aigua. L'augment de la capacitat adsorptiva del sòl, conseqüència de la reducció del nombre de molècules d'aigua adsorbides, es tradueix en un sobtat increment del coeficient de partició cap al migdia del segon dia de simulació.

Des d'un punt de vista global, l'efecte de considerar l'adsorció en fase sòlida no sembla que modifiqui substancialment la quantitat d'etanol que es volatilitza, tal com mostra la figura 4.32, on es representa l'evolució temporal de la massa d'etanol que resta en el sòl. Les diferències en el valor de la massa que resta en el sòl al final del període de simulació és petita, de l'ordre d'un 3% aproximadament. Aquests resultats indiquen com en el cas de compostos com l'etanol, compostos pels quals el transport dins el sòl es realitza majoritàriament en fase líquida i que tenen poca tendència a particionar-se en la fase sòlida, els efectes de considerar o no adsorció no modifiquen significativament el transport i la volatilització del compost en condicions ambientals naturals.

De manera anàloga a l'etanol, la figura 4.33 mostra l'evolució de la massa restant en el sòl en el cas de l'1,3-diclorobenzè. A diferència de l'etanol, en el cas de l'1,3-diclorobenzè la diferència en el valor de la massa volatilitzada al final del període

de simulació en funció de si es considera o no adsorció pot arribar a valors de fins a un 12%. Aquests resultats evidencien la importància de l'adsorció en el transport i la volatilitat de compostos com l'1,3-diclorbenzè; compostos d'escassa solubilitat en aigua i elevat valor de la constant de Henry pels quals el transport dins el sòl es produeix majoritàriament en fase gas. En el cas de l'1,3-diclorbenzè s'observa que la consideració de l'equilibri entre les fases fluides i la superfície inorgànica pot influir significativament el transport i la volatilització del compost que es troba en el sòl.

4.4 CONCLUSIONS

S'ha desenvolupat un codi numèric per al transport no isotèrmic d'un compost orgànic present en la zona no saturada del sòl. Com a dades a proporcionar a aquest codi hi ha la descripció del moviment de les fases fluïdes i l'evolució dels perfils de temperatura. El codi s'ha comparat i validat amb resultats experimentals procedents de treballs de camp i laboratori.

S'han simulat el transport i la volatilització de tres compostos amb propietats físiques diferents i en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques. Els resultats obtinguts en condicions isotèrmiques han evidenciat l'acoblament de la dinàmica de part líquida amb el transport del compost orgànic. S'han emprat dos escenaris de condicions del sòl: un humit i un sec. Aquesta diferenciació ha permès estudiar la influència dels fluxos d'aigua en fase gas i en fase líquida en el transport del compost. Els resultats obtinguts mostren com aquesta influència és més o menys important en funció de la tendència del compost a particionar-se en les diferents fases que componen el sòl. En el cas de l'etanol, compost molt soluble en aigua, el transport es realitza majoritàriament en fase líquida i el flux dispersiu en aquesta fase és el més important. En el cas de l'1,3-diclorbenzè, compost més volàtil, el transport es realitza majoritàriament en fase gas i el flux difusiu és el prioritari. Els resultats en el cas del lindà, compost que es particiona majoritàriament en la fase sòlida, mostren també la

importància del flux dispersiu en fase líquida.

Els resultats obtinguts en condicions no isotèrmiques han evidenciat la complexa relació entre el transport de l'aigua i l'energia i el compost orgànic. La presència d'importants gradients de temperatura i contingut volumètric en el sòl genera marcades oscil·lacions diàries del flux de volatilització de més d'un ordre de magnitud. La descripció detallada dels diferents fluxos prop de la superfície del sòl ha evidenciat la contribució alternativa de la fase líquida i la fase gas al transport del compost dins el sòl. Els resultats mostren com aquesta contribució varia al llarg del dia amb valors màxims en ambdues fases localitzats en instants diferents.

Finalment, s'han inclòs en el model els efectes de l'adsorció sobre la superfície sòlida inorgànica, considerant amb detall la seva dependència amb la temperatura i la humitat relativa. La inclusió d'aquest procés genera diferències significatives en el transport i en la volatilització de compostos orgànics volàtils, com s'ha evidenciat en el cas de l'1,3-diclorbenzè.

BIBLIOGRAFIA

Baehr, A. L. i M. Y. Corapcioglu, A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products, 2. Numerical Solution. *Water Resour. Res.*, 23(1), 201-213, 1987.

Baker, J. M., W. C. Koskinen i R. H. Dowdy, Volatilization of EPTC: Simulation and measurement, *J. Environ. Qual.*, 25, 169-177, 1996.

Bissonette, E. M., J. J. Westrick, and J. M. Morand, Determination of Henry's coefficient for volatile organic compounds in dilute aqueous systems. In *Proceedings of the Annual Conference of the American Water Works Association*, Cincinnati, OH, June 17-21, 1913-1922, 1990.

Breiter, W. A., J. M. Baker i W. C. Koskinen, Direct measurement of Henry's constant for S-ethyl N,N-di-n-propylthiocarbamate, *Journal of agricultural and food chemistry*, 46(4), 1624-1629, 1998.

Cliath, M. M., W. F. Spencer, W. J. Farmer, T. D. Shoup i R. Glover, Volatilization of S-ethyl n,n-dipropylthiocarbamate from water and wet soil during and

after flood irrigation of an alfalfa field, *J. Agric. Food Chem.*, 28, 610-613, 1980.

Cohen, Y i P. A. Ryan, Chemical transport in the top soil zone-The role of moisture and temperature gradients, *J. Hazard. Mater.*, 22, 283-304, 1989.

Cohen, Y. i P. A. Ryan, Diffusion of sorbed solutes in gas and liquid phases of low-moisture soils, *Soil Science society of America journal*, 54, 341-346, 1988.

Ericson, J., EPTC: Physical properties: Lab Project Number: ENV-030: RR 90-422B. ICI Americas Inc., 50, 1991.

Freed, V. H., R. Hague i J. Verneti, Thermodynamic properties of some carbamates and thiolcarbates in aqueous solution, *J. Agric. Food Chem.*, 15, 1121-1123, 1967.

Fuller, E. N., P. D. Schettler i J.C. Giddings, A new mwthod for predicting binary gas-phase diffusion coefficients, *Ind. Eng. Chem.*, 58, 19-27, 1966.

Gierke, J. S., N. J. Hutzler i J.C. Crittenden, Modeling the movement of volatile organic chemicals in columns of unsaturated soil, *Water Resour. Res.*, 26, 1529-1547, 1990.

Goss, K., Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on quartz sand, *Environ. Sci. Technol.*, 26(11), 2287-2294, 1992.

Goss, K., Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on clay minerals, *Environ. Sci. Technol.*, 27(10), 2127-2132, 1993.

Gray, R. A. i A. J. Weierich, Factors affecting the vapor loss of EPTC from soils. *Weeds*, 13, 141-147, 1965.

Grifoll, J. i Y. Cohen, Chemical volatilization from the soil matrix: Transport through the air and water phases, *J. Hazard. Mater.*, 37, 445-457, 1994.

Grifoll, J. i Y. Cohen, Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration, *Journal of contaminat hydrology*, 23, 185-211, 1996.

Haenel H. i J. Siebers, Lindane volatilization under field conditions: estimation from residue disappearance and concentration measurements in air, *Agricultural and forest meteorology*, 76, 237-257, 1995.

Harper, L. A., G. H. McDowell, G. H. Willis, S. Smith i L. M. Southwick, Microclimate effects on toxaphene and DDT volatilization from cotton plants, *Agronomy Journal*, vol. 75, 295-302, 1983.

Hayduck, W., B. S. Minhas i J. Lan, Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids, *Can. J. Chem. Eng.*, 60, 295-299, 1982.

Hussain, A., S. H. Tirmazi, U. Maqbool, M. Así i F. A. Chaughtai, Studies of the effects of temperature and solar radiation on volatilization, mineralization and binding of ^{14}C -DDT in soil under laboratory conditions, *J. Environ. Sci. Health*, B29, 141-151, 1994.

Jackson R. D., Diurnal changes in soil-water content during drying, A: R.R. Bruce et al (Editors), Field soil water regime. Special. Pub. 5, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37-55, 1973.

Jin, Y., T. Streck, i W. A. Jury, Transport and biodegradation of toluene in unsaturated soil. *Journal of contaminant hydrology*, 17, 111-127, 1994.

Jury, W. A., W. F. Spencer, i W. J. Farmer, Behavior assessment model for trace organics in soil, III. Application of screening model, *J. Environ. Qual.*, 13(4), 573-579, 1984b.

Jury, W. A., W. F. Spencer, i W. J. Farmer, Behavior assessment model for trace organics in soil, IV. Review of experimental evidence, *J. Environ. Qual.*, 13(4), 580-586, 1984c.

Jury, W. A.; W. F. Spencer, i W. J. Farmer, Behavior assessment model for trace organics in soil, I. Model description, *J. Environ. Qual.*, 12(4), 558-564, 1983.

Jury, W. A., W. F. Spencer, i W. J. Farmer, Behavior assessment model for trace organics in soil, II. Chemical classification and parameter sensitivity, *J. Environ. Qual.*, 13(4), 567-572, 1984a.

Karickhoff, S. W., D. S. Brown i T. A. Scott, Sorption of hydrophobic pollutants on natural water sediments, *Water Resour. Res.*, 13, 241-248, 1979.

Karimi, A. A., J. W. Framer, i M. M. Cliath, Vapor-phase diffusion of benzene in soil. *J. Environ. Qual.*, 16, 38-43, 1987.

Kenaga E. E. i C. A. I. Goring. Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and bioconcentration of chemicals in biota, *American Society for testing and Materials, 3th aquatic toxicology symposium*, October 17-18, New Orleans, LA. Philadelphia, PA: ASTM, Special technical Publication (STP) 707, 1980.

Kucklick, J. R., D. A. Himckley i T. F. Bidleman, Determination of Henry's law constants for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature, *Mar. Chem.*, 34, 197-209, 1991.

Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology, 6th Edition, VII/5^a, 1969.

Lee, J. F., J. R. Crum i S. A. Boyd, Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1365-1372, 1989.

Lindberg, S. E., K. H. Kim, T. P. Meyers, i J. G. Owens, Micrometeorological gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapors: tests over contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 126-135, 1995.

Lindstrom, F. i W. T. Piver, Vertical transport and fate of low-water-solubility chemicals in unsaturated soils, *J. Hydrol.* 82, 93-141, 1985.

Mackay, D. i W. Y. Shiu, A critical review oh Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10, 1175-1199, 1981.

Mackay, D., W. Y. Shiu, A. Bobra, J. Billinton, E. Chau, A. Yuen, C. Ng i F. Szeto, Volatilization of organic pollutants from water, *EPA 600/3-82-019*, 1982.

Mayer, R., J. Letey i W. J. Farmer, Models for predicting volatilization of soil-incorporated pesticides, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38, 563-568, 1974.

Montgomery, J. H. i L. M. Welkom, Groundwater chemicals desk reference, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1990.

Nassar I. N. i R. Horton, Transport and fate of volatile organic chemicals in unsaturated, nonisothermal, salty porous media: 1. Theoretical development, *J. Hazard. Mater.*, B(69), 151-167, 1999.

Nassar I. N., L. Ukrainczyk i R. Horton, Transport and fate of volatile organic chemicals in unsaturated, nonisothermal, salty porous media: 2. Experimental and numerical studies for benzene, *J. Hazard. Mater.*, B(69), 169-185, 1999.

Ong, S. K. i L. W. Lion, *Water Res.*, 25, 29-36, 1991.

Parmelee, L. H., E. R. Lemon i A. W. Taylor, Micrometeorological measurement of pesticide vapor flux from bare soil and corn under field conditions. *Water, air and soil pollution*, 433-451, 1972.

Patankar, S. V., *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, New York, 1980.

Petersen, L. W., Y. H. El-Farhan, P. Moldrup, D. E. Rolston i T. Yamaguchi, Transient diffusion, adsorption, and emission of volatile organic vapors in soils with fluctuating low water contents, *J. Environ. Qual.*, 25, 1054-1063, 1996.

Piver, W. T. i F. T. Lindstrom, Mathematical models for describing transport in the unsaturated zone of soils. A : O. Hutzinger (Editor), *Handbook of Environmental Chemistry*, 5, Part A. Water pollution. Springer, Berlín, 128-259, 1991a.

Piver, W. T. i F. T. Lindstrom, Numerical methods for describing chemical transport in the unsaturated zone of the subsurface, *J. Contam. Hydrol.*, 8, 243-262, 1991b.

Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky i W. T. Vetterling, *Numerical*

recipies, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.

Rana, G. i M. Mastrorilli, ammonia emissions from fields treated with green manure in a Mediterranean climate, *Agricultural and Forest Meteorology*, 90, 265-274, 1998.

Reid, R. C., T. C. Sherwood i J. M. Prausnitz, Properties of gases and liquids, 3rd edition, Mc Graw-Hill, New York, 1977.

Rosenbloom, J., P. Mock, P. Lawson, J. Brown i H. J. Turin, Application of VLEACH to vadose zone transport for VOCs at an Arizona superfund site, *Groundwater Monit. Remediat.*, 159-169, 1993.

Ryan, P. A. i Y. Cohen, Diffusion of sorbed solutes in gas and liquid phases of low-moisture soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 341-346, 1990.

Sander R., 1999, Compilation of Henry's Law constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. Version 3. <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sanders/res/henry.html>

Schwarz, F. P. i J. Miller, Measurement of the solubilities of slightly soluble organic liquids in water by elution chromatography, *Anal. Chem.*, 52, 2161-2164, 1980.

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P.M. i D.M. Imboden, *Environmental organic chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1993.

Shonnard, D. R. i R. L. Bell, Benzene emissions from a contaminated air-dry soil with fluctuations of soil temperature or relative humidity, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2909-2913, 1993.

Snider, J. R. and G. A. Dawson. Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile: Concentrations in the southwestern United States and Henry's law data. *J. Geophys. Res.*, 90D, 3797-3805, 1985.

Thoma, G., J. Swofford, V. Popov i T. Soerens, Effect of dynamic competitive sorption on the transport of volatile organic chemicals through dry porous media, *Water Resour. Res.*, 35, 1347-1359, 1999.

Thomas, H. R. i W. J. Ferguson, A Fully coupled heat and mass transfer model incorporating contaminant gas transfer in an unsaturated porous media, *Computers and Geotechnics*, 24, 65-87, 1999.

USEPA. Air and steam stripping of toxic pollutants. Tech.Rep. *EPA-68-03-002*, Industrial Environmental Research Laboratory, Cincinnati, OH, USA, 1982.

Voudrias, E. A. i C. Li, Benzene vapor transport in unsaturated soil: adequacy of the diffusion equation. *J. Hazard. Mater.*, 34, 295-311, 1993.

Walker, A., D. M. Farrant, J. H. Bryant i A. Pauline, The efficiency of herbicide incorporation into soil with different implements. *Weed Research*, 16, 391-397, 1976.

Wang, D., S. R. Yates, i F. F. Ernst, Calibration and testing of a dynamic flow-through chamber for field determination of methyl bromide volatilization flux, *Atmospheric Environment*, 31, 4119-4123, 1997.

Wang, D., S. R. Yates, J. Gan i J. A. Knuteson, Atmospheric volatilisation of methyl bromide, 1,3-dichloropropene, and propargyl bromide through two plastic films: transfer coefficient and temperature effect, *Atmospheric Environment*, 33, 401-407, 1999.

Yates, S. R., F. F. Ernst, J. Gan, F. Gao i M. V. Yates, Methyl bromide emissions from a covered field: II. Volatilisation, *J. Environ. Qual.*, 25, 192-202, 1996.

TAULES

Taula 4.2. Dependència amb la temperatura i la humitat relativa del coeficient d'adsorció [Goss, 1992]

Coeficients	Etanol	1,3-diclorbenzè
A ^a	3.561·e-10	1.251·e-9
B	5689	4571
C	0.0367	0.0313

^a Valor calculat a partir de les dades de Goss [1992] i considerant una T=298K i RH=50%

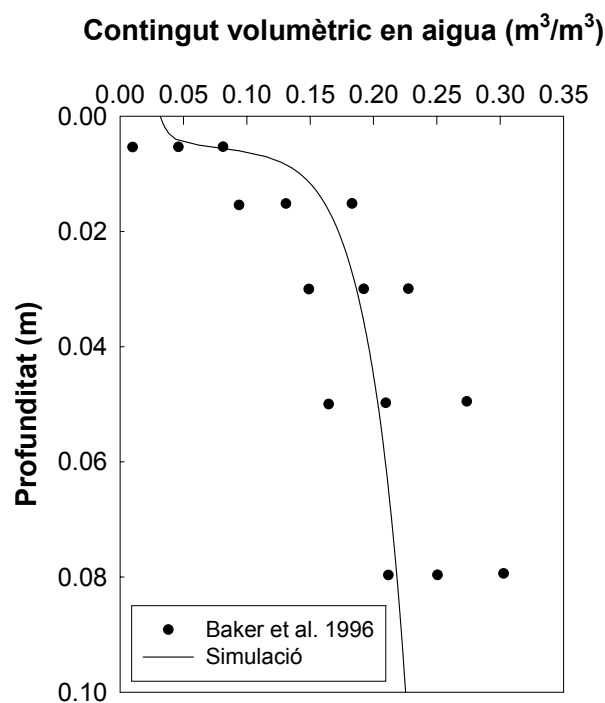
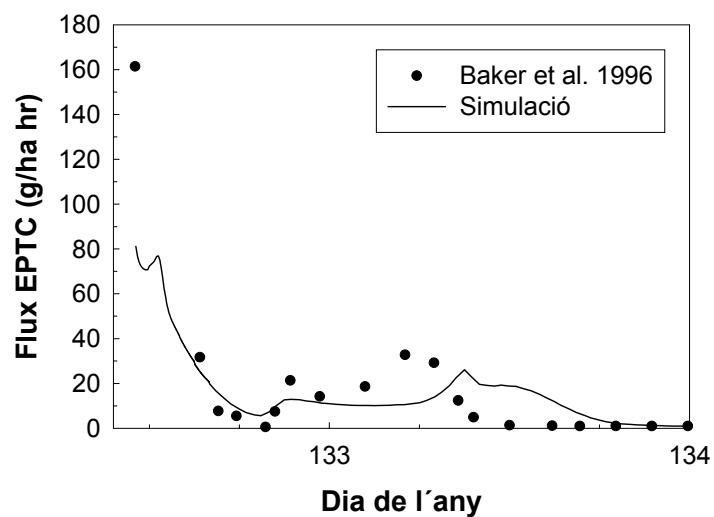
Taula 4.3. Propietats seleccionades pel tipus de terra i les relacions de Brooks i Corey

	Baker	Parmele
θ_{sat} (m ³ /m ³)	0.501	0.388
θ_{res} (m ³ /m ³)	7.5·e-3	5e-3
K_s (m/s)	9.167e-7	1.989e-6
ψ_b (m)	-0.472	-0.08
λ	0.328	0.145

Taula 4.4. Paràmetres meteorològics usats en la simulació

	Baker	Parmele
Turbiditat de l'aire	2	2
Fracció núvols	0	0
Humitat relativa (%)	70	70
Alçada rugositat (m)	0.01	0.01
Alçada referència (m)	2	2
Velocitat de vent (m/s)	4	4.68

FIGURES



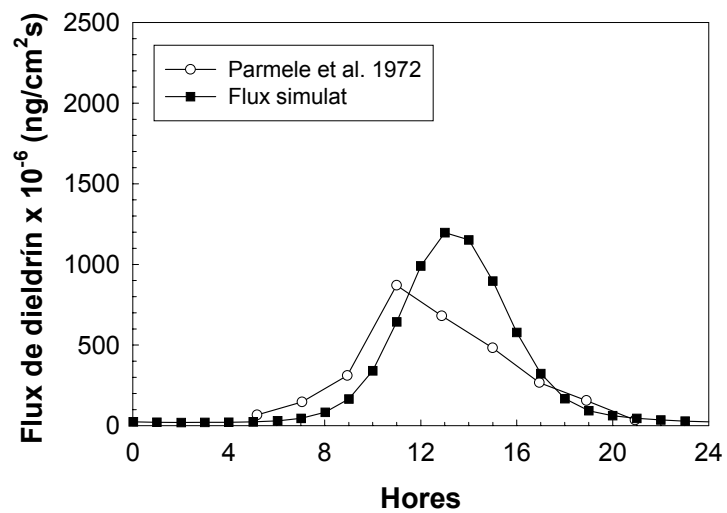


Fig. 4.3. Variació diària del flux de volatilització del dieldrín.

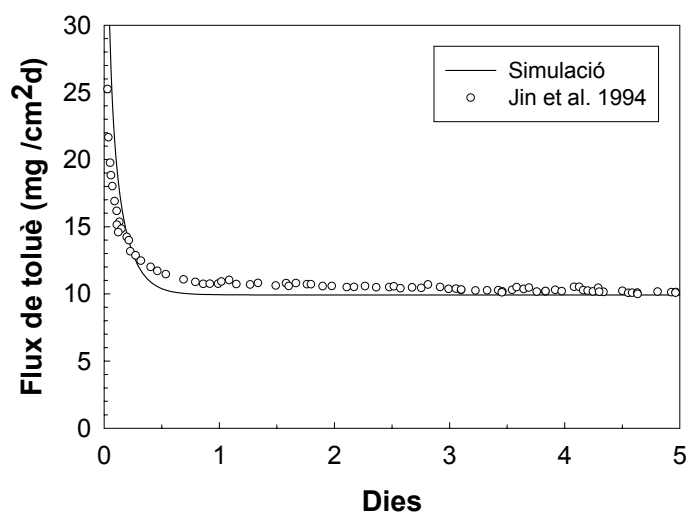


Fig. 4.4. Comparació del flux de volatilització simulat i mesurat del toluè.

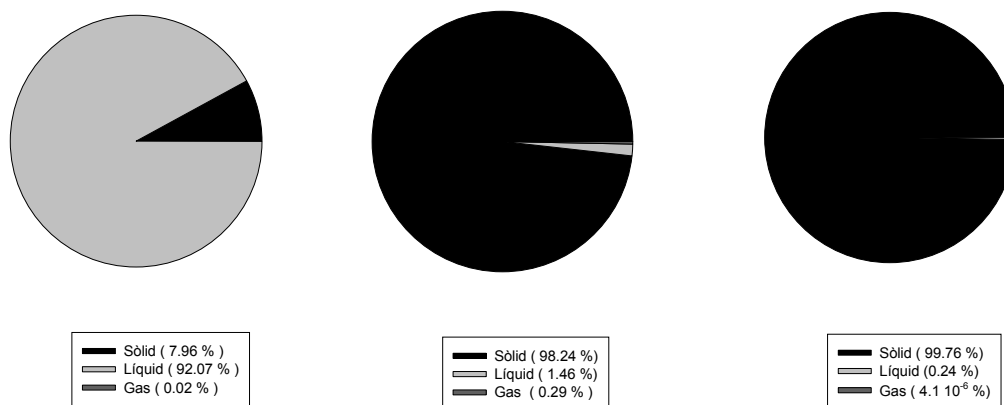


Fig. 4.5. Partició de l'etanol, 1,3-diclorobenzè i lindà en les diferents fases que componen el sòl.

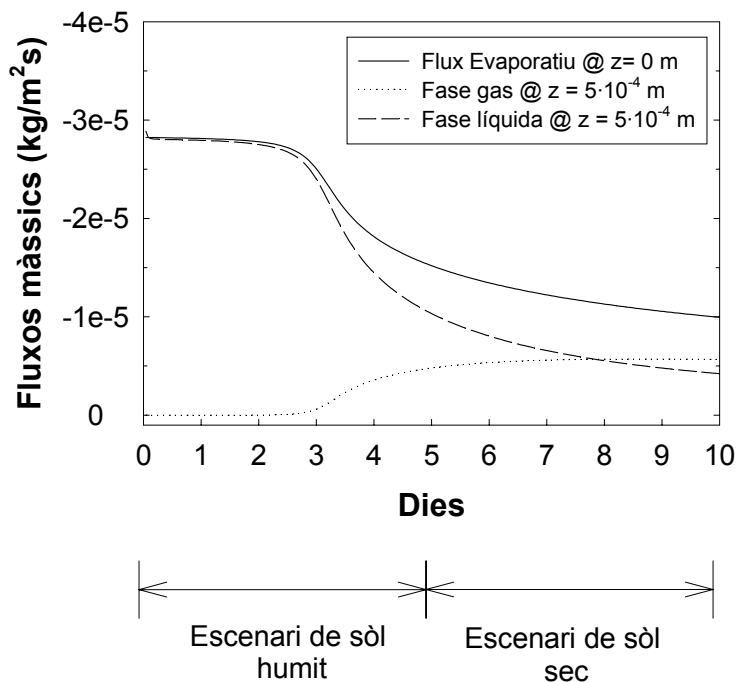


Fig. 4.6. Evolució del flux evaporatiu a la superfície juntament amb els fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas a la superfície (a $z=5 \cdot 10^{-4}$ m) en condicions isotèrmiques ($T=22^\circ\text{C}$) en els dos escenaris de sòl, humit i sec.

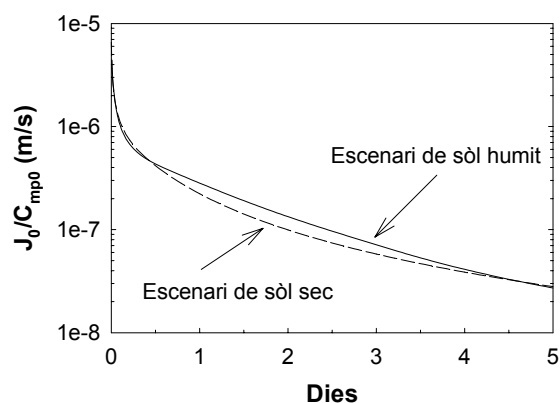


Fig. 4.7. Evolució del flux de volatilització de l'etanol en condicions isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.

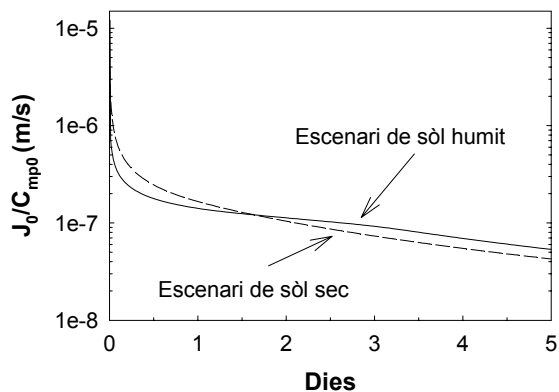


Fig. 4.8. Evolució del flux de volatilització per l'1,3-diclorbenzè en condicions isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.

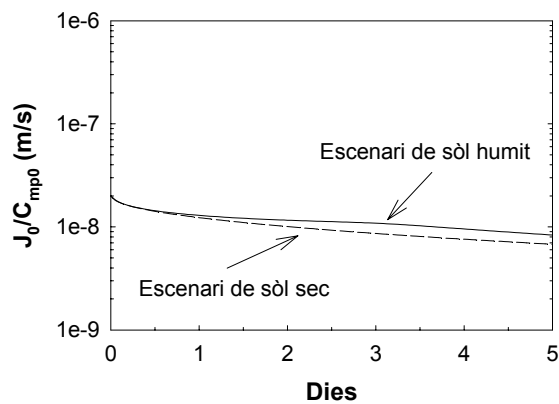


Fig. 4.9. Evolució del flux de volatilització del lindà en condicions isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.

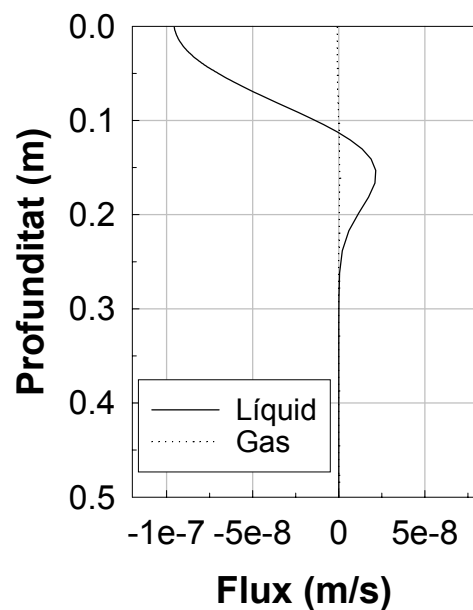


Fig. 4.10.a Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'etanol. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.

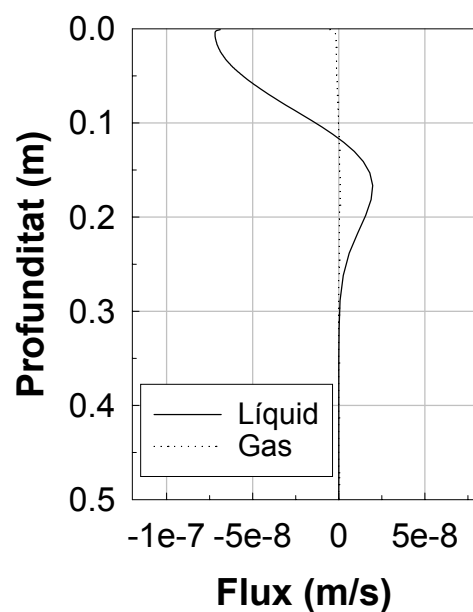


Fig. 4.10.b Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'etanol. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl sec.

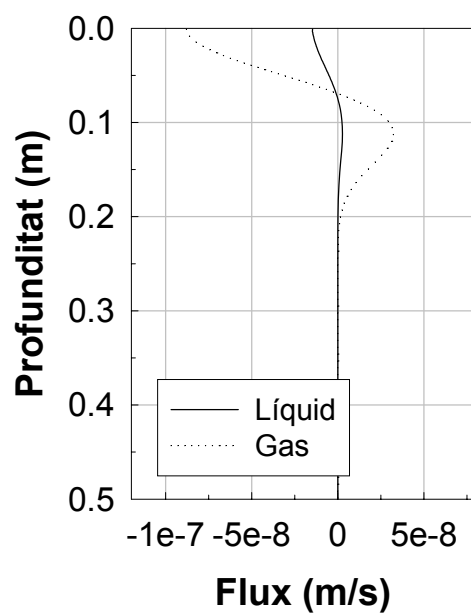


Fig. 4.11.a Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'1,3-diclorbenzè. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.

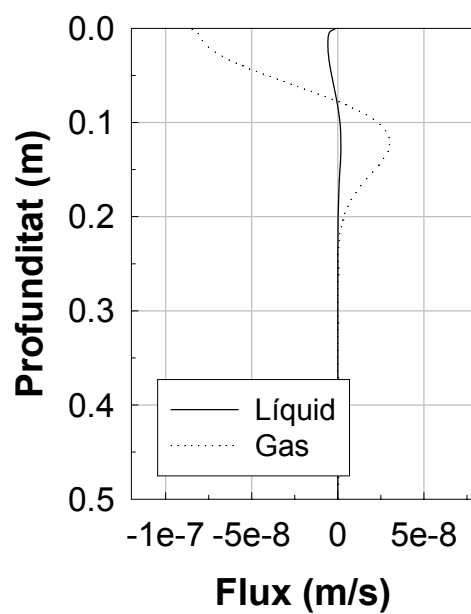


Fig. 4.11.b Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'1,3-diclorbenzè. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl sec.

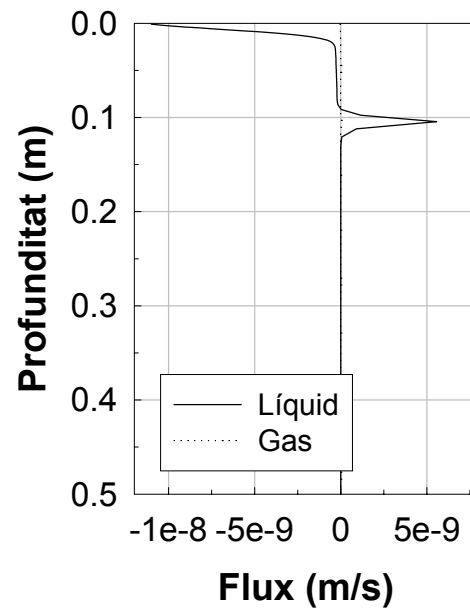


Fig. 4.12.a Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas del lindà. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.

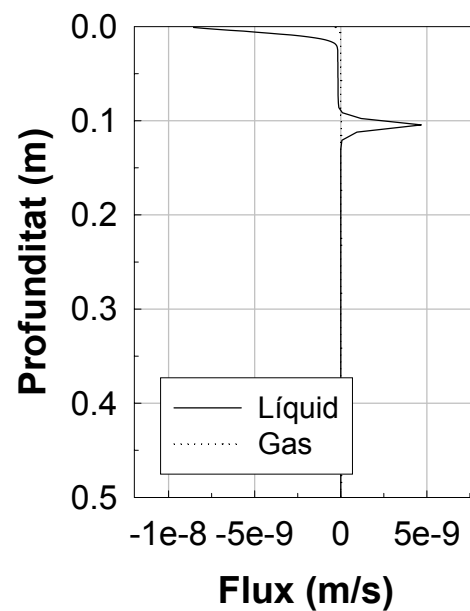
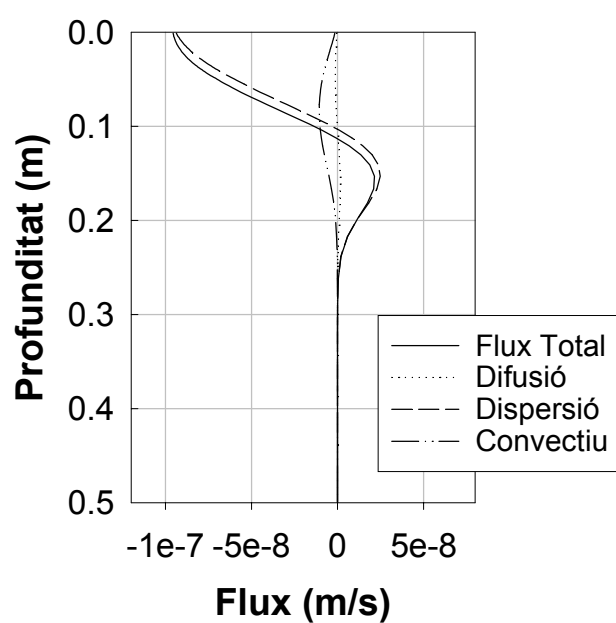
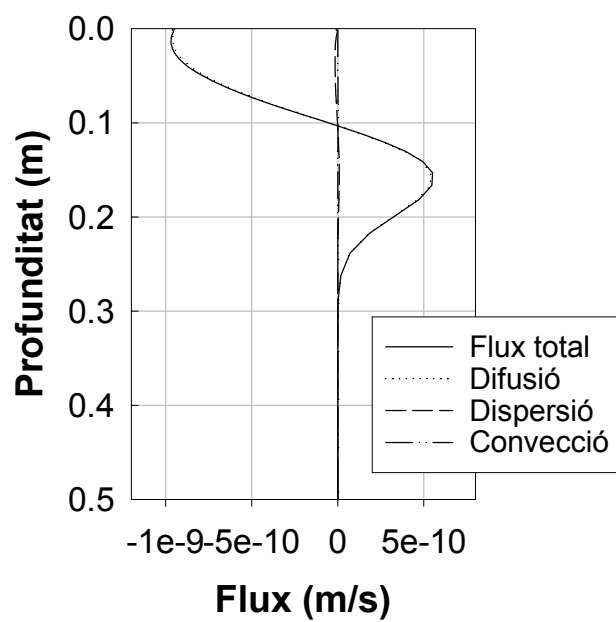


Fig. 4.12.b Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas del lindà. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl sec.



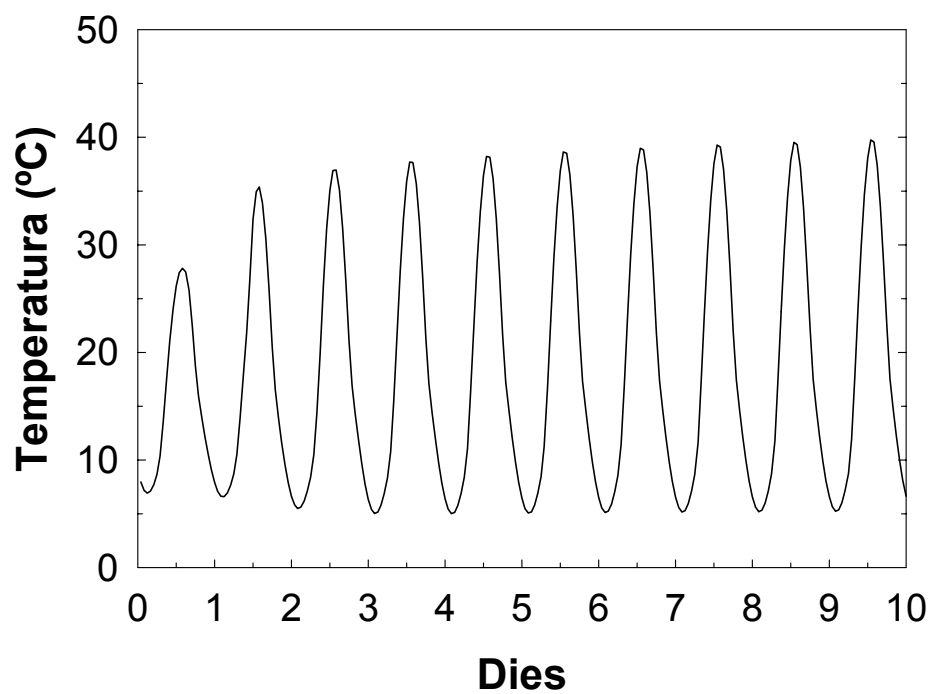


Fig. 4.14. Evolució de la temperatura de la superfície del sòl en el període que comprèn els escenaris de sòl humit i sec.

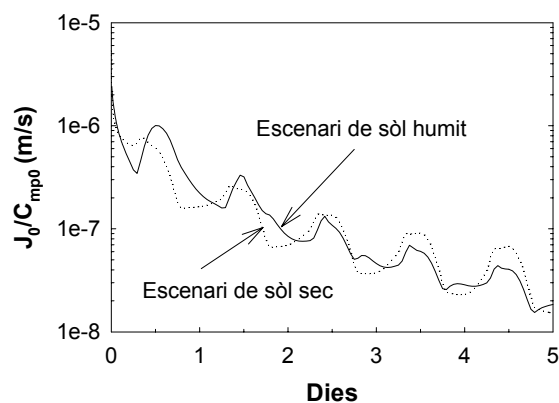


Fig. 4.15. Evolució del flux de volatilització de l'etanol en condicions no isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.

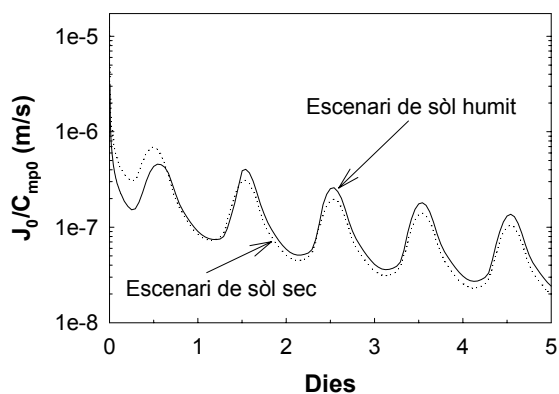


Fig. 4.16. Evolució del flux de volatilització de l'1,3-diclorbenzè en condicions no isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.

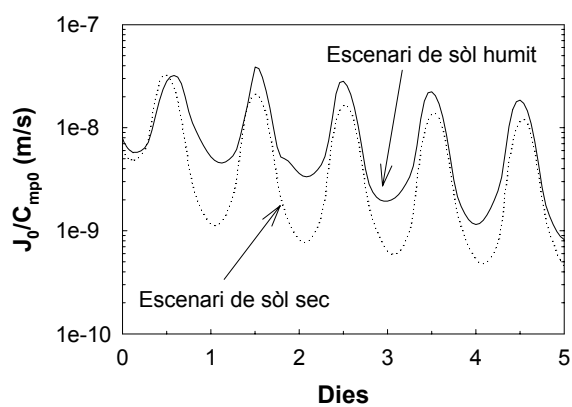


Fig. 4.17. Evolució del flux de volatilització del lindà en condicions no isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.

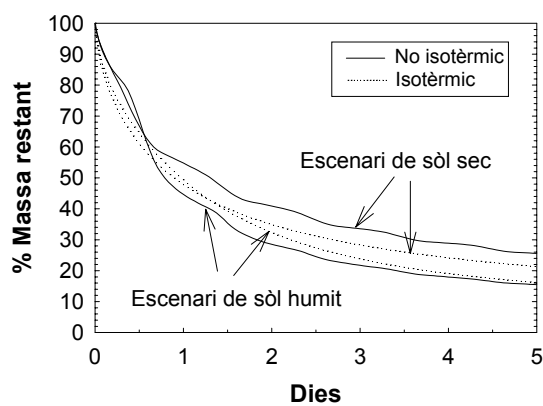


Fig. 4.18. Evolució de la massa restant d'etanol en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en els dos escenaris de sol, humit i sec.

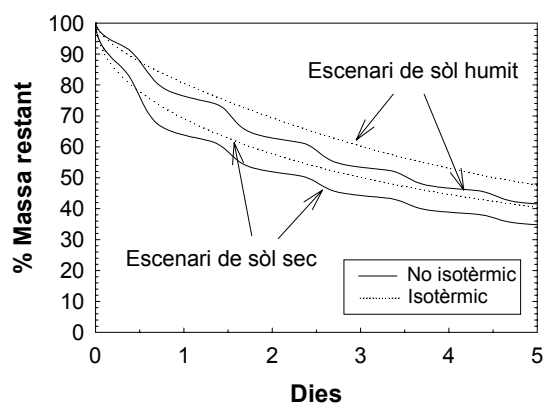


Fig. 4.19. Evolució de la massa restant de 1,3-diclorbenzè en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en els dos escenaris de sol, humit i sec.

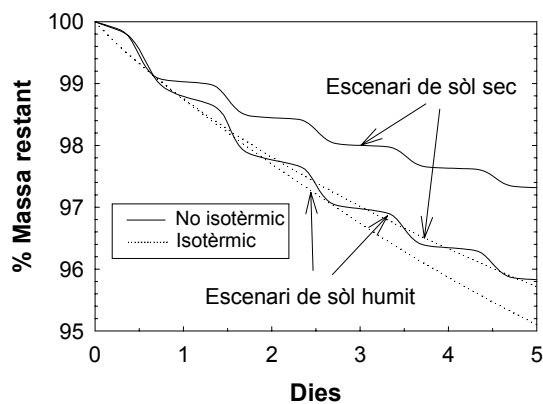


Fig. 4.20. Evolució de la massa restant de lindà en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en els dos escenaris de sol, humit i sec.

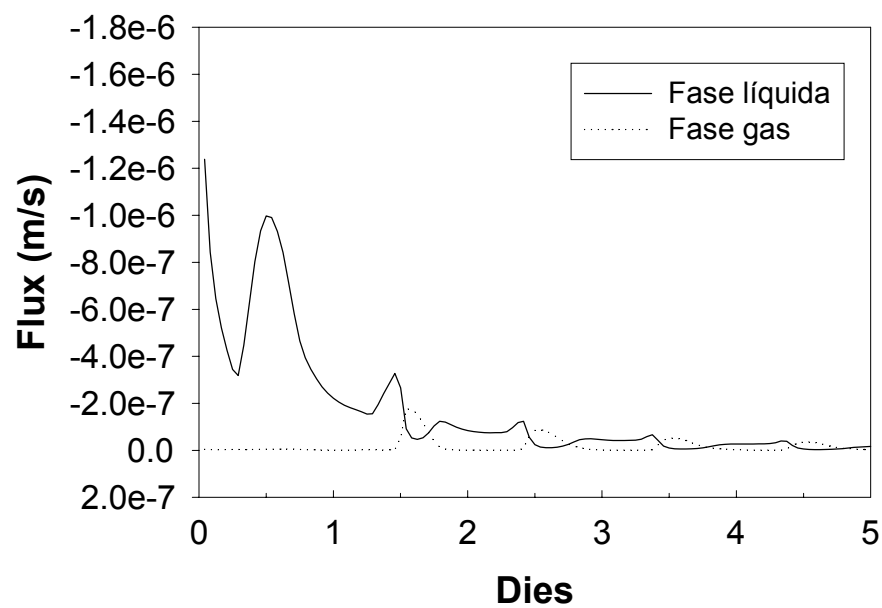


Fig. 4.21.a Evolució dels fluxos d'etanol en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl humit.

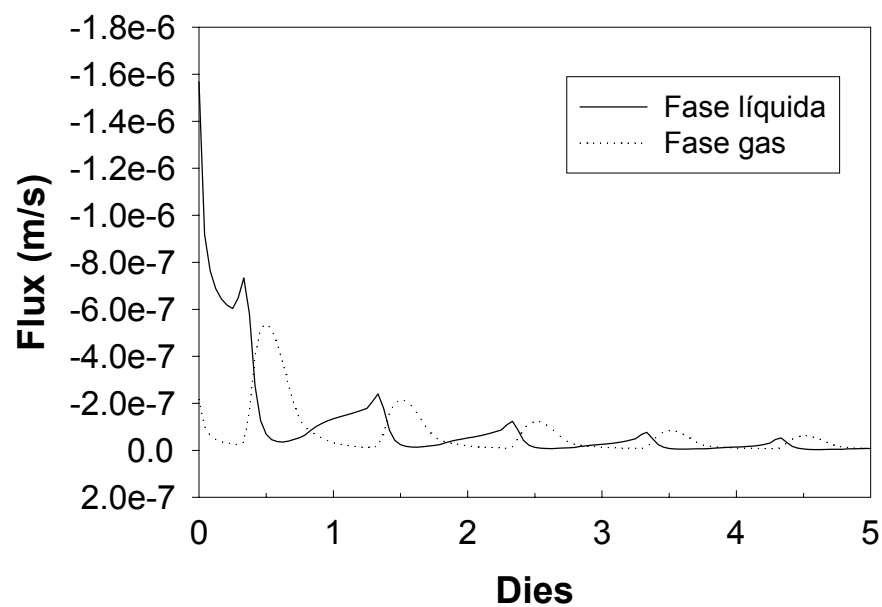


Fig. 4.21.b Evolució dels fluxos d'etanol en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl sec

Fig. 4.22. Perfil dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas de l'etanol corresponents a les 10 h del dia 1 en l'escenari de sòl sec.

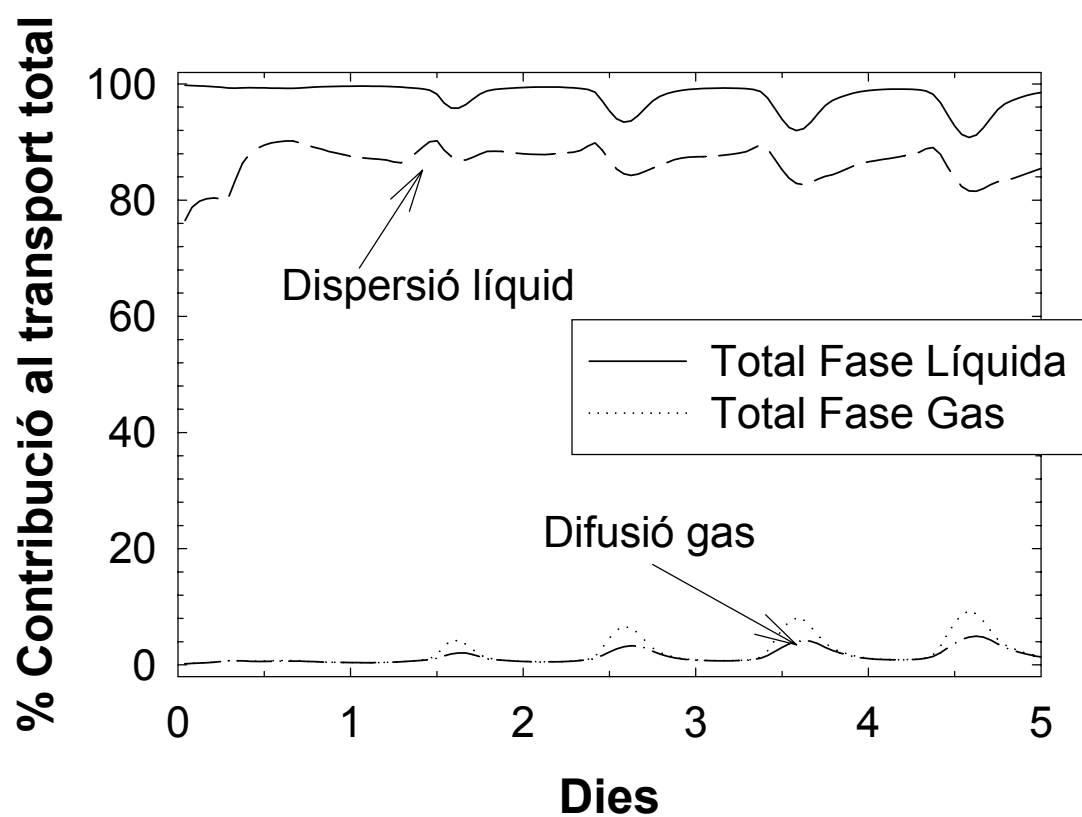


Fig. 4.23. Contribució dels fluxos en fase líquida i gas d'etanol en l'escenari de sòl sec.

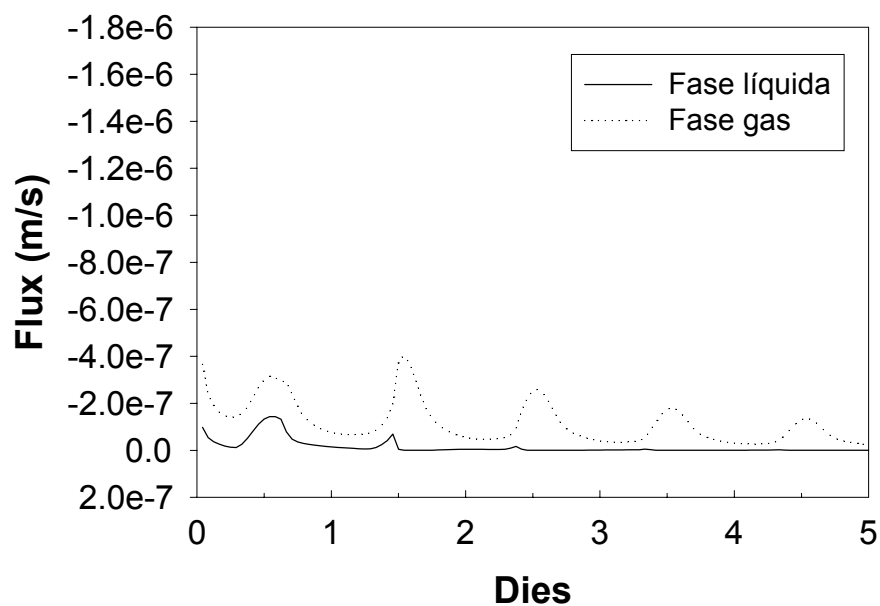


Fig. 4.24.a Evolució dels fluxos d'1,3-diclorbenzè en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl humit.

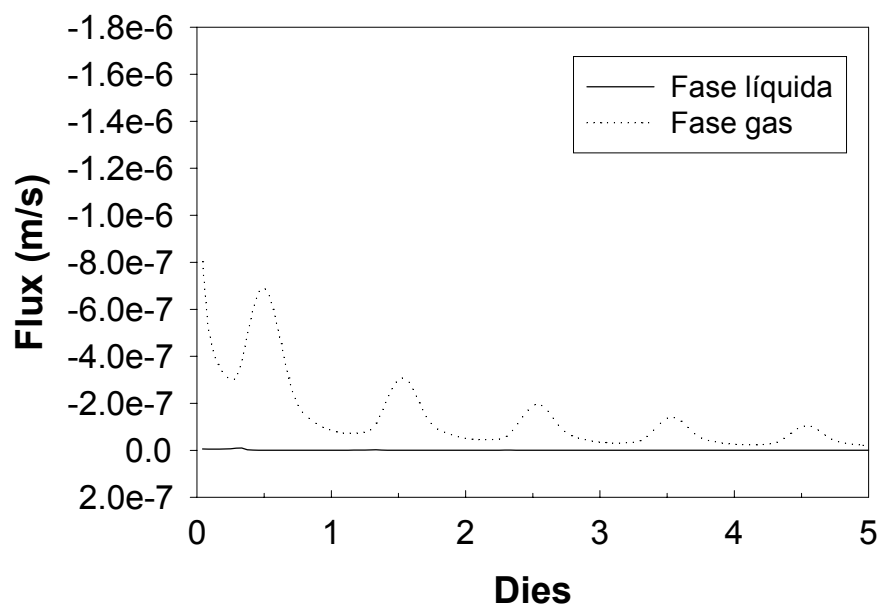


Fig. 4.24.b Evolució dels fluxos d'1,3-diclorbenzè en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl sec.

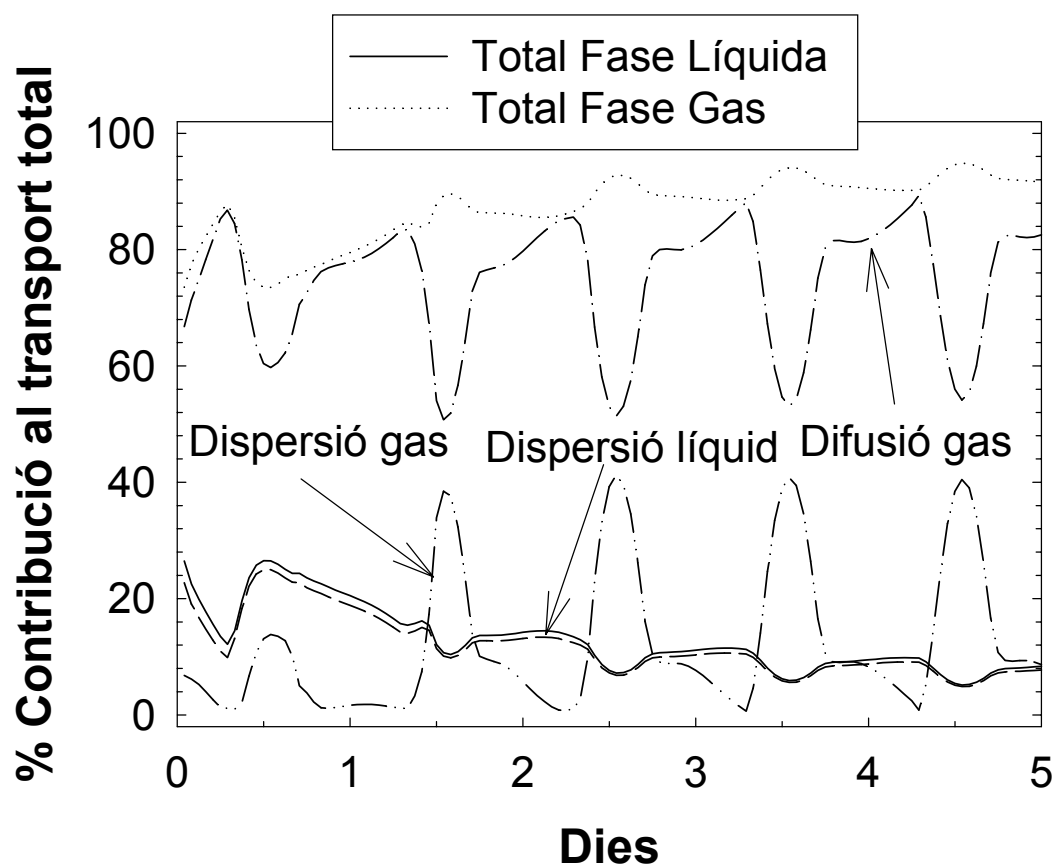


Fig. 4.26. Contribució dels fluxos en fase líquida i gas d'1,3-diclorbenzè en l'escenari de sòl humit.

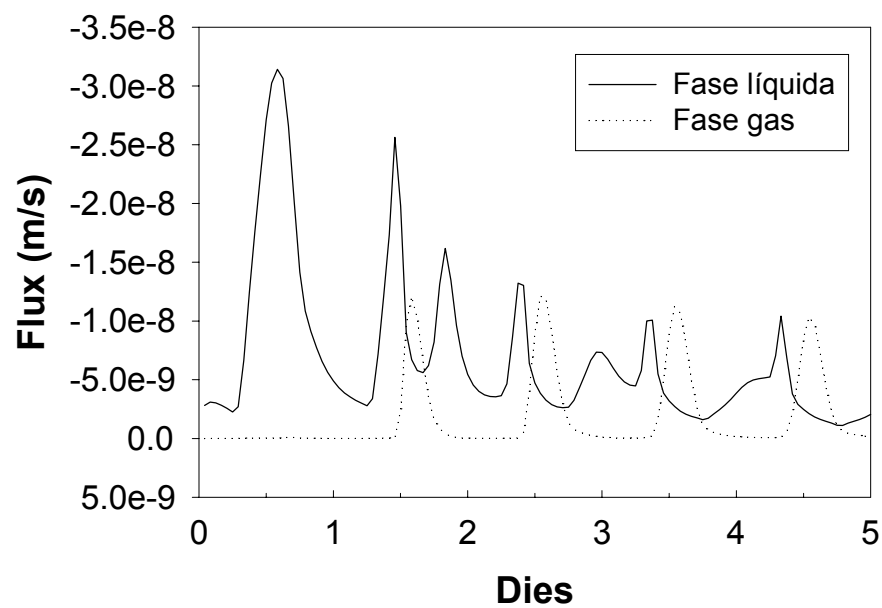


Fig. 4.27.a Evolució dels fluxos de lindà en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl humit.

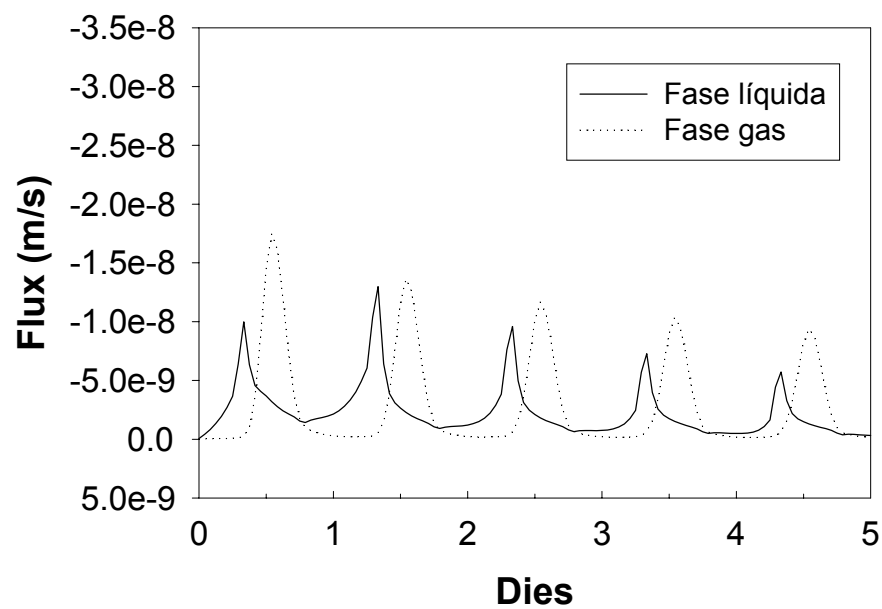


Fig. 4.27.b Evolució dels fluxos de lindà en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl sec.

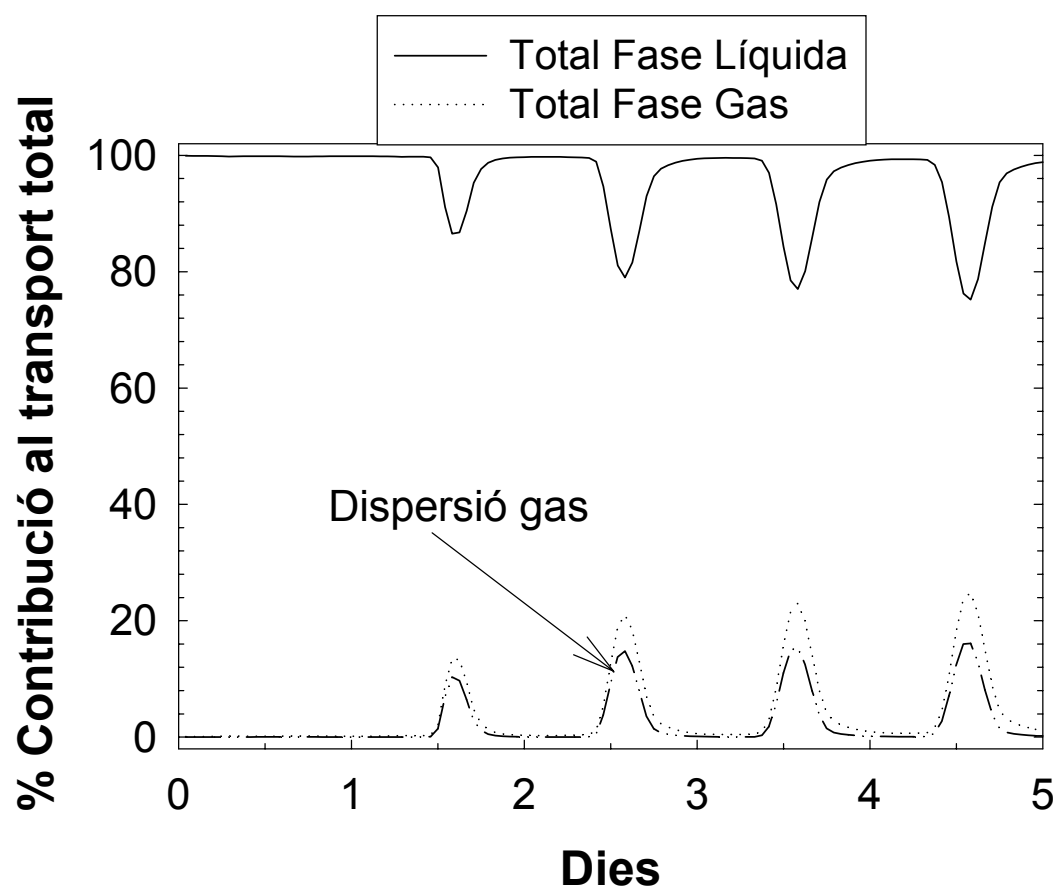


Fig. 4.29. Contribució dels fluxos en fase líquida i gas del lindà en l'escenari de sòl humit.

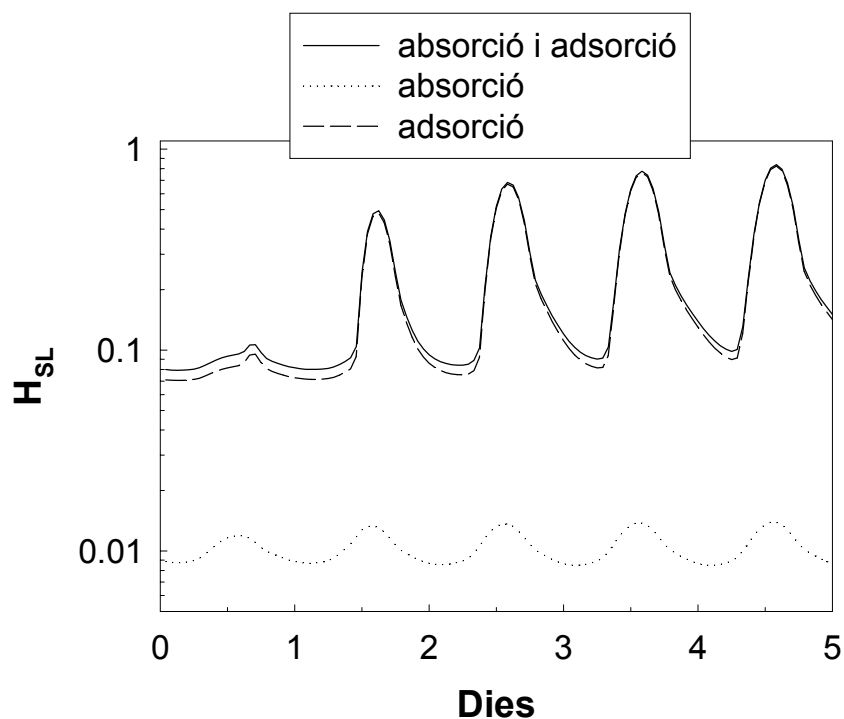


Fig. 4.30. Evolució del coeficient de partició H_{SL} a la superfície segons el procés considerat. Resultats per a l'etanol i l'escenari de sòl humit.

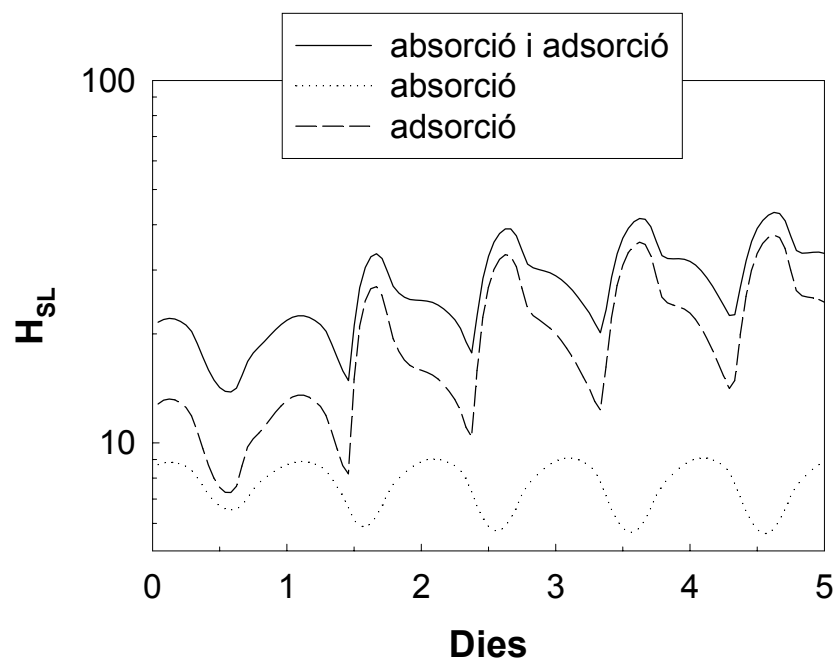


Fig. 4.31. Evolució del coeficient de partició H_{SL} a la superfície segons el procés considerat. Resultats per a l'1,3-diclorbenzè i l'escenari de sòl humit.

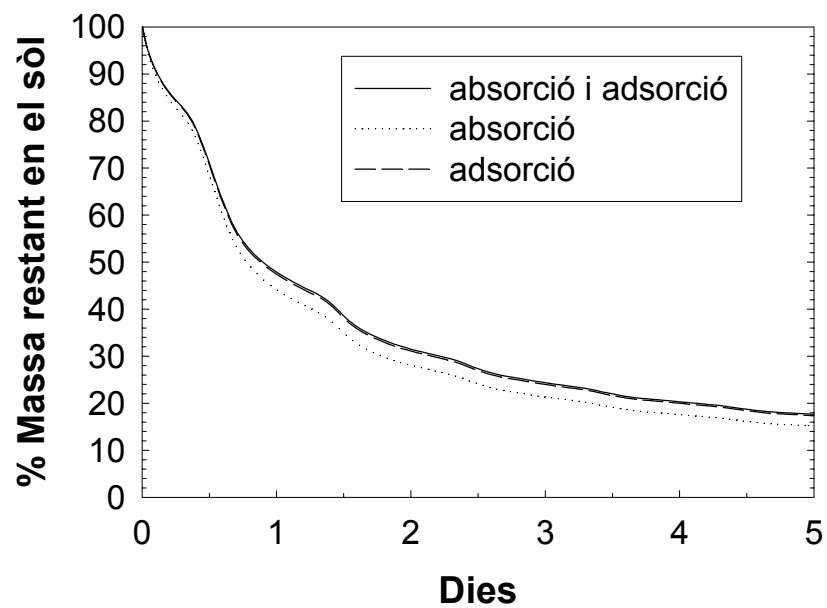


Fig. 4.32. Evolució de la massa restant d'etanol depenent del tipus de sorció considerat, en l'escenari de sòl humit

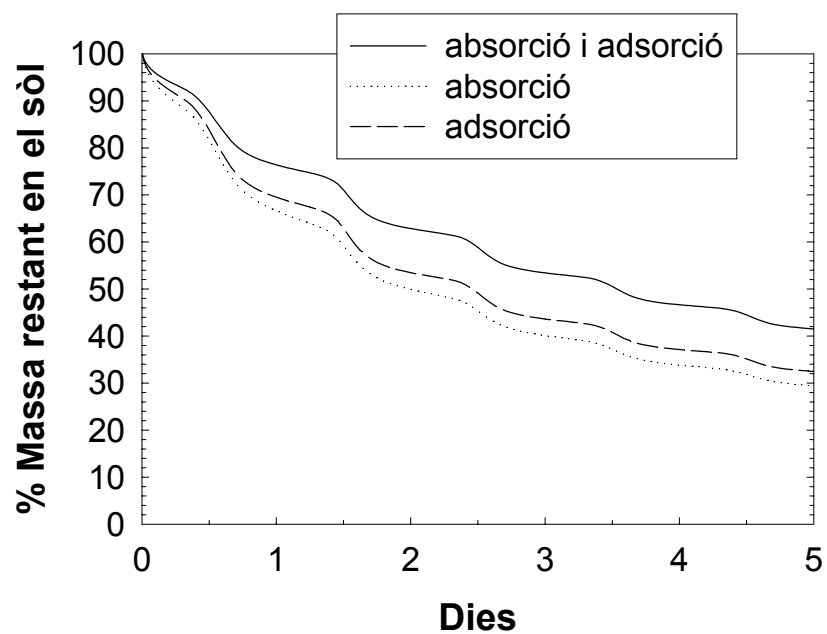


Fig. 4.33. Evolució de la massa restant d'1,3-diclorbenzè depenent del tipus de sorció considerat, en l'escenari de sòl humit

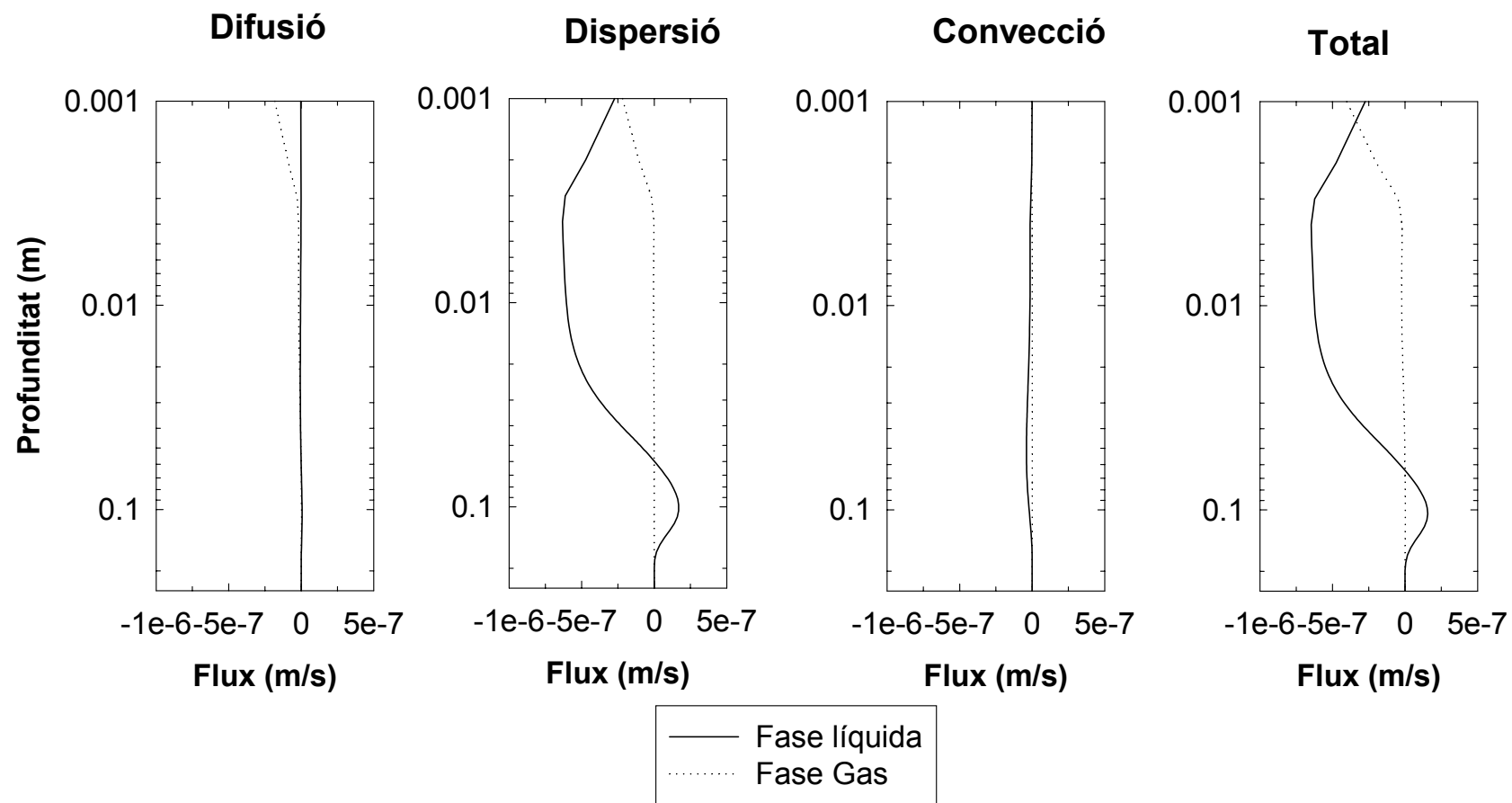


Fig. 4.22. Perfil dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas de l'etanol corresponents a les 10 h del dia 1 en l'escenari de sol sec.

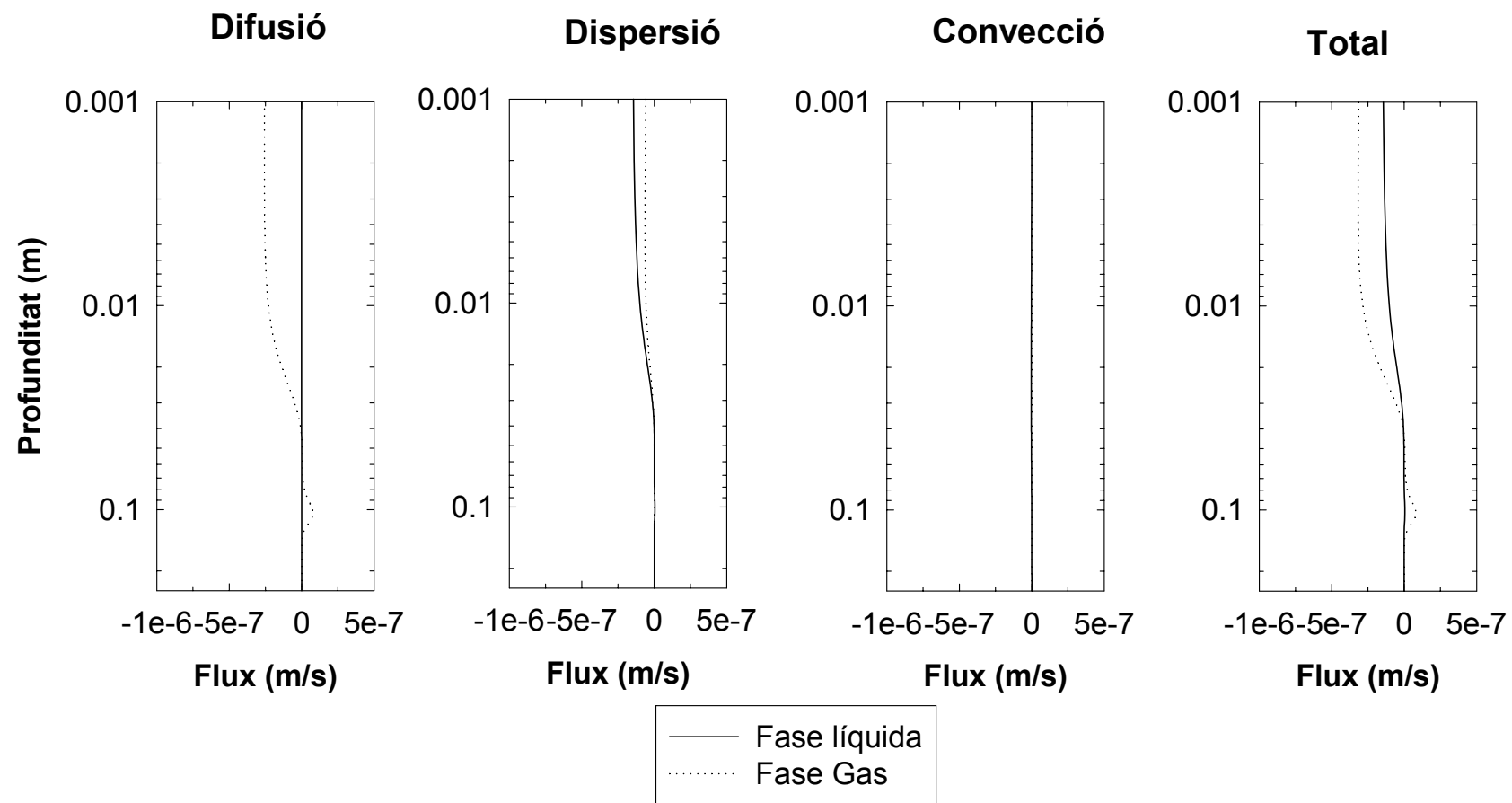


Fig. 4.25. Perfil dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas de l'1,3-diclorobenzè corresponents a les 13 h del dia 1 en l'escenari de sòl humit.

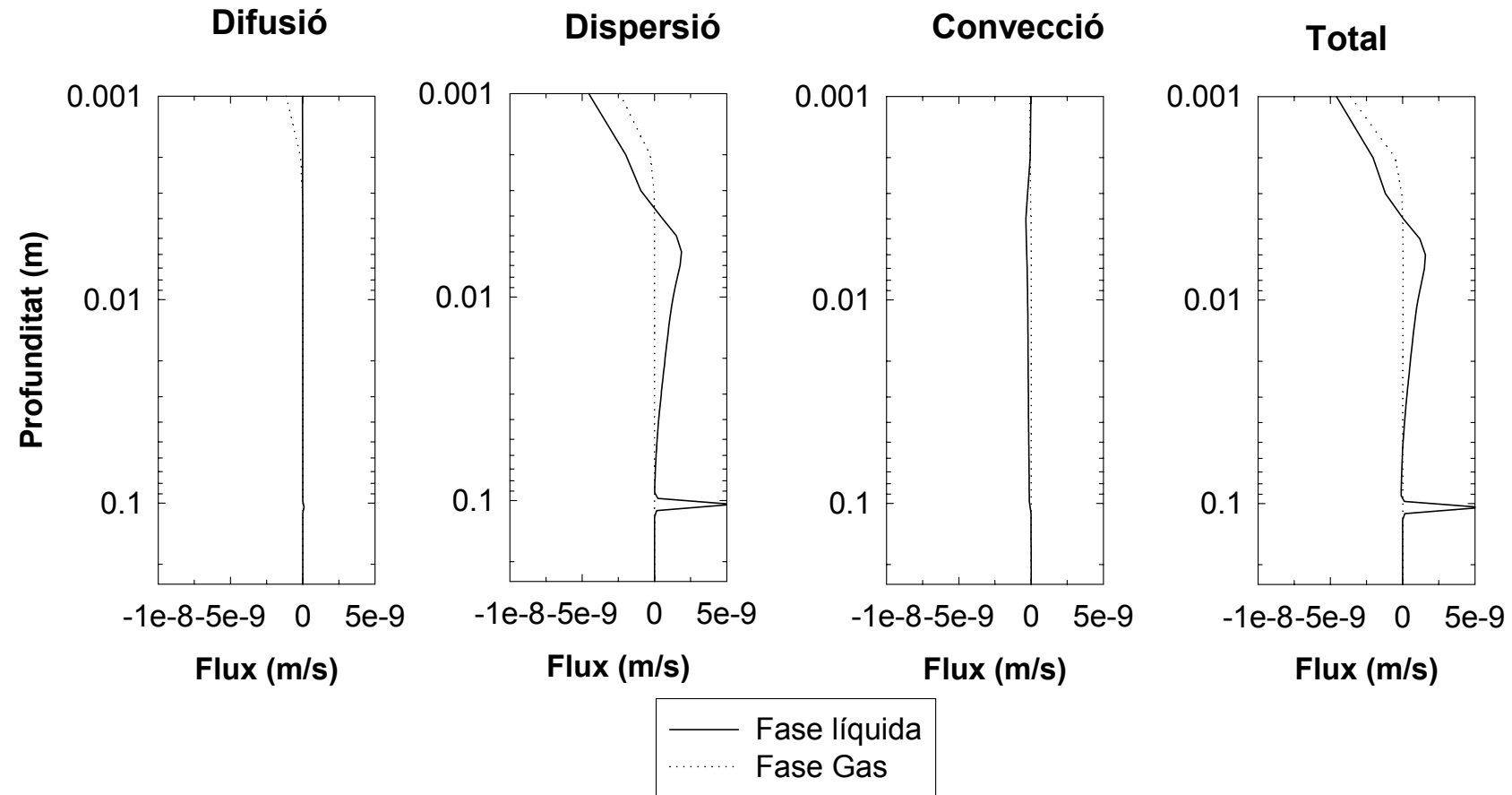


Fig. 4.28. Perfil dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas del lindà corresponents a les 10 h del dia 1 en l'escenari de sol sec.

Taula 4.1. Propietats fisicoquímiques dels compostos

Propietat	EPTC	Dieldrín	Toluè	Etanol	1,3-diclorbenzè	Lindà
Difusió molecular en aire D_g , (m ² /s)	5.8 e-6 ^a	4.3·e-6 ^g	8.21 e-6 ^a	1.02 e-5 ^A	6.9·e-6 ^E	5.8 e-6 ^E
Difusió molecular en aigua D_l , (m ² /s)	5.5·e-10 ^b	5·e-10 ^g	7.8 e-10 ^k	1.24·e-9 ^B	7.9·e-10 ^F	5.5 e-10 ^F
Solubilitat en aigua, (kg/m ³)	0.37 ^c	1.4·e-4 ^h	7.3e-3 ^l	1000	123·e-3 ^G	7.3e-3 ^L
Coefficient de Partició Gas/Liq H_{GL}	6.948·e-4 ^d	4.524·e-4 ⁱ	0.28 ^m	2.151·e-4 ^C	0.146 ^H	1.485e-4 ^M
Coefficient de Partició Sol/Liq H_{SL} ^j	41.42	258	4.11	1.06·e-2	7.314	102.3
Coefficient de Partició Carboni Orgànic/Aigua, K_{oc}	1563 ^e	9736 ^h	155 ^m	0.2 ^D	138 ^I	1930 ^N
Entalpia de Solució, $\Delta_{sol}H$, (kJ/kg)	4464 ^f	5000 ⁿ	5000 ⁿ	6600 ^C	2400 ^K	5500 ^L

^a. Utilitzant la correlació de *Fuller et al.* [1966]

^b. Utilitzant la correlació de *Hayduck et al.* [1982]

^c. *Freed et al.* [1967]

^d. *Ericson* [1991]

^e. *Kenaga et al.* [1980]

^f. *Breiter et al.* [1998]

^g. *Cohen i Ryan* [1989]

^h. *Jury et al.* [1984c]

ⁱ. *Mackay i Shiu.* [1981]

^j. On $H_{SL} = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot \rho_{particle}$ ($\rho_{particle} = 2.65 \text{ g/cm}^3$ i $f_{oc} = 0.01$)

^k. *Grifoll i Cohen* [1994]

^l. *Schwarz et al.* [1980]

^m. *Karickhoff et al.* [1979]

ⁿ. *Bissonette et al.* [1990]

^A. *Reid et al.* [1977]

^B. *Landolt-Börnstein* [1969]

^C. *Snider i Dawson* [1985]

^D. *Karickhoff et al.* [1981]

^E. Utilitzant la correlació de *Fuller et al.* [1966]

^F. Utilitzant la correlació de *Hayduck et al.* [1982]

^G. *Mackay et al.* [1982]

^H. *Mackay i Shiu* [1981]

^I. *Lee et al.* [1989]

^J. On $H_{SL} = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot \rho_{particle}$ ($\rho_{particle} = 2.65 \text{ g/cm}^3$ i $f_{oc} = 0.02$)

^K. *USEPA* [1982]

^L. *Montgomery et al.* [1990]

^M. *Kucklick et al.* [1991] a 298K

^N. U.S. Department of Health and Human Services

TRANSPORT NO ISOTÈRMIC DE L'AIGUA

PROP DE LA SUPERFÍCIE D'UN SÒL RAS

3.1 INTRODUCCIÓ

La importància i el paper de les variacions de temperatura en el transport de l'aigua en la zona no saturada propera a la superfície del sòl ha estat estudiada per nombrosos autors des de mitjan segle passat [*Philip i de Vries*, 1957; *Cary*, 1966; *Hanks et al.*, 1967; *Rose*, 1968 (a) i (b); *Jackson et al.*, 1974; *Wescot i Wierenga*, 1974; *Milly*, 1982, 1984, 1996; *Cahill i Parlange*, 1998, *Parlange et al.*, 1998]. Tots aquest estudis mostren com l'existència de gradients de temperatura en el sòl generen cabals d'aigua en fase gas que poden contribuir de manera significativa al transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl, especialment prop de la superfície i en condicions àrides. L'elevat valor de la calor latent de vaporització associat als cabals d'aigua en fase gas implica igualment l'acoblament ineludible dels processos de transferència d'aigua i calor [*Wescot i Wierenga*, 1974].

Philip i de Vries [1957] foren els primers a proposar una teoria acceptada per al

transport conjunt de l'aigua i de l'energia dins el sòl en condicions no isotèrmiques. Aquesta teoria, bé en la seva forma original [Philip i de Vries, 1957], bé en algunes de les seves modificacions posteriors [Sophocleus, 1979; Jury i Letey, 1979; Milly, 1982], ha estat comunament utilitzada per descriure la dinàmica de l'aigua present en la zona no saturada del sòl en condicions no isotèrmiques. La proposta de Philip i de Vries (en endavant PdV) planteja l'ús de coeficients de difusivitat específics per al càlcul dels diferents fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas generats per la presència de gradients de temperatura i pressió capil·lar. El flux total d'aigua s'expressa, d'aquesta manera, com:

$$\mathbf{J}_{\text{Total}} = -D_T \cdot \nabla T - D_\psi \cdot \nabla \psi - K \quad 3.1$$

on $\mathbf{J}_{\text{Total}}$ és el flux d'aigua total ($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$), $\nabla \psi$ i ∇T són els gradients de càrrega matricial (m/m) i temperatura (K/m), K és la conductivitat hidràulica pròpia del medi porós (m/s) i D_T ($\text{m}^2/\text{s K}$) i D_ψ (m/s) són els coeficients de difusivitat tèrmics i isotèrmics suma dels coeficients específics per a la fase líquida i la fase gas ($D_T = D_{Tl} + D_{Tg}$ i $D_\psi = D_{\psi l} + D_{\psi g}$).

La teoria de PdV inclou hipòtesis no contrastades sempre favorablement i que contribueixen al càlcul dels diferents coeficients de difusivitat en fase gas D_{Tg} i $D_{\psi g}$. Les hipòtesis menys contrastades són: (1) la fase líquida pot contribuir mitjançant evaporacions i condensacions al transport de l'aigua en fase gas degut a les diferents curvatures de la interfície líquid/gas i (2) el gradient de temperatura en la fase gas és més elevat que el gradient en la fase sòlida.

Un dels primers treballs que aplicà la teoria de PdV al transport de l'aigua en condicions ambientals fou el que realitzà Rose [1968 a, b]. El treball de Rose tenia com a objectiu estudiar la importància dels diferents cabals que participen en el moviment de l'aigua en un sòl sense vegetació exposat a condicions ambientals. La part

experimental del treball va ser duta a terme en un camp de cultiu situat a l'aire lliure i va consistir en la irrigació d'un sòl sense vegetació inicialment sec i en el posterior enregistrament cada hora del valor del Contingut Volumètric en Aigua (en endavant CVA) i de la temperatura per tres profunditats diferents (1.27, 5.08, 15.24 cm) durant els sis dies i les sis nits que seguiren l'episodi inicial d'irrigació. A partir de les dades experimentals obtingudes i utilitzant la formulació proposada per PdV, Rose mostrà (1) com la direcció del cabal d'aigua en fase gas oscil·lava al llarg del dia en funció del sentit del gradient de temperatura prop de la superfície; (2) com aquestes oscil·lacions podien explicar el comportament del CVA observat prop de la superfície, caracteritzat per un increment durant la nit i un assecament durant el dia, i (3) com el cabal de vapor d'aigua era de magnitud comparable al cabal d'aigua en fase líquida durant tot el temps que durà l'experiment.

Jackson [1973] realitzà un experiment de característiques similars a les de Rose centrat en l'estudi del transport de l'aigua present dins el sòl en condicions no isotèrmiques. L'experiment es va portar a terme durant els mesos de març i juliol de 1972, i, de la mateixa manera que en el cas de Rose, diferents variables foren monitoritzades i enregistrades periòdicament durant els dies que seguiren un episodi d'entollament d'un sòl inicialment sec en condicions ambientals naturals. Els perfils temporals del CVA i de la temperatura prop de la superfície del sòl mostraren un comportament similar a l'observat en l'estudi de Rose, amb increments durant la nit i reduccions durant el dia per al CVA. El cabal evaporatiu a la superfície mostrava igualment diferències significatives en funció del mes, març o juliol. El treball de Jackson evidencià (1) la naturalesa dinàmica del transport de l'aigua prop de la superfície en condicions ambientals i (2) la influència de variables com la radiació solar incident o la velocitat del vent en el procés d'evaporació de l'aigua. En un treball posterior *Jackson et al.* [1974] emprà aquestes mateixes dades per analitzar el paper i la contribució dels diferents cabals d'aigua en fase líquida i en fase gas generats per la

presència de gradients de temperatura i pressió capil·lar prop de la superfície del sòl. Els resultats mostraren com a mesura que el sòl s'assecava la importància i la contribució del flux d'aigua en fase gas s'incrementava en relació amb el flux en fase líquida.

Posteriorment, i utilitzant una formulació basada en PdV, *Milly* [1984] va estimar l'error que la no inclusió dels diferents efectes tèrmics implicava en la dinàmica de l'aigua propera a la superfície del sòl. Els resultats obtinguts mostraven com els fluxos difusius d'aigua en fase gas, fluxos induïts per la presència de gradients de temperatura en el sòl, feien disminuir el cabal evaporatiu a la superfície. Aquesta disminució era més acusada en condicions de sòl àrides (5-15%). Tot i això, les simulacions realitzades per període de temps més elevats, 1 mes, mostraven com l'efecte global de la temperatura en el transport de l'aigua no afectava en més d'un 1% la quantitat total d'aigua evaporada.

En un treball posterior [*Monji et al.*, 1990] s'estudià la relació entre la dinàmica del CVA prop de la superfície del sòl i el cabal evaporatiu. Els autors d'aquest treball mostraren com la variació diària del CVA en els primers 4 centímetres del sòl es podia correlacionar amb la quantitat d'aigua evaporada al llarg del dia. Els resultats del treball posaren de manifest la complexitat dels diferents mecanismes responsables de les variacions diàries del CVA prop de la superfície del sòl. Els autors atribuïren l'increment diari del CVA prop de la superfície, increment que coincidia amb un moment de demanda evaporativa a la superfície, a l'existència de cabals d'aigua en fase gas generats per la presència de gradients de temperatura.

En un treball recent *Cahill i Parlange* [1998] han corroborat experimentalment la important contribució dels cabals d'aigua en fase gas al transport de l'aigua i de la calor prop de la superfície del sòl. La part experimental del treball, de característiques semblants a les dels treballs de *Rose i Jackson*, va consistir en la mesura i en

l'enregistrament cada 20 minuts dels valors de CVA i temperatura per 5 profunditats diferents (2, 4, 7, 10 i 15 cm) durant els set dies i les set nits que seguiren un episodi d'irrigació puntual d'un sòl en unes condicions ambientals naturals. Els cabals d'aigua en fase gas foren calculats de manera independent a partir de l'equació de conservació de l'aigua i de l'equació de conservació de l'energia. Els resultats obtinguts mostraven com en una franja compresa entre els 7 i 10 cm de profunditat del sòl, els cabals d'aigua en fase gas contribuïen en un 50% al transport de la calor i en un 25% al transport de l'aigua. Els resultats corresponents al perfil temporal del CVA per tres profunditats diferents, 2, 7 i 10 cm, mostrava igualment una evolució cíclica caracteritzada per un increment diari que coincidia amb les hores en què el cabal evaporatiu a la superfície era màxim. Tot i que aquest comportament diferia de la tendència observada en treballs experimentals anteriors [Or i Wraith, 2000], Cahill i Parlange [2000] argumentaren que en molts casos l'evolució temporal del CVA mostrava diferències en funció de la profunditat del sòl.

Un del objectius que Cahill i Parlange es plantejaren en aquest i en un treball posterior [Parlange *et al.*, 1998] fou proposar una nova teoria per al transport de l'aigua i l'energia dins la zona no saturada del sòl. Una teoria que permetés explicar les diferències observades entre els fluxos d'aigua en fase gas mesurats i calculats utilitzant la teoria de PdV. Segons la nova proposta, aquestes diferències eren atribuïbles al cabal convectiu en fase gas generat per l'expansió i la contracció de l'aire present en el sòl com a conseqüència de l'escalfament i el refredament cíclic del terra.

Malgrat que en molts casos l'ús de la formulació basada en l'equació 3.1 s'ha mostrat eficient a l'hora de predir les variacions estacionals de temperatura i CVA [Scanlon i Milly, 1994] o a l'hora de descriure l'estreta franja propera a la superfície del sòl on es produeix el procés evaporatiu [Yamanaka *et al.*, 1998], en altres casos, tal i com Cahill i Parlange [2000] apunten, "the Philip and de Vries theory gives paradoxical results when compared to field measurements". Cal assenyalar que amb

anterioritat al treball de Cahill i Parlange, altres autors [*Hanks et al.*, 1967; *Jackson et al.*, 1973, 1974 i *Kimball et al.*, 1971], havien qüestionat la capacitat de models basats en l'ús de coeficients de difusivitat específics per a cada fase per simular correctament el transport de l'aigua en condicions ambientals naturals. L'elevat grau d'incertesa en l'estimació dels diferents coeficients de difusivitat i factors incrementadors del cabal de vapor d'aigua, així com l'escàs coneixement de la dependència de tots aquests paràmetres amb el CVA i la temperatura, feien i fan encara avui difícil poder reproduir amb fidelitat resultats experimentals obtinguts en condicions ambientals naturals.

Cal assenyalar, igualment, que la presència d'elevats gradients verticals de temperatura i pressió capil·lar, gradients de difícil mesura experimental, limita en molts casos la capacitat dels treballs experimentals per estudiar amb detall la zona propera a la superfície del sòl on es localitza el procés evaporatiu. Aquest fet, juntament amb l'increment espectacular de la capacitat de càlcul dels ordinadors actuals, ha afavorit el desenvolupament i l'ús dels models de simulació a l'hora d'estudiar la dinàmica de l'aigua associada al procés evaporatiu localitzat prop de la superfície [*Boulet et al.*, 1997; *Yamanaka et al.*, 1998; *Saravanapavan i Salvucci*, 2000]. Així, per exemple, *Boulet et al.* [1997] mostren, en un treball recent centrat en l'estudi de l'evaporació en condicions àrides, la important contribució dels fluxos difusius en fase gas al transport de l'aigua en els primers 25 cm del sòl. Els resultats permeten dividir la zona del sòl propera a la superfície en dues parts en funció del sentit i la magnitud del flux difusiu d'aigua.

En un treball posterior de característiques semblants *Yamanaka et al.* [1998] estudiaren com les propietats físiques del sòl i les variacions de les condicions atmosfèriques a la superfície afectaven l'estructura de la zona on es produeix l'evaporació. La comparació entre dades experimentals i resultats obtinguts a partir d'un model numèric per al transport de l'aigua i l'energia permetia comprovar com l'evaporació es localitzava no a la superfície del sòl, sinó a una certa profunditat. En un

treball posterior, *Saravanapavan i Salvucci* [2000] utilitzen un model numèric semblant al desenvolupat per Yamanaka i basat en la formulació de PdV per estudiar la importància i el paper de les diferents fases en el transport i l'evaporació de l'aigua present en el sòl. Els resultats mostren com, tot i que prop de la superfície la fase gas domina el transport de l'aigua, és la fase líquida la que, a més profunditat, limita l'aportació d'aigua que diàriament s'evapora.

Tot i l'extensa bibliografia existent, els darrers treballs publicats han evidenciat que la correcta comprensió i descripció dels diferents mecanismes i processos que intervenen en el transport global de l'aigua en la zona no saturada del sòl continua mantenint-se encara avui com un important repte en el camp de la hidrologia [*Saravanapavan i Salvucci*, 2000]. Tal com *Cahill i Parlange* [2000] apunten, “the matter of describing coupled heat and moisture transport in soils remains unresolved” i “there has not been a satisfactory comparison of water vapor flux measured in field soils with theory for moderate soil moisture contents”. Manca a la bibliografia un estudi detallat que fixi la importància i el paper dels diferents mecanismes de transport en fase gas i en fase líquida. Un estudi que descrigui correctament el transport acoblat de l'energia i l'aigua en el sòl i que permeti, per tant, entendre millor la dinàmica del transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl en condicions ambientals naturals.

3.1.1 OBJECTIUS

(1) Desenvolupar un model matemàtic per al transport no isotèrmic d'aigua en l'interior del sòl i per a l'evaporació en la superfície considerant només mecanismes ben establerts i amb base fenomenològica.

(2) Implementar el model anterior en un codi numèric en 1D per al transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl subjecte a unes condicions de contorn a la superfície realistes. Aquestes condicions inclouen episodis de pluja, evaporació controlada per la pressió capil·lar i un balanç dels diferents termes energètics

localitzats a la superfície.

(3) Validar el codi mitjançant comparació amb resultats experimentals. Es pretén mostrar la capacitat del model, construït a partir d'una formulació basada només en els mecanismes clàssics de transport adaptats al medi porós, de simular correctament episodis d'assecamment progressiu d'un sòl sense vegetació exposat a unes condicions atmosfèriques naturals. Aquest objectiu s'assolirà mitjançant la simulació i la comparació amb resultats experimentals corresponents a dos treballs documentats a la bibliografia.

(4) Determinar i quantificar la importància dels diferents mecanismes de transport en fase líquida i en fase gas involucrats en el procés d'assecamment d'un sòl inicialment humit i sense vegetació exposat a unes condicions atmosfèriques naturals.

(5) Descriure amb detall la zona propera a la superfície del sòl on es localitza el procés evaporatiu. L'elevada resolució espacial del codi numèric ens ha de permetre estructurar i distingir les diferents zones presents en la franja del sòl propera a la superfície on es localitza el procés evaporatiu. S'estudiarà igualment el paper que juguen les diferents fases en el transport.

(6) Identificar els diferents estadis que determinen l'evolució del cabal d'evaporació a la superfície en condicions no isotèrmiques

3.2 MODELITZACIÓ

Les equacions que descriuen el transport de l'aigua i de l'energia en el sòl estan acoblades a través de la dependència amb la temperatura de diferents propietats físiques de l'aigua, viscositat μ , tensió superficial σ , i pressió de vapor de l'aigua P_{vap} , i a través de la participació dels fluxos de calor sensible associats als cabals màssics en el transport de l'energia. La simulació del transport d'aigua en medi porós en condicions no isotèrmiques s'haurà de basar, per tant, en un esquema de càlcul que

consideri la resolució conjunta del transport de l'aigua i de l'energia.

El model de transport de l'aigua i de l'energia en medi porós s'ha basat en la formulació proposada per *Bear i Bachmat* [1991]. Aquesta formulació considera l'existència de quatre balanços de conservació diferents, tres per a la matèria i un per a l'energia. Els balanços màssics inclouen un balanç d'aigua per a cadascuna de les fases, gas i líquida, i un balanç de massa global per a la fase gas (aire sec i vapor d'aigua). El balanç d'energia és únic per a totes les fases i espècies presents en el sòl (s'ha considerat, així doncs, l'existència d'equilibri tèrmic local entre totes les fases).

Les equacions de conservació per a l'aigua en fase gas i en fase líquida inclouen cabals màssics convectius, dispersius i difusius. Les equacions inclouen igualment un terme de transferència interfàsica entre la fase líquida i la fase gas que comptabilitza els efectes de l'evaporació i la condensació. L'equació de conservació per a l'energia comptabilitza el transport conductiu, així com el transport energètic associat als diferents cabals màssics en fase líquida i gas.

Les equacions de conservació per a l'aigua i l'energia, juntament amb les expressions per als diferents cabals i les relacions entre les diferents variables, formen un sistema amb variables dependents: pressió de l'aigua P_l i temperatura T . Aquest sistema es resoldrà numèricament utilitzant la tècnica de les diferències finites per avaluar els fluxos i el mètode dels volums finits per a les equacions de conservació.

3.2.1 EQUACIONS FONAMENTALS

El moviment de l'aigua en medi porós pot ser descrit mitjançant l'equació de la conservació de la matèria aplicada a cadascuna de les fases que intervenen en el transport [*Bear i Bachmat*, 1991].

Balanç de conservació de l'aigua en fase líquida:

$$\frac{\partial \theta_l \rho_l}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_l \mathbf{q}_{\text{liq}} - f_{LG} \quad 3.2$$

on ρ_l (kg/m³) és la densitat de l'aigua en fase líquida, θ_l (m³/m³) és el contingut volumètric de l'aigua en fase líquida CVA, $\mathbf{q}_{\text{liq}}$ (m/s) és el flux de la fase líquida i el terme f_{LG} (kg/m³s) quantifica el flux interfàsic d'aigua per unitat de volum entre la fase líquida i la fase gas.

Balanç de conservació de vapor d'aigua:

$$\frac{\partial \theta_g \rho_{\text{vap}}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_{\text{vap}} \mathbf{q}_{\text{gas}} + \theta_g \mathbf{J}_{\text{hg}}) + f_{LG} \quad 3.3$$

on ρ_v (kg/m³) és la concentració massica de l'aigua en fase gas, θ_g (m³/m³) és el contingut volumètric de la fase gas ($\theta_l + \theta_g = \varepsilon$, essent ε la porositat del sòl) i $\mathbf{q}_{\text{gas}}$ (m/s) és el flux convectiu de la fase gas. El terme $\mathbf{J}_{\text{hg}}$ (kg/m²s) és el flux dispersiu hidrodinàmic.

Balanç de conservació de la fase gasosa:

$$\frac{\partial \theta_g \rho_g}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_g \mathbf{q}_{\text{gas}}) + f_{LG} \quad 3.4$$

on ρ_g (kg/m³) és la densitat de la fase gas, suma de les concentracions de l'aigua i l'aire sec en fase gas.

A números de Reynolds per sota un valor entre 10 i 1, el flux convectiu d'aigua en fase líquida, $\mathbf{q}_{\text{liq}}$, és proporcional als gradients de pressió i pot expressar-se segons la llei de Darcy generalitzada [Bear y Bachmat, 1991]:

$$\mathbf{q}_{liq} = - \left[\frac{k_i \cdot k_r}{\mu_l} \cdot (\nabla P_l - \rho_l g \nabla z) \right] \quad 3.5$$

on k_i és la permeabilitat intrínseca (m^2), k_r és la permeabilitat relativa, μ_l ($kg/m \cdot s$) és la viscositat de l'aigua, g ($=9.806 \text{ m/s}^2$) és l'acceleració de la gravetat i P_l (Pa) és la pressió manomètrica de l'aigua.

El terme $\mathbf{J}_{hg}$ ($kg/m^2 \cdot s$) present en l'equació 3.3 és el flux dispersiu hidrodinàmic, resultat de la suma dels fluxos difusiu i dispersiu mecànic i pot expressar-se en un medi isòtrop com [Bear i Bachmat, 1991]:

$$\mathbf{J}_{hg} = - \left(\frac{D_g}{\tau_g} \mathbf{I} + \mathbf{D}_v \right) \cdot \nabla \rho_v \quad 3.6$$

on D_g (m^2/s) és el coeficient de difusió molecular pel vapor d'aigua en aire, $\mathbf{I}$ és la matriu identitat, τ_g és la tortuositat de la fase gas i $\mathbf{D}_v$ (m^2/s) és la matriu dels coeficients de dispersió mecànica.

En aquest model hom considera que la concentració del vapor d'aigua en la fase gas, ρ_v , es troba en equilibri amb l'aigua líquida dins el porus. Aquesta concentració depèn de la pressió a saturació del vapor d'aigua, funció de la temperatura, i de la pressió manomètrica de l'aigua en la fase líquida, segons la relació proposada per Kelvin [Bear i Bachmat, 1991]

$$\rho_v = \rho_{v_sat} \exp \left(\frac{P_l \cdot M_{aigua}}{\rho_{liq} \cdot RT} \right) \quad 3.7$$

La concentració del vapor saturat ρ_{v_sat} es calcula a partir de la llei dels gasos ideals:

$$\rho_{v_sat} = \frac{P_{vap} \cdot M_{aigua}}{RT} \quad 3.8$$

on R és la constant dels gasos ideals, M_{aigua} ($=0.018016$ kg/mol) és la massa molecular de l'aigua, T és la temperatura (K) i P_{vap} (Pa) és la pressió de vapor de l'aigua funció de la temperatura.

El terme ρ_g present en l'equació 3.4 és la densitat de la fase gas igual a la suma de les concentracions màssiques de l'aigua i l'aire sec en fase gas

$$\rho_g = \rho_{aire_sec} + \rho_v \quad 3.9$$

La concentració de l'aire sec ρ_{aire_sec} pot calcular-se a partir de la llei dels gasos ideals

$$\rho_{aire_sec} = \frac{P_{aire_sec} \cdot M_{aire_sec}}{RT} \quad 3.10$$

on la pressió parcial de l'aire sec, P_{aire_sec} , (Pa) es calcula a partir de

$$P_{gas} = P_{vap} + P_{aire_sec} \quad 3.11$$

Negligint la pressió estàtica del gas i suposant que els porus estan connectats fins a la superfície resulta que P_{gas} és igual a la pressió atmosfèrica P_{atm} .

Balanç d'energia global pel sòl:

El transport de l'energia dins el subsòl pot ser descrit a partir del balanç de conservació aplicat a cadascuna de les fases presents en el sòl: sòlida, líquida i gasosa. En condicions naturals del sòl, la velocitat de transferència tèrmica entre les fases és superior a la velocitat dels fluxos energètics associats als fluxos màssics [Milly, 1982]. En aquestes circumstàncies podem suposar l'existència d'equilibri tèrmic local i una

temperatura comuna per totes les fases. En aquest cas l'expressió del balanç d'energia en un volum de control representatiu és [Bear i Bachmat, 1991]:

$$\frac{\partial (\theta_l \rho_l u_l + \theta_g \rho_g u_g + (1-\varepsilon) \rho_s u_s)}{\partial t} = \nabla (\rho_l q_l h_l + \rho_g q_g h_g + \theta_g J_{hg} (u_v - u_a) - (\lambda_{eff} + \theta_l D_{ml}^H) \cdot \nabla T) \quad 3.12$$

on u_l , u_g i u_s (kJ/kg) fan referència a les energies internes específiques corresponents al líquid, al gas i al sòlid, respectivament. Les entalpies específiques pel líquid i pel gas es representen per h_l i h_g (kJ/kg). El valor de l'energia interna i de l'entalpia pel gas, per unitat de volum, es prenen com la suma de les corresponents energies internes i entalpies per l'aire sec i pel vapor d'aigua,

$$\rho_g u_g = \rho_v u_v + \rho_{aire_sec} u_{aire_sec} \quad 3.13$$

i

$$\rho_g h_g = \rho_v h_v + \rho_{aire_sec} h_{aire_sec} \quad 3.14$$

El terme $\theta_g J_{hg} (u_v - u_a)$ té en compte les diferències d'energia associades als fluxos difusius/dispersius de les diferents espècies en fase gas. En el darrer terme de l'equació 3.12, λ_{eff} (kW/m K) és la conductivitat tèrmica efectiva, paràmetre que ens indica l'habilitat del sòl per conduir un flux de calor en presència d'un gradient de temperatura i $D_{ml}^H = \alpha_{lv} v_l \rho_l C v_l$ és el coeficient de dispersió mecànica de l'energia sensible on el terme v_l és igual a q_l / θ_l .

3.2.2 RELACIONS ADDICIONALS

Relacions hidràuliques aigua/sòl

El CVA en fase líquida, θ_l , és la variable que determina l'estat de saturació del

sòl i pot definir-se com la relació entre el volum ocupat per l'aigua en fase líquida per unitat de volum de medi porós. Aquesta variable mostra una dependència amb la pressió capil·lar P_c (Pa), i la relació hidràulica que s'estableix entre ambdues variables és característica per cada tipus de sòl. La pressió capil·lar P_c es defineix com la diferència, que per efectes de capil·laritat, s'observa entre la pressió de la fase gas i la pressió de la fase líquida. Aquesta diferència de pressions es pot expressar en termes de càrrega matricial, ψ (m), a través de la relació:

$$P_c = -\psi \rho_l g \quad 3.15$$

Per altra banda, la permeabilitat relativa, k_r , depèn de θ_l , i a través d'aquesta de ψ . En el present treball s'han emprat dos tipus de funcions diferents per caracteritzar la dependència de θ_l i k_r amb ψ . La primera correspon a l'expressió proposada per *Brooks i Corey* [1964] i la segona a la proposada per *Haverkamp et al.* [1977] amb modificacions introduïdes posteriorment. Per a Brooks i Corey, la relació entre el contingut volumètric, θ_l , i la càrrega matricial ψ s'expressa com:

$$\begin{aligned} \theta_l &= \left(\frac{\psi_b}{\psi} \right)^\lambda \cdot (\varepsilon - \theta_r) + \theta_{wr} \quad ; \quad \psi < \psi_b \\ \theta_l &= \varepsilon \quad ; \quad \psi > \psi_b \end{aligned} \quad 3.16$$

on λ és l'índex de distribució de grandària del porus, ψ_b és el valor corresponent a la pressió de bombolla o valor mínim a partir del qual comença a coexistir una fase contínua d'aire dins la matriu que forma el sòl i θ_r és el contingut residual en aigua (m^3/m^3).

La relació entre k_r i la càrrega matricial ψ s'expressa com:

$$\begin{aligned}
 k_r &= \left(\frac{\psi_b}{\psi} \right)^\eta & ; \quad \psi < \psi_b \\
 k_r &= 1 & ; \quad \psi > \psi_b
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

essent

$$\eta = 2 + 3 \cdot \lambda \tag{3.18}$$

La proposta de Haverkamp per descriure la relació entre θ_l i la càrrega matricial, ψ , s'expressa com:

$$\theta_l = \frac{\alpha (\theta_s - \theta_r)}{\alpha + |\psi|^\beta} + \theta_r \tag{3.19}$$

on α i β són paràmetres d'ajust dependents del tipus de terra. Quan s'empria l'equació 3.19 la relació entre k_r i ψ s'ha suposat:

$$k_r = a |\psi|^b \tag{3.20}$$

on a i b tornen a ser paràmetres d'ajust específics pel tipus de terra.

Els efectes de la temperatura en la relació entre θ_l i ψ s'han tingut en compte utilitzant la teoria proposada per *Liu i Dane* [1993]. Segons aquesta teoria, l'aigua present en el sòl es troba tant en forma contínua com en forma de petits paquets aïllats rodejats per la fase gasosa. La teoria considera (1) que la pressió de la fase líquida dins el sòl correspon a la pressió de l'aigua en forma contínua, θ_{cont} , i (2) que, en augmentar la temperatura, es produeix un flux d'aigua des dels paquets aïllats d'aigua cap a la fase líquida contínua. Aquest increment de la fase líquida contínua provoca una modificació en el contingut total d'aigua a causa només d'efectes de temperatura. Aquesta modificació pot expressar-se a través de la següent equació

$$\theta(\psi, T) = \theta_r(T) + \frac{\theta_s - \theta_r(T)}{\theta_s} \cdot \theta_{cont}(\psi^0) \quad 3.21$$

on θ_s és el valor del CVA a saturació, $\theta_r(T)$ és el contingut residual d'aigua a la temperatura T i $\theta_{cont}(\psi^0)$ és el contingut volumètric de la fase líquida contínua calculat a partir de les expressions 3.16 o 3.19. ψ^0 és la càrrega matricial a la temperatura de referència T^0 , temperatura a la qual s'ha obtingut la corba de contingut $\theta_l(\psi)$. La dependència de la càrrega matricial ψ amb la temperatura s'expressa a partir de la relació [Liu i Dane, 1993]:

$$\frac{\psi(T)}{\psi(T^0)} = \frac{\sigma(T)}{\sigma(T^0)} \cdot \frac{\rho_l(T^0)}{\rho_l(T)} \quad 3.22$$

on σ (N/m) és la tensió superficial de l'aigua en fase líquida.

La variació lineal de θ amb θ_{cont} mostrada a l'equació 3.21 assumeix: (1) que el contingut d'aigua continu, θ_{cont} , és 0 quan el contingut total és igual al contingut residual ($\theta = \theta_r$); i (2) que el contingut continu, θ_{cont} , és igual al contingut total quan el sòl es troba saturat ($\theta_{cont} = \theta_l$ quan $\theta_l = \varepsilon$). L'ús de l'equació 3.21 requereix conèixer la dependència del contingut residual amb la temperatura $\theta_r(T)$. A partir de dades experimentals per diversos terres procedents d'estudis previs realitzats per *Haridasan i Jensen* [1972], *Hopmans i Dane* [1986 a, b] i *Shee i Sleep* [1998], s'ha proposat una variació lineal del contingut volumètric residual amb la temperatura similar a la proposada per *Shee i Sleep* [1998]. Aquesta variació s'expressa com:

$$\frac{\theta_r(T)}{\theta_r^0} = 1.073 + 4 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad 3.23$$

on T (K) és la temperatura i θ_r^0 és el contingut residual a la temperatura de referència, $T^0 = 293.15$ K.

Coeficient de dispersió longitudinal D_{vg}

El coeficient de dispersió longitudinal D_{vg} , terme que participa en el càlcul del flux dispersiu hidrodinàmic $\mathbf{J}_{hg}$, equació 3.6, és l'únic component de la matriu del tensor de dispersió mecànica per un flux en una dimensió, $\mathbf{D}_v$, que no té valor igual a 0, i es pot estimar a partir de [Bear, 1972]:

$$D_{vg} = \alpha_{lg} \cdot \frac{q_g}{\theta_g} \quad 3.24$$

on α_{lg} (m) és la dispersivitat longitudinal per a la fase gas. Diversos autors han avaluat aquest paràmetre per diferents graus de saturació en aigua del sòl amb valors que oscil·len des de 5.5 cm per una columna de 6 metres de longitud [Wierenga i van Genuchten, 1989], fins a valors compresos entre 4.5 i 28.8 cm [Jaynes, 1991]. Els resultats experimentals realitzats en condicions de no saturació mostren com la dispersivitat longitudinal augmenta a mesura que disminueix el grau de saturació del sòl [van Genuchten i Wierenga, 1977; van Genuchten et al., 1977]. En aquest treball la variació de la dispersivitat longitudinal en fase gas en funció del contingut volumètric de la fase gas, θ_g , s'ha estimat a partir de les simulacions numèriques dutes a terme per Sahimi et al. [1986] i les dades experimentals obtingudes per Haga et al. [1999]. La figura 3.1 mostra aquestes dades junt amb l'equació

$$\alpha_{lg} = \alpha_{lg|sat} \cdot \left(13.6 - 16 \cdot \left(\frac{\theta_g}{\varepsilon} \right) + 3.4 \cdot \left(\frac{\theta_g}{\varepsilon} \right)^5 \right) \quad 3.25$$

resultat de la correlació de les mateixes. A 3.25 $\alpha_{lg|sat}$ és la dispersivitat longitudinal en condicions de saturació. En aquest treball s'ha emprat $\alpha_{lg|sat} = 0.078$ m d'acord amb els resultats experimentals de Biggar i Nielsen [1976] per un terreny agrícola saturat.

Tortuositat de la fase gas τ_g

La tortuositat de la fase gasosa, τ_g , terme present en l'equació 3.6, representa la disminució que sobre la difusió exerceix el medi porós, respecte a la difusió en un fluid homogeni. Entre les diferents propostes empíriques existents per avaluar aquesta tortuositat en un medi parcialment saturat, s'ha escollit el segon model de Millington i Quirk [Millington, 1959; Millington i Quirk, 1960]:

$$\tau_g = \frac{1}{S_g \varepsilon^{1/3}} \quad 3.26$$

d'acord amb el suggeriment de Jin i Jury [1996]. L'equació 3.26 proporciona valors intermedis entre les equacions de Penman i el primer model de Millington i Quirk de les quals es coneix que subestimen o sobrevaloren la tortuositat [Cohen i Ryan, 1990]. L'estudi de dades experimentals obtingudes al laboratori efectuat per Jin i Jury [1996] dona com a resultat que aquest segon model de Millington i Quirk [1960] és més apropiat per descriure la tortuositat en un medi no saturat. Addicionalment, l'estudi dels coeficients de difusió mesurats en treballs de camp per Lahvis et al. [1999] i que es mostren a la figura 3.2, reafirmen la idoneïtat de l'equació 3.26 com a estimació de τ_g . Cal esmentar que en el treball original de Lahvis et al. [1999] no es fa referència als treballs de Millington i Quirk [1960]

Coefficient de difusió molecular D_g

La dependència amb la temperatura del coeficient de difusió molecular D_g , terme present a l'equació 3.6, pot expressar-se com [Reid et al., 1970]:

$$D_g(T) = D_g(T^0) \cdot \left(\frac{T}{T^0} \right)^{1.823} \quad 3.27$$

on $D_g(T^0)$ és el valor del coeficient de difusió molecular en aire a la temperatura de

referència ($T_0 = 298 \text{ K}$).

Variació de les propietats físiques de l'aigua en fase líquida amb la temperatura

La dependència amb la temperatura de la viscositat μ_l , la tensió superficial σ i la densitat de la fase líquida ρ_l és la responsable de l'efecte directe que les variacions de temperatura exerceixen en el cabal de l'aigua en fase líquida. En el cas de la viscositat i la densitat de l'aigua, aquesta dependència es pot avaluar mitjançant les correlacions construïdes a partir de dades experimentals.

La variació de la viscositat μ_l amb la temperatura es pot aproximar com [Cohen i Ryan, 1989]:

$$\mu_l = \mu_l^0 \cdot \left(\frac{T}{273.15} \right)^{-7.14}; \quad 278 \text{ K} < T < 313 \text{ K} \quad 3.28$$

on $\mu_l^0 = 7.44 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ és el valor de la viscositat a la temperatura de referència (293 K) i T és la temperatura (K).

La variació de la tensió superficial σ amb la temperatura s'expressa a partir de la correlació basada en les dades experimentals de Grant i Salehzadeh [1996].

$$\sigma(T) = 0.117 - 1.533 \cdot 10^{-4} \cdot T; \quad 278 \text{ K} < T < 335 \text{ K} \quad 3.29$$

La densitat de l'aigua en fase líquida ρ_l varia amb la temperatura d'acord amb l'expressió [Welty, 1989]:

$$\rho_l = 749.62 + 1.88 \cdot T - 3.52 \cdot 10^{-3} \cdot T^2; \quad 273 \text{ K} < T < 340 \text{ K} \quad 3.30$$

on T és la temperatura (K).

Conductivitat tèrmica efectiva λ_{eff}

El valor de la conductivitat tèrmica efectiva λ_{eff} (W/m K), paràmetre present en l'equació de conservació de l'energia dins el sòl (3.12), s'ha calculat a partir de l'expressió tal com la refereix *Campbell* [1994]:

$$\lambda_{eff} = A + B\theta_l - (A - D)\exp[-(C\theta_l)^4] \quad 3.31$$

on A , B , D (W/m K) i C (m³/m³) són coeficients que depenen entre d'altres factors de la porositat del sòl, la proporció de quars en fase sòlida i la proporció granulomètrica del terra. Aquest paràmetres s'avaluen a partir de les expressions [*Campbell*, 1994]:

$$A = 0.65 - 0.78\rho_b + 0.60\rho_b^2 \quad 3.32$$

$$B = 2.8(1 - \varepsilon)\theta_l \quad 3.33$$

$$C = 1 + 2.6 \cdot m_c^{-1/2} \quad 3.34$$

$$D = 0.03 + 0.7(1 - \theta_{sat})^2 \quad 3.35$$

on ρ_b és la densitat aparent del medi (kg/m³) i m_c és la fracció volumètrica ocupada per l'argila.

3.2.3 CONDICIONS DE CONTORN

Evaporació a la superfície

La condició de contorn pel transport de l'aigua en fase líquida a la superfície del sòl es de tipus Robin i s'especifica mitjançant un flux d'evaporació J_{evap} (kg/m²s) governat per la pressió del vapor d'aigua en fase líquida a la superfície. Aquest cabal evaporatiu depèn, entre d'altres factors, del perfil de velocitat del vent, la turbulència atmosfèrica, del grau d'humitat de l'atmosfera i la seva temperatura, així com també

del grau de saturació del sòl i la seva temperatura. Altres factors geomètrics com la rugositat del sòl o la presència de vegetació influeixen també en el seu valor. L'expressió d'aquest cabal evaporatiu és:

$$J_{evap} = -k'_{atm} \cdot (\rho_v|_{atm} - \rho_v|_{z=0}) \quad 3.36$$

on k'_{atm} (m/s) és el coeficient de transferència de massa entre la superfície i l'atmosfera. En el cas d'una atmosfera neutra es pot calcular a partir de la correlació semiempírica de *Brutsaert* [1975] amb les modificacions proposades per *Grifoll i Cohen* [1994]. A 3.36 $\rho_v|_{atm}$ és la concentració massica de vapor d'aigua en el sí de l'atmosfera.

Escandall de fluxos d'energia a la superfície del sòl

L'escandall de fluxos a la superfície del sòl iguala els fluxos que arriben a la superfície del sòl amb tots els fluxos d'energia que surten de la mateixa superfície. Durant el dia, el terme radiatiu més important és la radiació solar incident i la seva oscil·lació diària condiciona la distribució espacial i temporal de la temperatura en el sòl, així com el valor del cabal evaporatiu a la superfície. Durant la nit, en absència de radiació solar incident, la radiació d'ona llarga emesa pel sòl és el terme radiatiu majoritari i és el responsable del refredament de la superfície del sòl.

La condició de contorn a la superfície s'expressa, per tant, com:

$$R_n + Q_{conv} + \rho_w \cdot q_{w,0} \cdot h_{w,0} = G \quad 3.37$$

on R_n és la radiació neta a la superfície del sòl (W/m²), Q_{conv} (W/m²) és el flux de calor convectiu que prové de l'atmosfera i el producte $\rho_w \cdot q_w \cdot h_{w0}$ considera el flux de calor sensible que acompanya l'aigua que travessa la superfície sòl-atmosfera. En cas de pluja, $\rho_w \cdot q_w$ (kg/m²s) és el flux màssic d'aigua que s'infiltra i h_{w0} és la seva entalpia

específica. En cas d'evaporació, $\rho_w \cdot q_w = J_{evap}$ és el flux evaporatiu i h_{w0} l'entalpia del vapor d'aigua a les condicions de superfície. És en aquest darrer cas que aquest terme de 3.37 pot esdevenir important, ja que h_{w0} incorpora el valor de l'entalpia de vaporització. El flux de calor que per diferents mecanismes s'endinsa en el sòl es denota per G .

La radiació neta R_n és el resultat de la suma dels diferents termes radiatius que incideixen i es reflecteixen a la superfície del sòl [Bras, 1990]. Inclou la radiació d'ona curta provinent de la radiació solar, R_s (0.15-3 μm); la reflexió d'ona curta a la superfície, aR_s ; la radiació d'ona llarga provinent de l'atmosfera, bàsicament del vapor d'aigua L_{atm} , i, finalment, l'emissió d'ona llarga que emet el terra pel simple fet de tenir temperatura, $L_{sòl}$. Si assumim que el signe dels fluxos incidents és positiu i el signe dels fluxos que es reflecteixen és negatiu, el balanç dels diferents fluxos radiatius a la superfície pot expressar-se com:

$$R_n = R_s - a_L R_s + L_{atm} - L_{sòl} \quad 3.38$$

on a_L és l'albedo, paràmetre que proporciona la relació entre la radiació reflectida i la radiació incident a la superfície del sòl. El seu valor depèn de les característiques de cada superfície i augmenta conforme el terra és més sec. En aquest treball s'emprarà el valor constant $a_L=0.34$, valor mig per a la superfície del sòl [Bras, 1990].

La radiació d'ona curta que arriba a la superfície del sòl, R_s , es calcula a partir de la radiació solar incident al pla tangent a la hipotètica esfera que formen les capes més elevades de l'atmosfera en la vertical de la superfície objecte de càlcul. Després es té en compte l'absorció de l'atmosfera i l'atenuació provocada pels núvols, R_o . El valor de R_o varia segons la posició geogràfica i l'època de l'any i pot calcular-se a partir de l'expressió:

$$R_o = \frac{W_o}{r^2} \sin \alpha \quad 3.39$$

on α , altitud solar, és l'angle que forma la radiació solar incident amb el pla tangent a un punt situat a la superfície de la Terra, W_o és el valor de la intensitat de la radiació solar incident en el pla perpendicular a la línia que uneix el centre de la Terra amb el centre del Sol, de valor aproximat 1353 W/m^2 i r és la relació entre la distància actual Terra-Sol i la distància mitjana Terra-Sol. L'avaluació dels diferents paràmetres presents en l'equació 3.39 es mostra a la taula 3.1.

Part de la radiació solar incident a les capes altes de l'atmosfera s'absorbeix i es dispersa en passar a través d'ella. La majoria de les expressions que permeten quantificar l'efecte de la dispersió atmosfèrica en la intensitat de la radiació solar incident tenen una naturalesa empírica. En el nostre cas utilitzarem l'aproximació proposada per *Eagleson* [1970]:

$$\frac{R_c}{R_o} = \exp(-n \cdot a \cdot m_o) \quad 3.40$$

on R_c és la intensitat de la radiació solar després de considerar els efectes de l'atmosfera, n és un factor de turbiditat de l'aire que pot oscil·lar entre un valor de 2 per l'aire clar de muntanya fins a 4 o 5 per zones urbanes contaminades i m_o és un paràmetre adimensional que comptabilitza l'efecte de la massa òptica de l'aire i que pot ser avaluat tal com mostra la taula 3.1.

La presència de núvols a l'atmosfera afecta també la intensitat de la radiació solar incident. Aquest efecte variarà en funció de l'alçada, la forma o l'amplitud dels núvols. En el nostre cas aquest efecte s'avaluarà com [Bras, 1990]:

$$\frac{R_s}{R_c} = 1 - 0.6N^2 \quad 3.41$$

on N és la fracció de núvols que cobreix el cel i que pot oscil·lar entre 0 i 1.

A part de la radiació d'ona curta procedent del Sol, la superfície del sòl rep també la radiació tèrmica d'ona llarga procedent principalment del vapor d'aigua present a l'atmosfera. La intensitat d'aquesta radiació pot avaluar-se d'acord amb la següent expressió:

$$L_{atm} = \varepsilon_a \sigma_{SB} T_{aire}^4 K_n \quad 3.42$$

on σ_{SB} és la constant de Stefan-Boltzmann i T_{aire} és la temperatura de l'aire (K), ε_a és l'emissió atmosfèrica (veure taula 3.1), i K_n és l'increment d'emissió causat per la presència de núvols.

La intensitat de la radiació d'ona llarga que emet el sòl pot avaluar-se a partir de la llei d'Stefan-Boltzmann:

$$L_{sòl} = \sigma_{SB} \cdot \varepsilon_{sòl} \cdot T_{sòl}^4 \quad 3.43$$

on l'emissió del terra $\varepsilon_{sòl}$ és més gran que 0.95 i en aquest cas s'igualava al valor corresponent a un cos negre i $T_{sòl}$ és la temperatura de la superfície del sòl.

La transferència convectiva de calor des l'atmosfera a la superfície del sòl, Q_{conv} , terme present en l'equació 3.37, s'expressa com:

$$Q_{conv} = h_{atm} \cdot (T_{aire} - T|_{z=0}) \quad 3.44$$

on h_{atm} (m/s) és el coeficient de transferència d'energia entre la superfície i l'atmosfera calculat de manera anàloga al coeficient de transferència de massa present en l'equació 3.36.

Condicions a l'extrem inferior del sistema

La condició de contorn inferior per al transport de l'aigua en fase líquida, equació 3.2, s'ha escollit de tipus Newmann, $\partial P_l / \partial z|_{z=z_{max}} = 0$. Aquesta condició implica la presència només de cabal d'aigua generat per efectes de gravetat en el límit inferior del sistema. Per al transport del vapor d'aigua, equació 3.3, s'ha fixat també una condició de tipus Newmann, $\partial \rho_{vap} / \partial z|_{z=z_{max}} = 0$ en el mateix extrem inferior. Condició que implica que el cabal difusiu de vapor d'aigua és nul a l'extrem inferior del sistema. Per al transport de la fase gasosa en conjunt, equació 3.4, la condició de contorn inferior que s'ha aplicat és de tipus Dirichlet i s'expressa com $q_g = 0$.

Per al transport de l'energia, la condició de contorn inferior utilitzada ha estat de tipus Newmann, de manera que s'ha negligit el transport d'energia causat per gradients de temperatura, $\partial T / \partial z|_{z=z_{max}} = 0$. En la majoria dels casos les variacions cícliques diàries de la temperatura del sol s'observen només en una estreta franja propera a la superfície del sol. A una profunditat major les diferències que s'observen són mínimes i són degudes a variacions estacionals.

3.2.4 EQUACIONS DE TRANSPORT DISCRETITZADES

Un objectiu d'aquest capítol és la confecció d'un codi de càlcul per a la simulació dels fenòmens de transport en la dimensió vertical segons el model que acabem de descriure. El primer pas serà discretitzar les equacions presentades fins ara en forma contínua. Les equacions unidimensionals pel transport de l'aigua en fase líquida i vapor, l'aire i l'energia s'han discretitzat segons el mètode dels volums finits [Patankar, 1980; Grifoll i Cohen, 1999]. S'ha dividit l'espai unidimensional utilitzant una malla distribuïda de manera irregular. Cada divisió s'ha identificat amb un volum de control sobre el qual hem aplicat el corresponent balanç de conservació.

Discretització de les equacions de conservació

Per a l'aigua en fase líquida l'equació discretitzada té la forma:

$$\frac{\theta_{li}^{j+1} \rho_{li}^{j+1} - \theta_{li}^j \rho_{li}^j}{t^{j+1} - t^j} = - \frac{1}{z_{i+\frac{1}{2}} - z_{i-\frac{1}{2}}} \cdot \left[\rho^{j+1}{}_{li+\frac{1}{2}} \mathbf{q}^{j+1}{}_{li+\frac{1}{2}} - \rho^{j+1}{}_{li-\frac{1}{2}} \mathbf{q}^{j+1}{}_{li-\frac{1}{2}} \right] - f^{j+1}{}_{LG\ i}$$

3.45

Per a l'aigua en fase gas:

$$\frac{\theta_{gi}^{j+1} \rho_{vi}^{j+1} - \theta_{gi}^j \rho_{vi}^j}{t^{j+1} - t^j} = - \frac{1}{z_{i+\frac{1}{2}} - z_{i-\frac{1}{2}}} \cdot \left[\rho^{j+1}{}_{vi+\frac{1}{2}} \mathbf{q}^{j+1}{}_{gi+\frac{1}{2}} + \theta^{j+1}{}_{gi+\frac{1}{2}} \mathbf{J}^{j+1}{}_{hg\ i+\frac{1}{2}} \right. \\ \left. - \rho^{j+1}{}_{vi-\frac{1}{2}} \mathbf{q}^{j+1}{}_{gi-\frac{1}{2}} - \theta^{j+1}{}_{gi-\frac{1}{2}} \mathbf{J}^{j+1}{}_{hg\ i-\frac{1}{2}} \right] + f^{j+1}{}_{LG\ i}$$

3.46

I per a la fase gasosa:

$$\frac{\theta_{gi}^{j+1} \rho_{gi}^{j+1} - \theta_{gi}^j \rho_{gi}^j}{t^{j+1} - t^j} = - \frac{1}{z_{i+\frac{1}{2}} - z_{i-\frac{1}{2}}} \cdot \left[\rho^{j+1}{}_{gi+\frac{1}{2}} \mathbf{q}^{j+1}{}_{gi+\frac{1}{2}} - \rho^{j+1}{}_{gi-\frac{1}{2}} \mathbf{q}^{j+1}{}_{gi-\frac{1}{2}} \right] + f^{j+1}{}_{LG\ i}$$

3.47

on el subíndex i fa referència a la posició dins la malla discretitzada i el subíndex j fa referència al temps.

L'equació discretitzada per al transport de l'energia té la forma:

$$\frac{E_i^{j+1} - E_i^j}{t^{j+1} - t^j} = - \frac{1}{z_{i+\frac{1}{2}} - z_{i-\frac{1}{2}}} \cdot \left[(Q^{j+1}{}_{conv} + Q^{j+1}{}_{cond} + Q^{j+1}{}_{disp})_{i+\frac{1}{2}} \right]$$

$$\left. -\left(Q^{j+1}_{conv} + Q^{j+1}_{cond} + Q^{j+1}_{disp}\right)_{i-1/2} \right] \quad 3.48$$

on la quantitat d'energia en un volum de control, i , ve donada per:

$$E_i = \theta_{g i} \rho_{g i} u_{g i} + \theta_{l i} \rho_{l i} u_{l i} + (1 - \varepsilon) \rho_{s i} u_{s i} \quad 3.49$$

i els fluxos convectiu, dispersiu i conductiu s'expressen com:

$$Q_{conv m} = \rho_{g m} \mathbf{q}_{g m} h_{g m} + \rho_{l m} \mathbf{q}_{l m} h_{l m} \quad 3.50$$

$$Q_{disp m} = \theta_{g m} \mathbf{J}_{hg m} (u_v - u_a)_m \quad 3.51$$

$$Q_{cond m} = -\left(\lambda_{eff} + \theta_l D_{ml}^H\right)_m \frac{T_n - T_{n-1}}{z_n - z_{n-1}} \quad 3.52$$

on els termes u i h fan referència a l'energia interna i l'entalpia, respectivament, i on el subíndex m pot ser igual a $i+1/2$ o $i-1/2$ (quan $m = i+1/2$ n val $i+1$ i quan $m = i-1/2$ n val i).

Discretització dels fluxos

La forma discretitzada dels fluxos màssics presents en les equacions anteriors és:

$$\mathbf{q}_{l m} = -\frac{k_i k_{r m}}{\mu_{l m}} \cdot \left[\frac{P_{l n} - P_{l n-1}}{z_n - z_{n-1}} - \rho_{l m} \mathbf{g} \right] \quad 3.53$$

i

$$\mathbf{J}_{hg} = -\left(\frac{D_g}{\tau_{g m}} + D_{vg m} \right) \cdot \frac{\rho_{v n} - \rho_{v n-1}}{z_n - z_{n-1}} \quad 3.54$$

3.2.5 ESQUEMA DE LA SOLUCIÓ NUMÈRICA

Les equacions per als balanços de massa i energia (equacions 3.2, 3.3, 3.4 i 3.12), juntament amb les expressions per als diferents cabals màssics (equacions 3.5, 3.6), les relacions hidràuliques pròpies del sòl (equacions 3.16 i 3.17 o 3.19 i 3.20), així com les relacions termodinàmiques que fixen la relació entre les diferents propietats, formen un sistema amb variables dependents P_l , T , f_{LG} i q_{gas} .

Estratègia de resolució

Les equacions discretitzades per al transport de l'aigua en fase líquida i en fase gas, equacions 3.45 i 3.46, la fase gasosa, equació 3.47, i per al transport de l'energia, equació 3.48, estan acoblades i la seva solució espai-temporal s'obté mitjançant un triple procés iteratiu. Per un pas de temps donat, Δt , se suposa inicialment un perfil vertical de f_{LG} i T i es resol l'equació discretitzada per al transport de l'aigua en fase líquida, equació 3.45. Aquesta equació és fortament no lineal i en la seva resolució s'utilitza un esquema iteratiu de Newton-Raphson [Press *et al.*, 1989; Grifoll i Cohen, 1999].

Les equacions discretitzades per als balanços de vapor d'aigua, equació 3.46, i la fase gas en el seu conjunt, equació 3.47, són lineals i la seva solució permet obtenir els perfils del termes q_{gas} i f_{LG} . Aquest darrer es compara punt per punt amb el perfil de f_{LG} inicialment utilitzat. Si en algun punt la diferència observada entre el perfil nou i vell és més gran que un 0.01%, el sistema inicia de nou la solució de l'equació discretitzada per al transport de l'aigua en fase líquida, equació 3.45, i utilitza el perfil de f_{LG} recent calculat. Un cop el sistema convergeix, es resol l'equació discretitzada per al transport de l'energia, equació 3.48, utilitzant els cabals màssics, q_g , q_l i J_{hg} acabats de trobar. El perfil de temperatura obtingut es compara punt per punt amb el perfil de temperatura suposat inicialment. Si la discrepància en algun punt entre la solució suposada i la solució obtinguda és més gran que 0.001°C, el sistema reinicia la

solució per a aquest pas de temps. La figura 3.3 mostra el diagrama de flux corresponent a l'estratègia resolutiva emprada.

Selecció de la malla i del pas de temps

El sistema escollit per les diferents simulacions té una profunditat d'un metre. A partir d'aquesta profunditat les oscil·lacions diàries de temperatura no tenen incidència, i sols hi ha diferències de temperatura causats pels canvis estacionals. La grandària dels volums de control s'ha distribuït dividint el sòl en dues zones. En la primera ($0 < z < 0.05$ m) el pas de malla té un valor constant i igual a 0.001 m. En la segona zona ($0.05 \text{ m} < z < 1$ m) el pas de malla s'incrementa progressivament fins a un valor màxim de 0.1 m. Aquest increment progressiu del pas de malla segueix un patró definit per la relació $\Delta z_i = r \cdot \Delta z_{i-1}$, on r val en el nostre cas 1.1. Els valors del pas de malla, Δz , han estat escollits en un compromís entre exactitud i temps de càlcul.

S'ha realitzat una anàlisi de sensibilitat per tal de comprovar l'independència dels resultats respecte a la malla. S'ha generat una nova malla més fina, amb el doble de punts de càlcul (s'ha reduït fins a la meitat el pas de malla). S'ha utilitzat aquesta nova malla, més fina, per simular un episodi d'infiltració consistent en la irrigació durant 4 h de la superfície del sòl amb un cabal d'aigua igual a $0.5 \cdot k_i$. Els resultats s'han comparat posteriorment amb els resultats obtinguts utilitzant la malla menys fina. El tipus de sòl utilitzat correspon al sòl emprat per *Grifoll i Cohen* [1996] (*tipus franc*), taules 3.2 i 3.3. La simulació, de 24 h de duració, s'ha localitzat a Tarragona durant el mes de març. La irrigació del sòl s'inicia a les 2 h i finalitza a les 6 h. S'ha emprat un perfil en profunditat inicial de valor constant per al contingut volumètric en aigua i per a la temperatura ($CVA = 0.18$ i $T = 288$ K). Les figures 3.4 i 3.5 mostren els perfils en profunditat per al CVA i per a la temperatura a diferents hores del dia i per als dos tipus de malla. Tal i com es pot apreciar, les diferències observades en funció del tipus de malla són mínimes i la discrepància, definida com

$$\% E_i = \left(\frac{\theta_i - \theta_i^{\text{Malla fina o } \Delta t/2}}{\theta_{\text{sat}} - \theta_{\text{res}}} \right) \times 100 \quad 3.55$$

no supera per cap node i un valor de 0.01 %.

El pas de temps és variable ($1 \text{ s} < \Delta t < 3600 \text{ s}$). El codi de simulació ajusta en cada moment el valor de Δt , de manera que en cap cas el nombre d'iteracions necessàries per resoldre l'equació per al transport de l'aigua en fase líquida, equació 3.2, sigui superior a 5, i que no superi el límit $Co_{\text{max}} = \Delta t / \Delta z \cdot q / \theta_l = 0.5$ [El-Kadi i Ling, 1993]. Aquestes restriccions s'han mostrat eficients a l'hora de minimitzar els problemes d'estabilitat trobats en situacions d'extrema sequedat del sòl. Per tal de comprovar l'independència dels resultats respecte al pas de temps escollit, s'ha simulat l'asseccament progressiu d'un sòl durant 5 dies en condicions ambientals naturals utilitzant un Δt inferior de valor la meitat ($\Delta t = \Delta t/2$). La localització i l'època de l'any, el tipus de sòl i els perfils en profunditat inicials per a la temperatura i el CVA coincideixen amb els valors emprats en l'anàlisi de sensibilitat de la malla. L'evolució temporal del CVA a la superfície es mostra a la figura 3.6. Els resultats recollits a la gràfica permeten comprovar com els resultats en funció del Δt usat no mostren diferències significatives, de manera que l'error, definit segons l'equació 3.55, és menor que un 0.26% per a cada instant de temps.

Validació del model

La manca d'una solució analítica per al transport global de l'aigua en les seves diverses fases en condicions no isotèrmiques fa difícil la validació conjunta dels diferents balanços per a la massa i l'energia. S'ha optat, per tant, per validar de manera separada el transport de l'aigua en fase líquida i el transport de l'energia.

L'algoritme numèric per a la solució de l'equació per al transport de l'aigua en

fase líquida, ha estat contrastat amb la solució analítica proposada per *Broadbridge i White* [1988] per a un episodi d'infiltració amb un cabal d'aigua constant de valor 1.65 cm/h, per a un terra tipus *Brindabella* de textura franco-argilo-llimosa. La figura 3.7 mostra diferents perfils en profunditat del CVA per a la solució analítica i la solució numèrica. La comparació entre els diferents perfils permet comprovar com les discrepàncies entre els resultats de la simulació numèrica i analítica no superen en cap cas un valor de CVA igual a 0.02.

La solució de l'equació del transport de l'energia considerant només els termes conductius ha estat validada amb la solució analítica per al problema del transport conductiu dins el sòl subjecte a una variació diària sinusoidal de la temperatura a la superfície d'expressió [*Tyndall i Kunkel*, 1999]:

$$T_{z=0}(t) = T_a + A_0 \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\Pi}t + \phi\right) \quad 3.56$$

on t és el temps (h), T_a és igual a 15 °C, A_0 és l'amplitud de l'oscil·lació, en el nostre cas igual a 8 °C, Π és el període de l'oscil·lació (24 h) i ϕ és el desfasament horari (en aquest cas igual a 0).

La figura 3.8 mostra els perfils de temperatura en profunditat en diferents hores del dia pel que fa a la solució analítica i a la solució numèrica. La comparació entre ambdós perfils permet veure com la solució numèrica ressegueix els perfils de la solució analítica amb discrepàncies màximes de 0.2 °C.

3.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

En primer lloc, es presentaran els resultats corresponents a la simulació de dos experiments sobre el transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl en condicions de camp [*Rose*, 1968 a, b i *Jackson*, 1973]. Posteriorment es mostraran els resultats corresponents a la simulació d'un episodi d'assecamment progressiu d'un sòl inicialment

saturat i sense vegetació subjecte a unes condicions ambientals naturals. La simulació es realitzarà en dos mesos de l'any diferents, març i juny, i permetrà estudiar l'evolució de diferents variables que participen en el transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl. L'elevada resolució espacial del model ens permetrà igualment determinar la importància i el paper dels diferents cabals i fases que participen en el transport de l'aigua prop de la superfície del sòl.

3.3.1 COMPARACIÓ AMB TREBALLS EXPERIMENTALS

Se simularan dos treballs experimentals de característiques semblants descrits per *Rose* [1968 a, b] i *Jackson* [1973]. Aquests treballs constitueixen una referència clàssica en el camp de la hidrologia i la seva simulació i comparació mostrarà la capacitat del model per descriure correctament el transport de l'aigua associat a un episodi d'assecamment de sòls en condicions no isotèrmiques.

Experiment de Rose (1968)

Rose [1968 a, b] estudia el transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl en condicions ambientals naturals caracteritzades per un marcat règim diari d'oscil·lacions de la temperatura. El treball de *Rose* fou el primer en evidenciar la important contribució dels cabals de vapor d'aigua al transport global d'aigua prop de la superfície del sòl en condicions de camp.

La part experimental del treball, realitzada a Alice Springs (Austràlia), va consistir en la irrigació d'un camp de terra inicialment sec i en el posterior seguiment i enregistrament dels perfils de CVA i de temperatura en els primers 15 cm del sòl durant els sis dies i les sis nits que seguiren a l'episodi d'irrigació inicial. L'experiment es realitzà en una parcel·la de terra localitzada a l'aire lliure i sotmesa a unes condicions ambientals caracteritzades per l'absència de precipitacions i la presència de cels clars. En aquestes condicions, el règim diari que descriu la radiació solar incident

indueix la presència d'elevats gradients de temperatura prop de la superfície amb valors de fins a 100°C/m. La presència d'aquests gradients de temperatura afavoreix el transport d'aigua en fase gas en relació amb el transport en fase líquida.

El treball proporciona informació respecte al tipus de terra, localització geogràfica i règim diari de temperatures a la superfície de sòl. Aquestes i altres dades han estat utilitzades per tal de reproduir amb el màxim de detall possible l'escenari i les condicions climàtiques pròpies de l'experiment, tal i com queda recollit en les taules 3.2 - 3.4. Tot i que el treball de Rose no especifica l'època de l'any en què es va dur a terme l'experiment, les condicions meteorològiques reportades: absència de pluja, elevada radiació solar, així com el règim diari de temperatura a la superfície del sòl, proporcionen indicis per creure que va ser durant el mes de juliol. Aquest mes coincideix amb l'estació seca de l'any i es caracteritza per l'escassetat de precipitacions, presència de cels clars i ambient sec i un règim de temperatures diàries que oscil·la entre 5°C i 20°C aproximadament (http://www.alicesprings.nt.gov.au/about_alice/climate.asp). Addicionalment i per tal de comprovar l'efecte del mes de l'any en els resultats, s'ha simulat el mateix episodi emprant altres mesos (gener i març). Els resultats obtinguts, no mostrats en aquest treball, han evidenciat diferències poc significatives, amb una diferència màxima entre valors de CVA corresponents a mesos diferents inferior a un 10%.

El model considera que tant la temperatura com la humitat relativa ambiental descriuen una variació diària caracteritzada per una oscil·lació de tipus sinusoidal amb un màxim de temperatura i un mínim d'humitat relativa localitzats durant les hores del migdia respectivament. Aquesta variació s'expressa de manera similar a l'equació 3.56. Els valors dels diferents paràmetres es troben a la taula 3.4.

Les relacions hidràuliques emprades en la simulació han estat les corresponents a *Brooks i Corey* [1964], equacions 3.16 i 3.17. Els paràmetres per a aquestes relacions

s'han ajustat a partir de les dades experimentals proporcionades per l'autor, amb els resultats que mostra la taula 3.3. Les figures 3.9 i 3.10 mostren les mesures experimentals juntament amb les funcions hidràuliques $\theta(\psi)$ i $k(\theta)$ ajustades. Els perfils inicials de CVA i temperatura usats en la simulació s'han generat a partir de mesures experimentals proporcionades en el treball i interpolant amb *splines* cúbiques.

Evolució temporal del CVA i de la temperatura La figura 3.11 mostra els resultats de la simulació corresponents a l'evolució temporal del CVA a tres profunditats diferents ($z = 0, 2.6, 13.73$ cm), juntament amb les dades experimentals de Rose. Tant les dades experimentals com els resultats de la simulació descriuen un progressiu assecament del sòl, caracteritzat per una fluctuació sinusoïdal del CVA diària amb un mínim coincident amb les primeres hores de la tarda (16 h) i un màxim coincident amb les primeres hores del matí (4-6 h). La gràfica permet observar com l'amplitud de l'oscil·lació del CVA disminueix amb la profunditat del sòl i amb el temps, a mesura que el terra es va assecant. La comparació entre els resultats simulats i mesurats evidencia la capacitat del model per reproduir qualitativament i quantitativament bé l'evolució del CVA prop de la superfície.

La figura 3.12 mostra l'evolució temporal de la temperatura del sòl a dues profunditats diferents ($z = 0$ i 0.13 m). Els resultats de la simulació descriuen, de la mateixa manera que els valors de temperatura mesurats, un comportament diari caracteritzat per una marcada oscil·lació de caràcter sinusoïdal amb valors màxims localitzats al migdia i valors mínims localitzats a les primeres hores de la matinada. De la mateixa manera que en el cas de l'evolució del CVA, l'amplitud de l'oscil·lació diària disminueix amb la profunditat del sòl. S'observa igualment un desfasament de l'oscil·lació cíclica diària de la temperatura amb la profunditat. La màxima discrepància entre valors simulats i mesurats és de 12°C aproximadament i s'observa en el migdia del dia 2. Posteriorment aquesta discrepància disminueix i, així, el dia 4 la diferència entre valors simulats i mesurats disminueix fins a un valor proper a 2°C .

Aquesta disminució coincideix amb els dies en què s'observa un augment de la temperatura màxima mesurada a la superfície del sòl, dies 3 i 4. L'augment de la temperatura màxima s'explica pel progressiu asseccament de la superfície. En disminuir el contingut d'aigua líquida prop de la superfície, disminueix també el valor de la conductivitat tèrmica efectiva λ_{eff} , equació 3.31, així com el valor de la capacitat calorífica volumètrica del sòl. La disminució de la conductivitat tèrmica efectiva implica una reducció dels fluxos energètics per conducció a la superfície. La reducció d'aquests fluxos, juntament amb la disminució de la capacitat calorífica volumètrica, provoca una major acumulació energètica a la superfície, de manera que com a conseqüència es produeix un increment de la temperatura del sòl.

Perfils de pressió parcial de l'aigua i temperatura Les figures 3.13 i 3.14 mostren els perfils de temperatura i pressió de vapor d'aigua corresponents a la matinada (4 h) i al centre del dia (14 h) quatre dies després d'haver-se iniciat l'experiment. Les figures mostren els valors experimentals juntament amb les simulacions proporcionades pel model. És interessant fer notar la presència d'un màxim en el perfil de la pressió parcial de l'aigua pel que fa al perfil corresponent a les 14 h. Aquest màxim, localitzat a una profunditat aproximada d'1 cm, ens assenyala la presència i la posició d'un front sec. Aquest front sec delimita el sòl en dues parts: en la part superior, la part seca, el transport d'aigua es realitza majoritàriament en la fase gasosa, mentre que, per sota el front, el transport es realitza en la fase líquida. És igualment interessant comprovar com l'extrema sequedat del sòl proper a la superfície modifica, per efectes de capil·laritat, el perfil de pressió parcial de l'aigua corresponent a les 14 h.

Experiment de Jackson (1973)

El segon treball que ha estat subjecte de simulació correspon a l'estudi experimental realitzat per Jackson [1973] referent al transport de l'aigua en la zona no

saturada del sòl en condicions no isotèrmiques. De la mateixa manera que en el treball de Rose, l'experiment va consistir en la irrigació puntual d'un camp sense vegetació inicialment sec i en la posterior mesura i enregistrament de diverses variables i cabals a diferents profunditats. L'experiment, de 37 dies de duració, s'inicià el 2 de març de 1971 i es va realitzar en una parcel·la a l'aire lliure situada a Phoenix (Arizona).

El treball de Jackson proporciona informació respecte al tipus de terra, les condicions climàtiques i l'època de l'any. Aquesta informació ha estat utilitzada per tal de descriure amb el màxim de detall possible l'escenari de la simulació (veure taula 3.4). Els paràmetres corresponents a les relacions hidràuliques emprades en les simulacions, equacions 3.19 i 3.20, s'han obtingut a partir dels valors experimentals proporcionats per l'autor, i es mostren a la taula 3.3. Les figures 3.15 i 3.16 mostren els valors mesurats juntament amb les funcions emprades $\theta(\psi)$ i $k_r(\psi)$.

El perfil inicial per al CVA usat en la simulació s'ha generat a partir de les dades experimentals de CVA en els primers 8 centímetres del sòl corresponents a les 0 h del dia 7 de març, cinc dies després de l'episodi inicial d'irrigació del sòl. En aquest cas i a diferència del treball de Rose, no disposem de mesures experimentals de temperatura del sòl a diferents profunditats. En absència d'aquestes s'ha utilitzat com a perfil inicial el que s'obté com a solució de l'equació del transport de l'energia per un episodi de simulació de 24 h de duració d'un terra inicialment saturat i a temperatura constant igual a 15°C.

Evolució temporal del CVA proper a la superfície La figura 3.17 mostra l'evolució temporal de les mesures experimentals de CVA de Jackson per a la zona propera a la superfície ($0 < z < 5$ mm) durant 3 dies, 7, 8 i 9 de març, cinc dies després d'haver-se iniciat l'experiment. En aquesta zona els gradients de CVA són molt acusats, tal i com il·lustren els resultats de les simulacions per a quatre profunditats diferents ($z = 0, 1, 2, 5$ mm). Tant les dades experimentals com els resultats de la

simulació mostren una evolució del CVA similar a l'observada en el cas de Rose. Aquest comportament es caracteritza per una variació sinusoidal decreixent del valor del CVA prop de la superfície amb un mínim diari localitzat al migdia i un màxim que es produeix de matinada. Cal destacar l'elevat gradient de CVA prop de la superfície que mostren les simulacions. Així, al principi de la tarda del primer dia simulat hi ha variacions superiors a $0.005 \text{ m}^3/\text{m}^3$ en un mil·límetre.

Perfils de CVA La figura 3.18 mostra els perfils de CVA mesurats que corresponen al dia 10 de març per tres instants de temps diferents (0 h, 12 h i 18 h). A la figura es mostren també els resultats obtinguts amb la simulació numèrica. És interessant ressaltar l'elevada concordança que mostren els resultats simulats i les mesures experimentals prop de la superfície, zona on es localitzen elevats gradients de temperatura i pressió capil·lar. Tanmateix, a profunditats superiors a 2 cm, les discrepàncies entre els resultats de la simulació i els valors simulats són de l'ordre de $0.03 \text{ m}^3/\text{m}^3$ independentment de l'hora. Els resultats d'altres simulacions, no mostrades en aquest treball, suggereixen que aquestes discrepàncies poden ser degudes a variacions locals de les propietats hidràuliques no descrites per a les relacions 3.19 i 3.20. En totes aquestes simulacions, el perfil de CVA tendia ràpidament a la forma que presenta la figura 3.18, i això indica que és un tret característic del sòl que depèn només feblement de les condicions inicials i de contorn, quan aquestes últimes són de caràcter oscil·latori com en el cas estudiat.

Podem concloure aquesta secció assenyalant que, tant en el cas de Rose com en el cas de Jackson, el model de simulació ha estat capaç de descriure de forma qualitativa i quantitativa les variacions periòdiques del CVA i la temperatura prop de la superfície. Aquestes variacions estan governades per la velocitat d'evaporació i el flux d'aigua que circula des de l'interior del sòl cap a l'atmosfera. Depenent de la profunditat del sòl, aquest flux es realitzarà en fase líquida o en fase gas. Només un model que consideri el transport no isotèrmic de l'aigua en les dues fases serà, per tant,

capaç de reproduir satisfactòriament aquest procés de transport.

Anàlisi de sensibilitat

S'ha realitzat una anàlisi de sensibilitat per tal d'estudiar la resposta del model a variacions de dues de les variables que influeixen més significativament en la demanda d'evaporació a la superfície del sòl: la velocitat del vent, u (m/s), i la humitat relativa atmosfèrica RH (%).

La velocitat del vent, u , és una de les variables presents en la correlació semiempírica per superfícies rugoses proposada per *Brutsaert* [1975]. Aquesta correlació, amb modificacions suggerides per *Grifoll i Cohen* [1994], ha estat la correlació emprada per calcular el coeficient de transferència de massa i energia entre la superfície i l'atmosfera, k'_{atm} (m/s) i h_{atm} (m/s), respectivament. Aquests coeficients participen en el càlcul del flux d'evaporació a la superfície, J_{evap} (kg/m²s), equació 3.36, i en el càlcul del flux de calor convectiu a la superfície, Q_{conv} (W/m²), equació 3.44. L'altra variable que s'estudiarà, la humitat relativa a l'atmosfera, RH , és present també en el càlcul de J_{evap} a través del terme de la concentració massica de vapor d'aigua a l'atmosfera ρ_{atm} (kg/m³), terme calculat segons l'expressió:

$$\rho_{vap}|_{atm} = RH \cdot \rho_{v_sat} \quad 3.57$$

on ρ_{v_sat} és la concentració del vapor saturat calculat, segons l'equació 3.8 a temperatura ambient.

Per a la realització de l'anàlisi de sensibilitat s'han emprat els resultats corresponents al treball de Jackson. Mantenint constant una de les variables, u o RH , s'ha simulat de nou l'experiment de Jackson canviant en cada cas el valor de la variable restant. S'han realitzat un total de 4 noves simulacions, cadascuna de les quals considera un augment o una disminució d'una de les variables tot mantenint constant el

valor de l'altra.

Les figures 3.19 i 3.20 presenten els resultats de l'anàlisi de sensibilitat per u i per RH , respectivament. En cada cas es mostra l'evolució temporal del CVA a la superfície juntament amb les mesures experimentals de Jackson. En el cas de la figura 3.19, els diferents perfils temporals presentats s'han obtingut considerant un augment i una disminució d'un 30% del valor de velocitat del vent, u , valor referenciat a la taula 3.4. La figura permet observar com les màximes diferències, calculades segons l'equació 3.55, es localitzen durant les hores del migdia del primer dia, sense superar en cap cas un valor màxim d'un 15%.

La figura 3.20 mostra com la sensibilitat del model respecte a la humitat relativa és major que no pas respecte a la velocitat del vent. Els resultats mostrats s'han obtingut incrementant i disminuint en un 10% el valor d'humitat relativa corresponent al migdia, Hr_a , amb una oscil·lació diària d'amplitud igual a un 10%. En aquest cas les màximes diferències, avaluades també segons l'equació 3.55, s'observen durant les primeres hores del matí, amb valors màxims propers a un 16%.

Aquests resultats evidencien la importància de disposar d'una correcta descripció de l'evolució de paràmetres meteorològics, com ara la velocitat del vent o la humitat atmosfèrica, a l'hora de reproduir amb fidelitat mesures experimentals obtingudes en condicions de camp.

3.3.2 EVOLUCIÓ DEL PROCÉS NATURAL D'ASSECATGE D'UN SÒL NU

Un cop mostrada la capacitat del model per descriure correctament el transport de l'aigua en condicions naturals, es presentaran tot seguit els resultats corresponents a la simulació d'un episodi d'assecatment progressiu d'un sòl. Aquests resultats permetran determinar la importància relativa dels diferents mecanismes que contribueixen al moviment de l'aigua en un sòl ras exposat a unes condicions naturals.

Descripció de l'episodi simulat

S'ha simulat un episodi de característiques similars als experiments de Rose i Jackson consistent en l'evolució d'un sol ras, sense vegetació, inicialment saturat i subjecte a unes condicions atmosfèriques naturals a la superfície. L'experiment s'ha realitzat per a dos mesos de l'any diferents, març i juny, i el període simulat en cada cas ha estat igual a 20 dies. Les simulacions s'han localitzat en ambdós casos en un hipotètic enclavament situat a Tarragona.

S'ha disposat que tant la temperatura com la humitat relativa atmosfèrica descriguin per a ambdós mesos una oscil·lació diària de tipus sinusoïdal semblant a l'oscil·lació usada en el cas de Rose i Jackson (veure taula 3.4). S'ha assignat un valor constant de velocitat del vent igual a 2 m/s. S'ha escollit un terra de textura tipus franca i s'han usat les relacions hidràuliques de *Brooks i Corey* [1967]. Les característiques del sòl, així com els paràmetres per a les funcions hidràuliques necessàries, es troben a les taules 3.2 i 3.3. La profunditat simulada ha estat igual a 1 m i s'ha utilitzat la mateixa xarxa emprada en les simulacions anteriors. Les condicions inicials corresponen a un valor constant de saturació d'aigua i temperatura uniforme en tota la profunditat del sòl. S'ha escollit un valor de saturació d'aigua igual a 0.96. Aquest valor implica, per la porositat i tipus de sòl escollit, un valor de CVA igual a 0.42. La temperatura inicial del sòl s'ha fixat igual a 15 °C.

Evolució temporal del CVA i de la temperatura a la superfície

La figura 3.21 mostra l'evolució temporal del CVA a la superfície del sòl així com el valor diari mitjà tant per a la simulació que s'inicia el mes de març com per a la que s'inicia el juny. L'evolució del CVA exhibeix en ambdós mesos un comportament similar caracteritzat per un període inicial d'assecamment lent i progressiu seguit d'un període més curt en el qual el CVA disminueix més ràpidament fins a arribar a un valor proper al contingut volumètric residual, θ_r . A la figura s'observa com l'amplitud

de l'oscil·lació diària del CVA augmenta a mesura que la superfície del sòl s'asseca. Aquesta amplitud és màxima en el període intermedi caracteritzat per una evolució del CVA a la superfície semblant a l'evolució observada en els experiments realitzats per Rose i Jackson [Rose, 1968 *a, b*; Jackson, 1973]. Les diferències en funció del mes evidencien la sensibilitat del procés d'assecamment del sòl a aquest paràmetre. En aquells casos en els quals la intensitat de la radiació solar incident és major —és el cas del mes de juny— l'assecamment del sòl es produeix de manera més ràpida.

La figura 3.22 mostra els valors mitjans diaris de temperatura a la superfície del sòl en els dos episodis mensuals. L'evolució diària de la temperatura, evolució no mostrada en el treball, descriu un oscil·lació de tipus sinusoidal semblant a l'evolució mostrada a la figura 3.12, amb un màxim i un mínim localitzats a primera hora de la tarda i primeres hores de la matinada, respectivament. Els valors mitjans diaris de temperatura descriuen en ambdós mesos un comportament similar caracteritzat per un lent i progressiu increment inicial seguit d'un increment posterior, més acusat, coincident amb el moment en què la superfície del sòl s'asseca més ràpidament.

Aquesta coincidència mostra la mútua interacció entre els processos de transferència d'aigua i energia prop de la superfície del sòl. La disminució del CVA a la superfície implica una disminució proporcional de la capacitat calorífica volumètrica del sòl, C_p^v (J/m³ K), així com de la conductivitat tèrmica, λ_{eff} (W/m K), equació 3.31. En aquells casos en què la contribució del mecanisme conductiu al transport global de calor sigui important, serà lògic esperar una elevada sensibilitat de la temperatura de la superfície del sòl a variacions de la conductivitat tèrmica efectiva generades per canvis en el CVA.

En el nostre cas i per tal de confirmar aquesta hipòtesi, caldrà comprovar la contribució del mecanisme conductiu al transport global d'energia prop de la superfície. Podem calcular la contribució percentual d'aquest mecanisme segons

l'expressió:

$$J_{cond} = \frac{M_{cond}}{\sum_{i=1}^3 M_i} \times 100 \quad 3.58$$

on el terme M_i [kJ] s'expressa com

$$M_i = \int_0^{24} |m_i| dt \quad 3.59$$

i comptabilitza la quantitat de calor aportada al llarg del dia pel flux generat pel mecanisme i . En el nostre cas, els mecanismes de transport considerats han estat tres, el convectiu en fase líquida i en fase gas, el difusiu/dispersiu en fase gas i el conductiu. Els fluxos s'han localitzat a $z = 1$ mm. L'evolució del terme J_{cond} per als dos mesos considerats, març i juny, es mostra a la figura 3.23. La figura permet observar com, efectivament, la contribució del mecanisme conductiu al flux total de calor a la superfície en el mes de març és molt elevada, amb un valor proper a un 98%. L'evolució en el mes de juny mostra també com la contribució al transport total de calor del mecanisme conductiu és màxima durant els primers 12 dies, dies en què el CVA a la superfície té un valor proper a saturació. Posteriorment i coincidint amb l'època en què la superfície del sòl s'asseca més, s'observa com la contribució del mecanisme conductiu, tot i mantenint-se encara majoritari, disminueix fins a uns valors propers al 70%. En ambdós mesos s'observa, per tant, com el flux de calor conductiu és el mecanisme majoritari responsable del transport de calor prop de la superfície.

Un cop comprovada la importància del flux de calor conductiu, l'efecte global de la variació del CVA en termes de transferència de calor prop de la superfície pot ser analitzat a partir de l'evolució de la difusivitat tèrmica, α_t (m²/s), variable que governa la velocitat de transmissió de calor per conducció i que s'expressa com la relació entre la conductivitat tèrmica i la capacitat calorífica volumètrica del sòl:

$$\alpha_t = \frac{\lambda_{eff}}{C_p^v} \quad 3.60$$

La figura 3.24 mostra l'evolució d'aquest paràmetre en els mesos de març i juny. L'increment progressiu de α_t amb el temps evidencia que, a mesura que el sòl s'asseca, la capacitat calorífica volumètrica disminueix més ràpidament que no pas la conductivitat tèrmica. Disminueix, per tant, la quantitat d'energia necessària per fer augmentar la temperatura del sòl, així com la capacitat del sòl per transferir aquesta energia a través del flux conductiu. L'efecte global d'aquests dos processos es tradueix en un augment progressiu de la temperatura del sòl, el qual és més pronunciat al juny a causa del fet que la intensitat de la radiació solar incident en aquest mes és superior.

És interessant comprovar com el període del mes de juny en què disminueix la contribució del flux conductiu coincideix amb el moment en què, a causa de l'assecamment de la superfície del sòl, disminueix també el flux d'aigua en fase líquida i augmenta, per contra, el flux d'aigua en fase gas. Aquest augment implica a la vegada un increment de la contribució del flux de calor generat per mecanismes difusiu/dispersiu i convectiu associats al transport de l'aigua en fase gas. La contribució d'aquests mecanismes al transport de la calor prop de la superfície pot arribar a valors propers a un 30%. Aquests resultats confirmen la important contribució del transport de calor associat al transport de l'aigua en fase gas prop de la superfície i coincideixen amb resultats trobats en estudis previs [Wescot i Wierenga, 1974; Cahill i Parlange, 1998].

Evolució temporal de l'evaporació a la superfície

En un sòl inicialment saturat i en condicions isotèrmiques, el flux d'evaporació segueix una evolució caracteritzada per tres estadis diferenciats [Campbell, 1994]. El primer estadi implica un flux d'evaporació de valor constant depenent només de les limitacions a la transferència de matèria entre el sòl i l'atmosfera. A mesura que la

superfície del sòl s'asseca, el flux d'evaporació disminueix progressivament, estadi dos, fins a arribar a un valor mínim a partir del qual el cabal disminueix molt lentament, estadi tres. Aquesta disminució del flux és deguda a l'augment de la curvatura de la interfície microscòpica entre l'aigua i l'aire dins el medi porós, la qual cosa suposa una disminució de la pressió del vapor d'aigua en equilibri amb el líquid. Addicionalment, el progressiu assecament de la superfície fa necessari que l'origen de l'aigua que s'evapora sigui cada cop més profund. En aquestes condicions les limitacions en el transport d'aquesta aigua dins el medi porós governa la velocitat d'evaporació.

La figura 3.25 mostra l'evolució del flux d'evaporació mitjà diari a la superfície del sòl en els mesos de març i juny. Aquests resultats, obtinguts en condicions no isotèrmiques, mostren com durant el primer estadi la velocitat d'evaporació no és constant sinó que augmenta progressivament conforme el sòl s'asseca. Aquests increments són del 50% per a la simulació del mes de març i del 33% per a la del mes de juny. Aquest augment coincideix en ambdós mesos amb un lleuger increment de la temperatura mitjana diària de la superfície del sòl. En el treball experimental de *Jackson* [1973] s'observa un comportament similar del flux d'evaporació. En aquell treball es mostra com el flux evaporatiu a la superfície s'incrementa durant els tres primers dies corresponents al mes de març.

Els resultats mostrats a la figura permeten comprovar com la durada d'aquest primer període és aproximadament 6 dies superior al mes de març a causa que el flux d'evaporació al mes de juny és sensiblement superior, aproximadament un 50%, al corresponent a mes de març. Aquest diferència es correspon amb un valor superior de la temperatura a la superfície en aquest mes, figura 3.22. Cal remarcar que les úniques diferències entre ambdues simulacions es corresponen amb la major intensitat de la radiació solar incident a la superfície al mes de juny. Els resultats de la simulació mostren, per tant, com el flux evaporatiu a la superfície és sensible a l'època del l'any

subjecte d'estudi.

Mecanismes de transport de l'aigua cap a la superfície

Seguint amb l'anàlisi dels resultats obtinguts a partir de les simulacions, la figura 3.26 mostra l'evolució del flux d'evaporació i del flux d'aigua a $z = 1$ mm, per al període que va del 8 al 13 de juny. S'ha escollit aquest període perquè coincideix amb els dies en què el CVA a la superfície disminueix més ràpidament i en què l'amplitud de l'oscil·lació diària és màxima. El flux d'aigua a la superfície inclou el flux en fase líquida i en fase gas. El valor negatiu del cabal indica un sentit ascendent cap a la superfície. La figura presenta també l'evolució del CVA a la superfície.

Tant el flux d'evaporació com el flux d'aigua prop de la superfície descriuen, per al període mostrat, una oscil·lació diària d'amplitud decreixent amb el temps i un valor màxim centrat en les hores del migdia en què la temperatura del sol és més elevada. De manera semblant, l'evolució del CVA a la superfície descriu un comportament diari caracteritzat per increments durant la nit i reduccions durant les primeres hores del matí. Aquest comportament és similar al mesurat en diferents treballs de camp [Rose, 1968 a, b; Jackson, 1973; Monji *et al.*, 1990; Cahill i Parlange, 1998]. D'acord amb aquests treballs, les hipòtesis formulades pels diferents autors per explicar l'evolució diària del CVA han estat diverses. Així, mentre Rose atribueix l'increment nocturn del CVA al sentit canviant del flux difusiu d'aigua en fase gas, Monji atribueix aquest comportament a moviments de l'aigua, en fase líquida i en fase gas, generats per la presència de gradients de temperatura, tot i que el mateix autor conclou assenyalant que "no reliable relations [to explain the water content variation] have been formulated". Les mesures experimentals realitzades per Cahill i Parlange mostren un increment diari del CVA a una profunditat de 2 cm centrat en les hores del migdia. Els autors expliquen aquest increment segons un procés de recondensació de l'aigua procedent de l'atmosfera. Els mateixos autors, però, reconeixen la dificultat de

comprovar de manera experimental la seva hipòtesi. En un comentari al treball de Cahill i Parlange, *Or i Wraith* [2000] ofereixen una hipòtesi alternativa per explicar les oscil·lacions diàries de CVA mesurades. Segons els autors, en molts casos aquestes oscil·lacions poden ser explicades per la tècnica experimental emprada i ésser degudes a variacions de la permeabilitat dielèctrica de l'aigua amb la temperatura (la permeabilitat dielèctrica de l'aigua és el paràmetre mesurat per les sondes TDR, *time domain reflectometry*, per estimar el CVA del sòl, sensors que van ser emprats en aquell treball).

Els resultats de la figura 3.26 mostren com, en el nostre cas, el lleuger desfasament horari dels cicles d'ambdós fluxos, el d'evaporació i el d'aigua en fase líquida i en fase gas, permet explicar l'evolució del CVA a la superfície del sòl. Així, les hores del dia en què el flux d'evaporació és superior al flux d'aigua coincideixen amb les hores en què s'observa una brusca reducció del CVA a la superfície. De manera similar l'increment del CVA a la superfície coincideix amb les hores del dia en què el flux d'evaporació és menor que el cabal d'aigua. A la figura s'assenyalen els períodes que impliquen un augment (↑) o una disminució (↓) del CVA a la superfície. La sincronització entre l'evolució del CVA a la superfície i la relació entre els fluxos d'evaporació i d'aigua reforça la hipòtesi segons la qual les típiques variacions diàries del CVA, variacions mesurades en diferents treballs experimentals, estan governades per petites diferències entre el flux d'evaporació i el flux d'aigua a la superfície.

Un cop mostrada l'evolució del flux d'aigua a la superfície, la contribució de la fase líquida i la fase gas permetrà il·lustrar els processos que contribueixen a l'evaporació. La figura 3.27 mostra l'evolució del flux d'aigua a la superfície en fase líquida i en fase gas juntament amb el flux d'aigua total, suma dels anteriors, per al període que va del 8 al 13 de juny. Els resultats corresponents al període mostrat permeten observar un progressiu relleu en les fases responsables del transport de l'aigua prop de la superfície. Així, mentre que en un principi el transport d'aigua es

realitza quasi exclusivament en fase líquida, posteriorment i a mesura que la superfície del sòl s'asseca, la fase gas participa cada cop més activament en el transport de l'aigua. El flux d'aigua en fase gas és de magnitud comparable al flux en fase líquida, i contribueix no tan sols al transport de l'aigua sinó també, i de manera significativa, al transport de calor a la superfície [veure explicació figura 3.23]. L'alternança en la fase que regeix el transport de l'aigua està governada pel valor del CVA en la regió propera a la superfície. Dins el cicle diari es pot comprovar com l'increment del flux d'aigua en fase gas coincideix amb les hores en les quals el valor del CVA a la superfície minva fins a valors propers a θ_r . El baix valor de la permeabilitat relativa, k_r , per aquest valor de CVA fa que, tot i la presència d'elevats gradients de pressió capil·lar, els fluxos d'aigua en fase líquida es mantinguin petits prop de la superfície.

L'evolució dels diferents mecanismes de transport en fase gas a $z = 1$ mm es mostra a la figura 3.28. La figura presenta l'evolució del flux convectiu, difusiu i dispersiu, juntament amb el flux total d'aigua en fase gas (suma dels anteriors) per al període que va del 8 al 13 de juny. Els resultats presentats evidencien la important contribució del flux dispersiu i difusiu, així com la petita contribució del flux convectiu, al transport de l'aigua prop de la superfície del sòl. Els resultats permeten observar també com, a mesura que el sòl s'asseca, la importància del flux dispersiu disminueix enfront del flux difusiu. És igualment interessant comprovar com en tot moment el flux difusiu localitzat a $z = 1$ mm té un sentit ascendent cap a la superfície. Tot i la presència d'elevats gradients verticals de temperatura durant les hores de màxima insolació solar a la superfície, l'extrema sequedat del sòl modifica, per efectes de capil·laritat, el perfil vertical de la concentració de l'aigua en fase gas. Aquesta modificació, explicada amb més detall a la secció que segueix, justifica el sentit ascendent del flux difusiu a $z = 1$ mm.

Variació amb la profunditat dels mecanismes de transport d'aigua prop de la superfície del sòl

En primer lloc, es presenten els resultats corresponents a la zona propera a la superfície del sòl on es produeix el procés d'evaporació. La descripció detallada d'aquesta zona i dels diferents processos que s'hi produeixen permetrà explicar els perfils dels diferents fluxos d'aigua mostrats corresponents a dues hores del dia diferents.

La figura 3.29 mostra a tall d'exemple els perfils de CVA, figura 3.29.a, humitat relativa, figura 3.29.b, T ($^{\circ}\text{C}$), figura 3.29.c, i concentració del vapor d'aigua (kg/m^3), figura 3.29.d, corresponents a les 14 h del dia 17 de juny. Els resultats presentats, similars als obtinguts per *Yamanaka et al.* [1998], mostren un punt d'inflexió en el perfil de CVA localitzat a una profunditat d'aproximadament 1 cm. Aquest punt localitza el límit inferior d'un front sec que divideix el sòl en dues zones, una seca i una humida.

La zona seca, situada per sobre el front sec, es caracteritza per un baix contingut en aigua amb elevats valors negatius de pressió capil·lar. Aquest valors extrems fan disminuir, per efectes de capil·laritat expressats a través de l'equació 3.7, la humitat relativa de la fase gas, amb valors inferiors a 0.4 prop de la superfície. La zona humida en canvi, situada per sota el front sec, es caracteritza per valors d'humitat relativa propers a la unitat. El perfil de temperatura, figura 3.29.c, descriu un augment de valor a mesura que ens aproximem a la superfície del sòl. Com a resultat d'aquest gradient de temperatura i aquest gradient invers d'humitat relativa, el perfil de concentració de vapor d'aigua, figura 3.29.d, presenta un màxim localitzat a l'extrem inferior del front sec. Per sobre d'aquest màxim, dins la zona seca, el flux difusiu d'aigua en fase gas té un sentit ascendent cap a la superfície, mentre que en la zona inferior aquest flux té un sentit descendent cap a l'interior del sòl.

La presència d'aquests fluxos de sentit invers a l'estreta zona del sòl on es localitza el màxim de concentració de vapor d'aigua produeix una puntual evaporació de l'aigua en fase líquida. Aquest flux evaporatiu s'expressa en les equacions de conservació de l'aigua en fase líquida i en fase gas, equacions 3.2 i 3.3, a través del terme f_{LG} , terme que comptabilitza el flux interfàsic entre la fase líquida i la fase gas. Aquest flux, localitzat a l'extrem inferior del front sec, provoca una petita disminució del volum que ocupa l'aigua en fase líquida i constitueix una font important de vapor d'aigua per a la fase gasosa. Aquesta font genera un flux convectiu en fase gas, flux que juntament amb els fluxos dispersiu i difusiu contribueix al transport de l'aigua dins la zona seca del sòl propera a la superfície.

La descripció dels diferents processos localitzats a l'extrem inferior del front sec es mostra al següent esquema.

Esquema de la cel·la on es localitza el front sec.

Les figures 3.30 i 3.31 mostren els perfils dels fluxos generats pels diferents mecanismes de transport, així com els fluxos totals (suma dels anteriors) per a cadascuna de les fases. Els perfils mostrats corresponen a les 14 h i les 2 h del dia 17 de juny, figures 3.30 i 3.31, respectivament. Els perfils mostren com la fase gas

domina el transport de l'aigua en la zona seca, $0 < z < 1$ cm, mentre la fase líquida és la responsable del transport de l'aigua en la zona humida, $z > 1$ cm. S'observa igualment com el flux d'evaporació a la superfície varia al llarg del dia amb valors netament superiors durant les hores en què la insolació solar és màxima. La figura mostra també com el cabal d'aigua en fase líquida disminueix abruptament en arribar a la zona on es localitza el front sec alhora que augmenta el cabal en fase gas. L'estreta franja on es produeix aquest relleu és precisament la zona on es localitza el procés d'evaporació dins el sòl.

El perfil corresponent a les 14 h pel dia 17 de juny, figura 3.30, permet comprovar la importància dels mecanismes de difusió i dispersió en fase gas en el transport de l'aigua en la zona seca del sòl. Aquests fluxos contribueixen en un 55% i un 45%, respectivament, al flux d'evaporació a la superfície. Els resultats també mostren com la contribució del flux convectiu és mínima. Així mateix s'observa com el flux difusiu disminueix i canvia de sentit en passar de la zona seca a la zona humida. Els resultats corresponents a les 2 h, figura 3.31, evidencien la important reducció del flux evaporatiu que es produeix de nit. De la mateixa manera que en el cas anterior, el transport de l'aigua en el front sec es produeix majoritàriament en fase gas, mentre que en la zona inferior es produeix en fase líquida. A diferència, però, del perfil corresponent a les 14 h, en aquest cas el flux difusiu és el flux majoritari mentre els fluxos dispersius i convectius tenen un valor negligible. La comparació amb el perfil a les 14 h permet observar també com la posició del front sec varia en funció de l'hora del dia, com es desplaça cap a l'interior del sòl durant les hores en què el cabal evaporatiu és màxim i com ascendeix cap a la superfície durant la nit.

Els resultats mostrats contrasten amb la hipòtesi formulada per *Cahill i Parlange* [1998] respecte a la important contribució del flux convectiu al transport de l'aigua en condicions no isotèrmiques. Segons aquests autors, aquest flux es generava com a conseqüència de l'expansió i contracció de l'aire present a l'interior del sòl,

expansió i contracció degudes a les variacions tèrmiques diàries. Els resultats obtinguts a partir de diferents simulacions realitzades, els quals no es recullen en el treball, mostren com, tot i que els cabals volumètrics de la fase gas i la fase líquida són de magnitud comparable, la diferència de cinc ordres de magnitud entre la concentració massica de l'aigua en fase gas i la densitat de l'aigua en fase líquida minimitza la possible contribució del flux convectiu en fase gas al transport de l'aigua.

3.4 CONCLUSIONS

S'ha implementat un codi numèric fiable per al transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl subjecte a unes condicions de contorn dinàmiques caracteritzades per un balanç energètic dels diferents fluxos a la superfície del sòl i per episodis d'evaporació i pluja a la superfície. El codi s'ha contrastat favorablement amb resultats experimentals procedents de treballs de camp que constitueixen una referència clàssica en la bibliografia. La consideració dels mecanismes clàssics de transport de l'aigua i l'energia en medi porós s'ha mostrat, per tant, suficient per descriure correctament i amb detall el procés d'assecamment prop de la superfície del sòl ras exposat a unes condicions atmosfèriques naturals.

La simulació d'un episodi d'assecamment progressiu d'un sòl ras inicialment saturat ha evidenciat la complexa relació entre el moviment de l'aigua i l'energia en condicions naturals. S'ha comprovat com les variacions del CVA del sòl permeten explicar, d'acord amb variacions de la conductivitat tèrmica efectiva i la capacitat calorífica volumètrica, l'evolució de la temperatura del sòl. La simulació del mateix episodi en dos mesos diferents, març i juny, ha permès comprovar la sensibilitat del model respecte a la radiació solar incident a la superfície.

Els resultats corresponents a l'episodi d'assecamment progressiu del sòl han permès explicar la característica evolució diària del CVA d'acord amb lleugeres diferències entre el flux d'evaporació i el flux d'aigua a la superfície. L'evolució

temporal dels diferents fluxos d'aigua a la superfície mostra també com la contribució i importància de la fase líquida i la fase gas al transport de l'aigua prop de la superfície del sòl varia d'acord amb el valor del CVA i l'hora del dia. Els resultats obtinguts en el període simulat mostren com el cabal en fase líquida domina el transport durant els primers dies, dies en què el CVA a la superfície és proper al valor de saturació, mentre que posteriorment i coincidint amb el període en què la superfície del sòl s'asseca més ràpidament, el flux en fase gas relleva el cabal en fase líquida durant les hores del dia en què la temperatura del sòl és màxima.

L'elevada resolució espacial del codi numèric ha permès distingir prop de la superfície del sòl la presència d'un front sec que delimita dues zones, una seca i una humida. A la zona seca el transport es realitza majoritàriament en fase gas, mentre que a la zona humida el transport es realitza majoritàriament en fase líquida. A la zona seca els mecanismes dominants en fase gas són el difusiu i dispersiu amb contribucions que, depenent de l'hora del dia, poden arribar a un 55% i 45%, respectivament. És important remarcar que l'estimació d'aquests fluxos es basa en paràmetres semiempírics, com són la tortuositat i la dispersivitat longitudinal, paràmetres que s'han avaluat a partir d'equacions contrastades en treballs de camp i experiments de laboratori. La importància del flux dispersiu contrasta amb l'absència d'aquest mecanisme en la majoria dels models presents per al transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl en condicions no isotèrmiques.

BIBLIOGRAFIA

Bear, J. i Y. Bachmat, Introduction to modeling of transport phenomena in porous media, Theory and applications of transport in porous media, Ed. (Jacob Bear), Volum 4, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / Londres, 1991.

Bear, J., *Dynamics of fluids in porous media*, Dover, New York, 1972.

Biggar, J. W. i D. R. Nielsen, Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil, *Water Resour. Res.*, 1, 78-84, 1976.

Boulet, G., I. Braud i M. Vauclin, Study of the mechanisms of evaporation under arid conditions using a detailed model of the soil-atmosphere continuum. Application to the EFEDA I experiment, *Journal of Hidrology*, 193, 114-141, 1997.

Bras R. L., *Hydrology an introduction to hydrologic science*, Addison-Wesley, 1990.

Broadbrige P. i I. White, Constant rate infiltration. A versatile nonlinear model, 1. Analytic solution. *Water Resour. Res.*, 4, 543-550, 1988.

Brooks, R. H. i A. T. Corey, Hydraulic properties of porous media, *Hydrol. Pap.* 3, Colorado State University, Ft. Collins, 1964.

Brutsaert W., A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level, *Water Resour. Res.*, 4, 543-550, 1975.

Butters G. L. i W. A. Jury, Field scale transport of bromide in unsaturated soil. A. Dispersion modeling, *Water Resour. Res.*, 25(7), 1575-1581, 1989.

Cahill A. T. i M. B. Parlange, On water vapor transport in field soils, *Water Resour. Res.*, 34(4), 731-739, 1998.

Cahill A. T. i M. B. Parlange, Reply, *Water Resour. Res.*, 36(10), 3107-3110, 2000.

Campbell G. S., Soil physics with BASIC-Transport models for soil-plant systems, Develoepment in Soils 14, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.

Cary, J. W., Soil moisture transport due to thermal gradients: Practical aspects, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 30(4), 428-433, 1966.

Cohen Y. i P. A. Ryan, Chemical transport in the top soil zone-The role of moisture and temperature gradients, *Journal of Hazardous Materials*, 22, 283-304, 1989.

Eagleson, P. S., *Dynamic Hydrology*, New York, McGraw-Hill, 1970.

El-Kadi, A. I. i G. Ling, The Courant and Peclet number criteria for the numeric solution of the Richards' equation, *Water Resources Research*, 29, 3485-3494, 1993.

Grant S. A. i A. Salehzadeh, Calculation of temperature effects on wetting coefficients of porous solids and their capillary pressure functions, *Water Resour. Res.*, 32, 261-270, 1996.

Grifoll J. i Y. Cohen, A front-tracking numerical algorithm for liquid infiltration into nearly dry soils, *Water Resour. Res.*, 35, 2579-2585, 1999.

Grifoll J. i Y. Cohen, Chemical volatilization from the soil matrix: Transport through the air and water phases, *J. Hazard. Mater.*, 37, 445-457, 1994.

Grifoll J. i Y. Cohen, Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration, *Journal of contaminant hydrology*, 23, 186-211, 1996.

Haga, D., Y. Niibori i T. Chida, Hydrodynamic dispersion and mass transfer in unsaturated flow, *Water Resour. Res.*, 35, 1065-1077, 1999.

Hanks R. J., Gardner H. R. i Fairbourn, M. L., Evaporation of water from soils as influenced by drying with wind or radiation, *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 31(5), 583-593, 1967.

Haridasan, M. i R. D. Jensen, Effect of temperature on pressure head-water content relationship and conductivity of two soils, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36, 703-708, 1972.

Haverkamp, R., M. Vauclin, J. Touma, P. J. Wierenga i G. Vachaud, A comparison of numerical simulation models for one-dimensional infiltration, *Soil Science Society of America Journal*, 41, 286-294, 1977.

Hopmans, J. W. i J. H. Dane, Temperature dependence of soil hydraulic properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 4-9, 1986.

Hopmans, J. W. i J. H. Dane, Temperature dependence of soil water retention curves, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 562-567, 1986.

Idso, S. B. A set of equations for full spectrum and 8 to 14 μm and 10.5 to 12.5 μm thermal radiation from cloudless skies, *Water Resour. Res.*, 17, 295-304, 1981.

Jackson, R. D., Diurnal Changes in soil water content during drying, A R.R. Bruce et al. (Editors) Field soil water regime. Special Pub. 5., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37-55, 1973.

Jackson, R. D., R. J. Reginato, B. A. Kimball i F. S. Nakayama, Diurnal soil-water. evaporation: comparison of measured and calculated soil-water fluxes, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38, 861-866, 1974.

Jaynes D. B., Field study of bromacil transport under continuous-flood irrigation, *Soil Sc. Soc. Am. J.*, 66, 658-664, 1991.

Jin Y. i A. Jury, Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 66-71, 1996.

Jury W. A. i J. Letey, Water vapor movement in soil. Reconciliation of theory and experiment, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43(5), 823-827, 1979.

Kimball, B. A. i R. D. Jackson, Seasonal effects on soil drying after irrigation. Hydrology and water resources of Arizona and the Southwest. *Proc. of the Ariz. Sect., Amer. Water Res. Ass. and the Hydrology Sect.*, Ariz. Acad. of Sci., 1, 85-98, 1971.

Lahvis M. A., A. L. Baher i R. J. Baker, Quantification of aerobic biodegradation and volatilization rates of gasoline hydrocarbons near the water table under natural attenuation conditions, *Water Resour. Res.*, 35(3), 753-765, 1999.

Liu, H. H. i J. H. Dane, Reconciliation between measured and theoretical temperature effects on soil water retention curves, *Soil Science Society of America Journal*, 57(5), 1202-1207, 1993.

McInnes K. J., Thermal conductivities of soils from dryland wheat regions of Eastern Washington, M.S. Thesis, Washington State University, Pullman, 1981.

Millington R. J. i J. P. Quirk, Transport in porous media, A F.A. van Beren et al. (Editors), *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 7th, 1, 97-107, Madison, WI. 14-24, Elsevier, Amsterdam, 1960.

Millington R. J., Gas diffusion in porous media, *Science*, 130, 100-102, 1959.

Milly, P. C. D., Moisture and heat transport in hysteretic, inhomogeneous porous media: A matrix head-based formulation and a numerical model, *Water Resour. Res.*, 18(3), 489-498, 1982.

Milly, P. C. D., A simulation analysis of thermal effects on evaporation from soil, *Water Resour. Res.*, 20(8), 1097-1098, 1984.

Milly, P. C. D., Effects of thermal vapor diffusion on seasonal dynamics of water in the unsaturated zone, *Water Resour. Res.*, 32(3), 509-518, 1996.

Monji N., Hamotami K. i Y. Omoto, Dynamic behavior of the moisture near the soil-atmosphere boundary, *Bull. Univ. Osaka Pref.*, Ser. B, 42, 61-69, 1990.

Or, D. i J. M. Wraith, Comment on "On water vapor transport in field soils" by Anthony T. Cahill and Marc B. Parlange, *Water Resour. Res.*, 36(10), 3103-3105, 2000.

Parlange M. B., A. T. Cahill, D. R. Nielsen, J. W. Hopmans i O. Wendroth, Review of heat and water movement in field soils, *Soil & Tillage Research*, 47, 5-10, 1998.

Patankar S. V., Numerical heat transfer and fluid flow, McGraw-Hill, New York, 1980.

Philip J. R. i D. A. de Vries, Moisture movement in porous media under temperature gradients, *Transactions American Geophysical Union*, 38(2), 222-231, 1957.

Press W. H, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky i W. T. Vetterling, Numerical Recipes, Cambridge University Press, Cambridge.

Reid R. C., J. M. Prausnitz i T. K. Sherwood, The properties of gases and

liquids, 3th Editon, McGraw-Hill, 1977.

Rose C. W., Water transport in soil with a daily temperature wave. I Theory and experiment,, *Aust. J. Soil. Res.*, 6, 31-44, 1968 (a).

Rose C. W., Water transport in soil with a daily temperature wave. II Analysis, *Aust. J. Soil. Res.*, 6, 31-44, 1968 (b).

Ryan, P. A. i Y. Cohen, Diffusion of sorbed solutes in gas and liquid phases of low-moisture soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54(2), 341-346, 1990.

Sahimi, M., A. Heiba, H. Davis i L. Scriven, Dispersion in flow through porous media, II. Two phase flow. *Chem. Eng. Sci.* 41, 2123, 1986.

Saravanapavan, T. i G. D. Salvucci, Analysis of rate-limiting processes in soil evaporation with implications for soil resistance models, *Advances in water resources*, 23, 493-502, 2000.

Scanlon B. R. i P. C. D. Milly, Water and heat fluxes in desert soils 2. Numerical simulations, *Water Resour. Res.*, 30(3), 721-733, 1994.

She H. Y. i B. E. Sleep, The effect of temperature on capillary pressure-saturation relationships for air-water and perchloroethylene-water systems, *Water Resour. Res.*, 34(10), 2587-2597, 1998.

Sophocleus M., Analysis of water and heat flow in unsaturated-saturated porous media, *water Resour. Res.*, 15(5), 1195-1206, 1979.

Tyndall J. A. i J. R. Kunkel, Unsaturated zone hydrology for scientists and engineers, Prentice Hall. New Jersey, 1999.

Van Genuchten M. Th. i P. J. Wierenga, Mass transfer studies in sorbing porous media, II. Experimental evaluation with tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$), *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 272-278, 1977.

Van Genuchten M. Th., P. J. Wierenga i G. A. O'Connor, Mass transfer studies in sorbing porous media, III. Experimental evaluation with 2,4,5T, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 278-285, 1977.

Welty J. R., C. E. Wicks i R. E. Wilson, Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa, 1a edició, Editorial Limusa, México, D.F., 1991.

Wescot D. W. i P. J. Wierenga, Transfer of heat by conduction and vapor movement in a closed soil system. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38, 9-14, 1974.

Wierenga, P. J. i M. Th. van Genuchten, Solute transport through small and large unsaturated soil columns, *Ground Water*, 27(1), 35-42, 1989.

Yamanaka, T., A. Takeda i J. Shimada, Evaporation beneath the soil surface:

some observational evidence and numerical experiments, *Hydrol. Process.*, 12, 2193-2203, 1998.

TAULES

Paràmetre	Fórmula	Comentari
α altitud solar (°)	$\alpha = \arcsin(\sin \delta \sin \Phi + \cos \delta \cos \Phi \cos \tau)$ ^a	Φ = latitud local
δ declinació solar (rad)	$\delta = \frac{23.45\pi}{180} \cos \left[\frac{2\pi}{365} (172 - D) \right]$ ^a	D = dia de l'any ($1 \leq D \leq 365$)
τ angle horari solar (°)	$\tau = (T_s + 12 \cdot i - \Delta T_1 + \Delta T_2) \times 15$ ^a	$i = 1$ o -1 depenent de si el Sol es troba a l'Oest o a l'Est de la longitud de l'espectador. T_s = hora estàndard (00.00-23.59) ΔT_2 = hora solar real-hora solar mitjana θ_s = longitud del meridià zona horària θ_L = longitud del meridià observador
Δt diferència horària	$\Delta T_1 = \frac{i}{15} (\theta_s - \theta_L)$ ^a	
r rel. long. terra-sol	$r = 1 + 0.017 \cos \left[\frac{2\pi}{365} (186 - D) \right]$ ^a	D = dia de l'any ($1 \leq D \leq 365$)
m_o massa òptica aire	$m = \frac{1}{\sin \alpha + 0.15 \cdot (\alpha + 3.885)^{-1.253}}$	α = altitud solar
A_{atm} coeficient atmosfèric	$A_{atm} = 0.128 - 0.054 \cdot \log_{10} m$	
ε_a emissivitat atmosfèrica	$\varepsilon_a = 0.7 + 5.95 \cdot 10^{-5} \cdot P_{vap} \cdot \exp \left(\frac{1500}{T_{aire}} \right)$ ^b	P_{vap} = pressió de vapor aigua (mBar) T_{aire} = temperatura de l'aire en (K)

Taula 3.1. Paràmetres usats en el càlcul de la radiació solar incident a la superfície del sòl.

^a Bras [1990]^b Idso [1981]

	Sòl franco-arenós ^a	Sòl experiment de Rose	Sòl experiment de Jackson	Sòl tipus franc
ε	0.35	0.4	0.388	0.463
θ_r	0.022	0.015	0.005	0.027
k_i (m/s)	$2.08 \cdot 10^{-6}$	$1.58 \cdot 10^{-5}$	$1.98 \cdot 10^{-6}$	$1.88 \cdot 10^{-6}$

Taula 3.2. Paràmetres per als diferents tipus de sòls.

^a Grifoll i Cohen [1996]

	Sòl franco-arenós	Sòl experiment de Rose	Sòl experiment de Jackson	Sòl tipus franc
ψ_b (m)	0.233	0.0586		0.401
λ	0.428	0.3		0.252
α			3.953	
β			0.398	
A			$6.664 \cdot 10^{-3}$	
B			-2.09	

Taula 3.3. Paràmetres per a les relacions hidràuliques aigua/sòl.

	Rose	Jackson	Sòl tipus franc
<i>Longitud</i>	133°5' E	112°1' W	1°1' E
<i>Latitud</i>	23°45' S	33°8' N	41°1' N
<i>Data (dd/mm)</i>	01/01	01/03	01/06
<i>Hora (hh.mm)</i>	17.00	00.00	00.00
<i>Hr_a (%)</i> ^a	50	70	70
<i>T_a (°C)</i> ^b	13.5	12.5	22
<i>A_{Hr}(%)^c/A_T(°C)</i> ^c	-10/6.5	-10/7.5	-10/5
<i>φ (°)</i> ^d	-105	-105	-105
<i>z₀ (m)</i> ^e	0.01	0.01	0.01
<i>z_r (m)</i> ^f	2	2	2
<i>u (m/s)</i> ^g	5	2.95	2

^a Humitat relativa ambiental al migdia

^b Temperatura ambiental al migdia

^c Amplitud de l'oscil·lació

^d Desfasament horari

^e Rugositat del terra

^f Alçada de referència

^g Velocitat del vent

Taula 3.4. Paràmetres utilitzats en les simulacions.

FIGURES

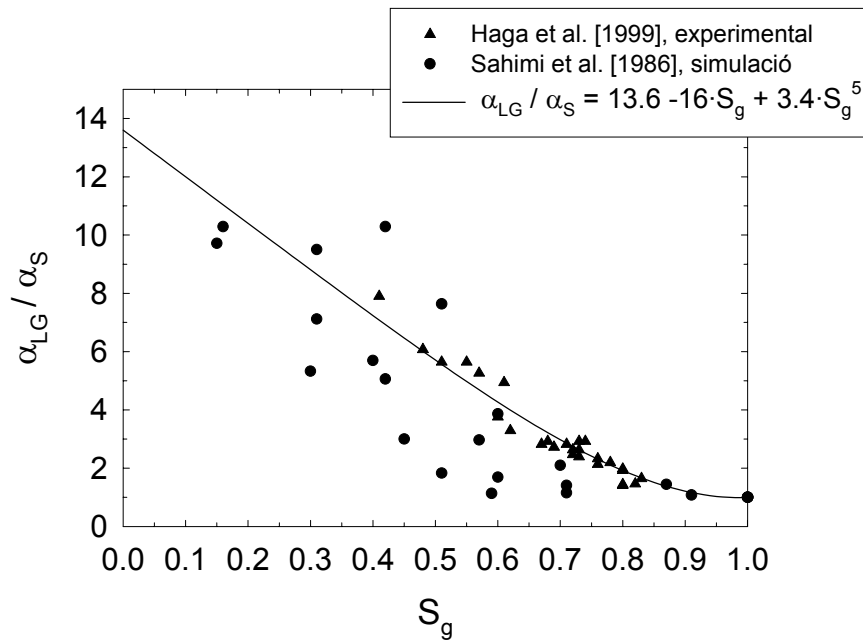


Fig. 3.1. Variació de la dispersivitat longitudinal fase gas, α_{LG} ., amb la saturació.

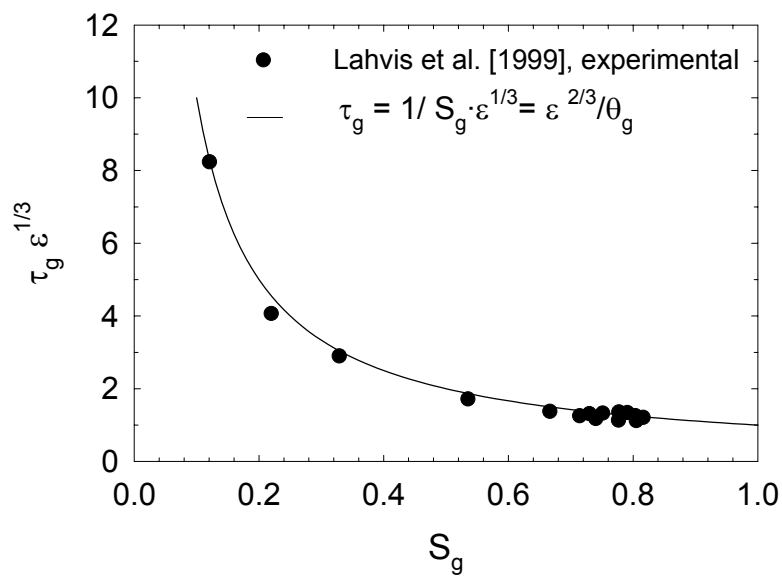


Fig. 3.2. Variació de la tortuositat en fase gas τ_G amb la saturació. Comparació del segon model de Millington i Quirk [1960] amb dades experimentals de camp.

Fig. 3.3. Diagrama de flux per a l'algorisme per al transport en aigua en condicions no isotèrmiques des de t_j a t_{j+1} .

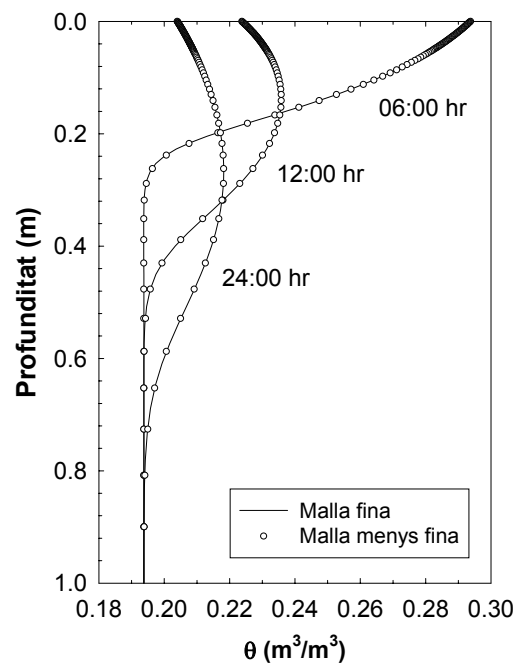


Fig. 3.4. Sensibilitat respecte a la malla. Perfils de CVA per diferents tipus de malla.

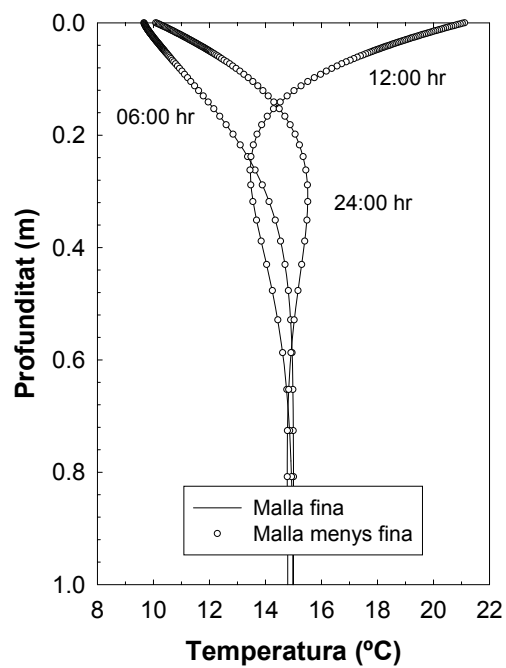


Fig. 3.5. Sensibilitat respecte a la malla. Perfils de T^a per diferents tipus de malla.

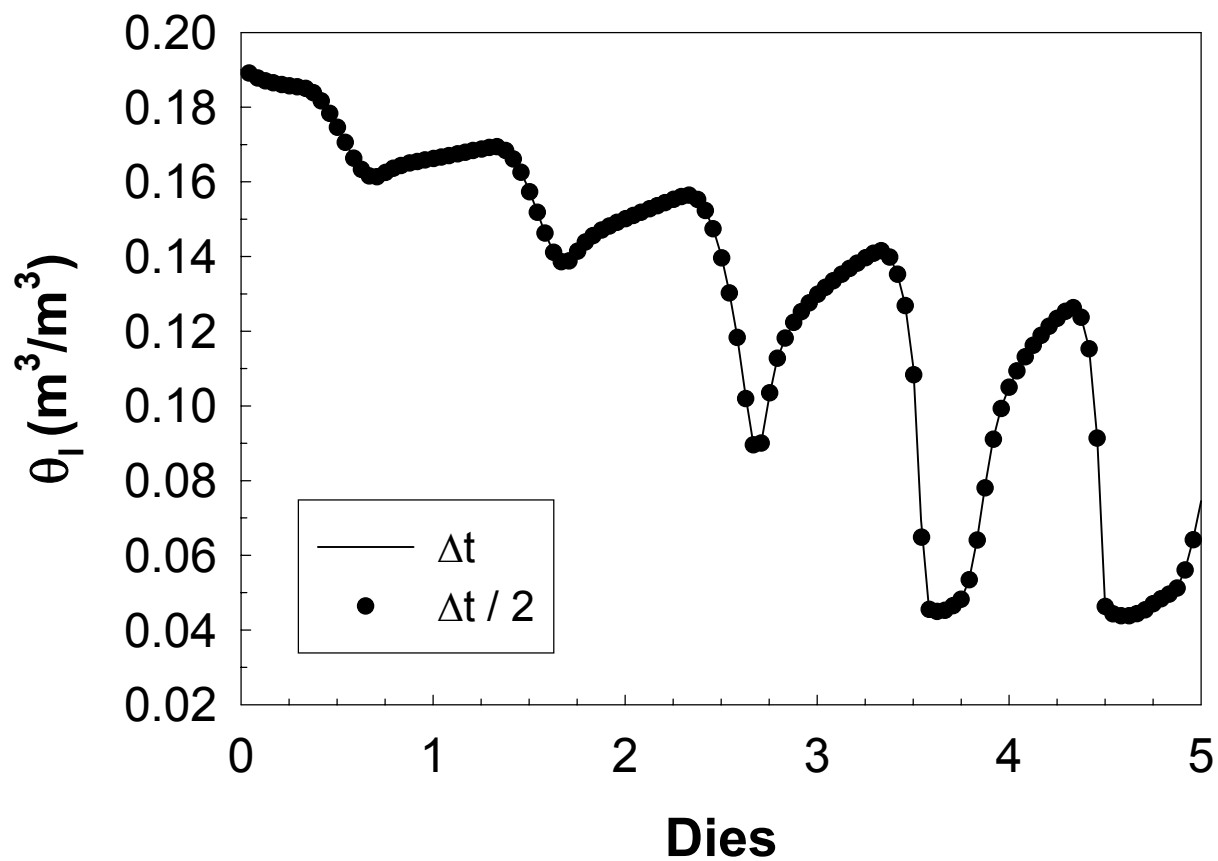


Fig. 3.6. Sensibilitat respecte Δt . Evolució temporal del CVA a la superfície.

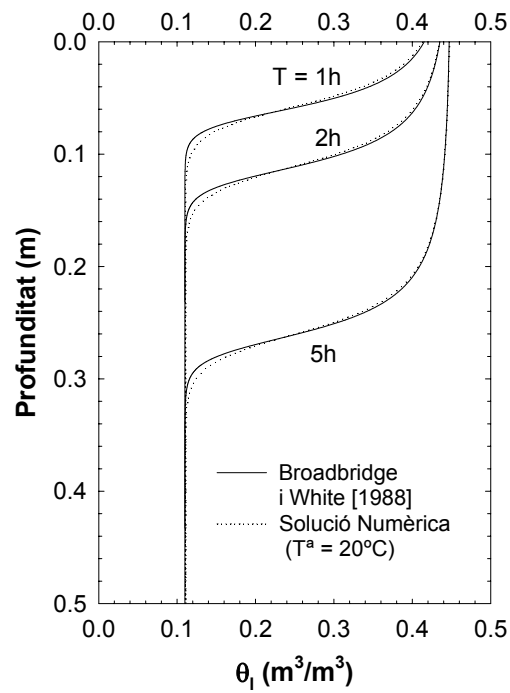


Fig. 3.7. Comparació de la solució numèrica per l'equació 3.2 i la solució analítica de *Broadbridge i White* [1988].

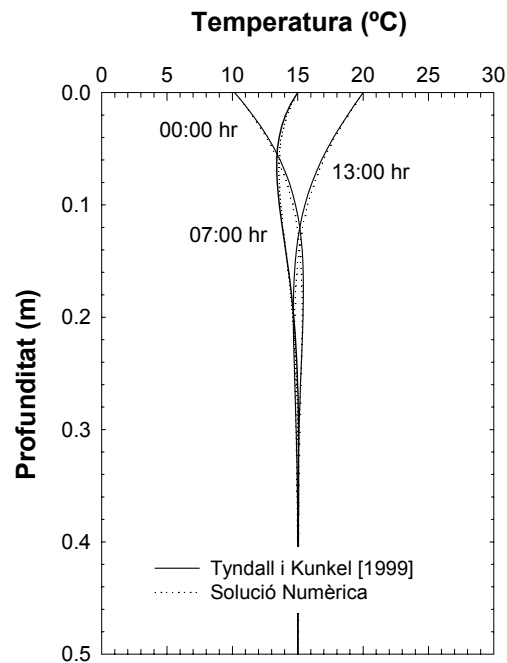


Fig. 3.8. Comparació de la solució numèrica considerant únicament conducció i solució analítica per l'equació del transport de calor considerant variació de la T a la superfície segons equació 3.57 [Tyndall i Kunkel, 1999].

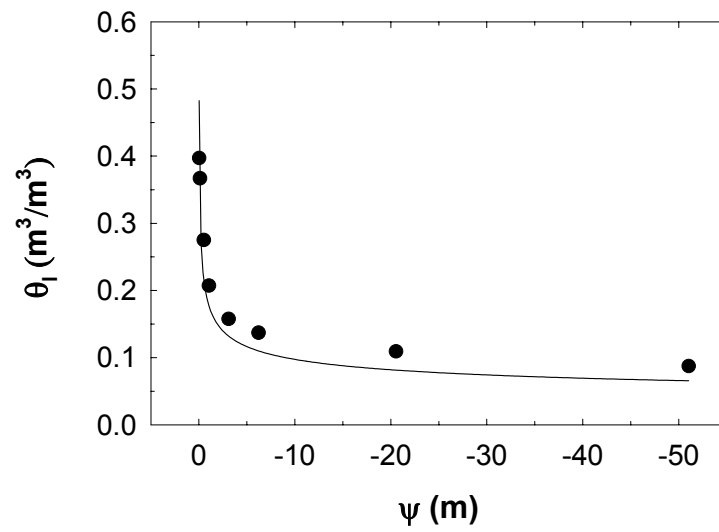


Fig. 3.9. Mesures experimentals de la relació $\theta_l(\psi)$ segons Rose [1968 a, b] i ajust segons l'equació de Brooks i Corey.

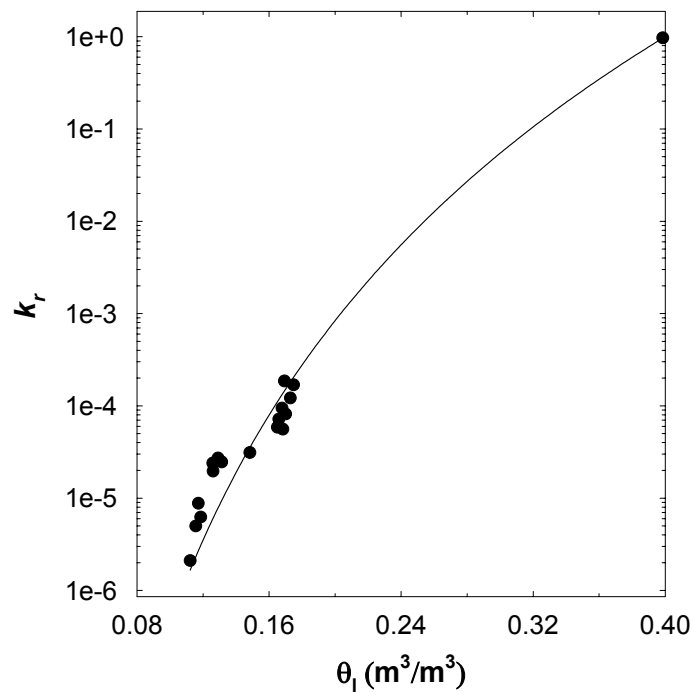


Fig. 3.10. Mesures experimentals de la relació $k_r(\theta_l)$ segons Rose [1968 a, b] i ajust segons l'equació de Brooks i Corey.

Fig. 3.11. Evolució temporal del CVA a tres profunditats diferents. Resultats de la simulació i dades experimentals [Rose, 1968 a,b].

Fig. 3.12. Evolució temporal de la temperatura (°C) a dos profunditats diferents.
Resultats de la simulació i dades experimentals [*Rose*, 1968 a,b].

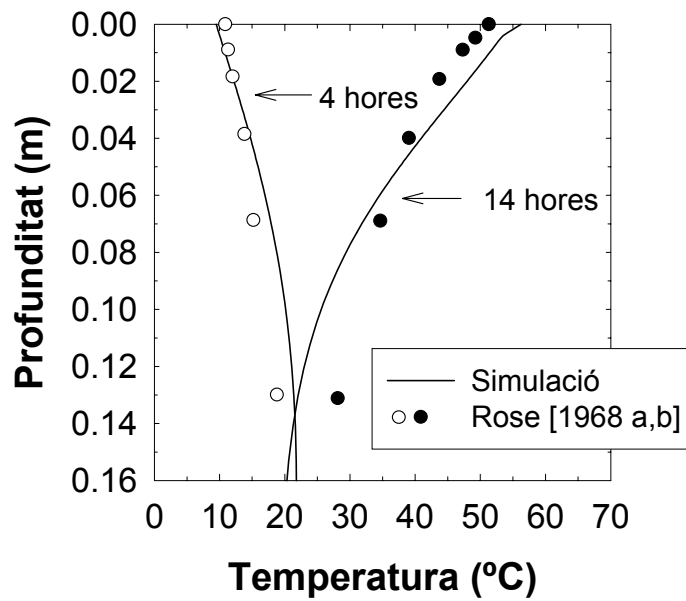


Fig. 3.13. Perfil de temperatura (°C) durant el dia 4. Resultats del model i dades experimentals [Rose, 1968 a, b].

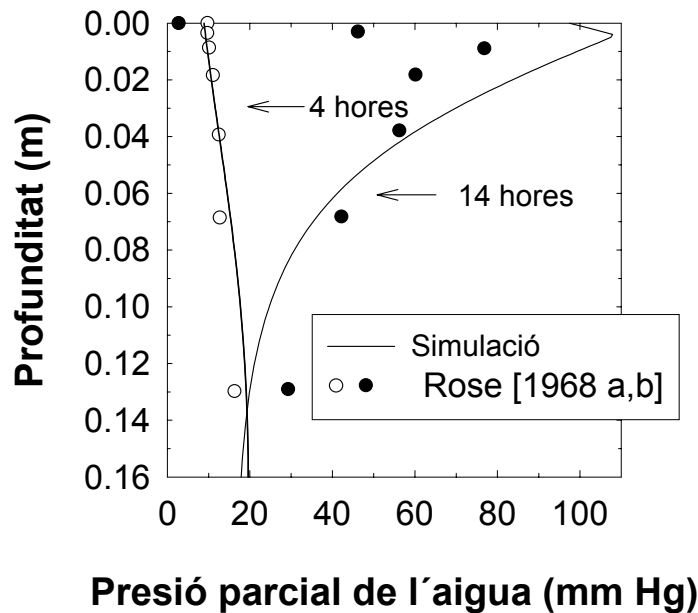


Fig. 3.14. Perfil de la pressió parcial de l'aigua (mm Hg) durant el dia 4. Resultats del model i dades experimentals [Rose, 1968 a, b].

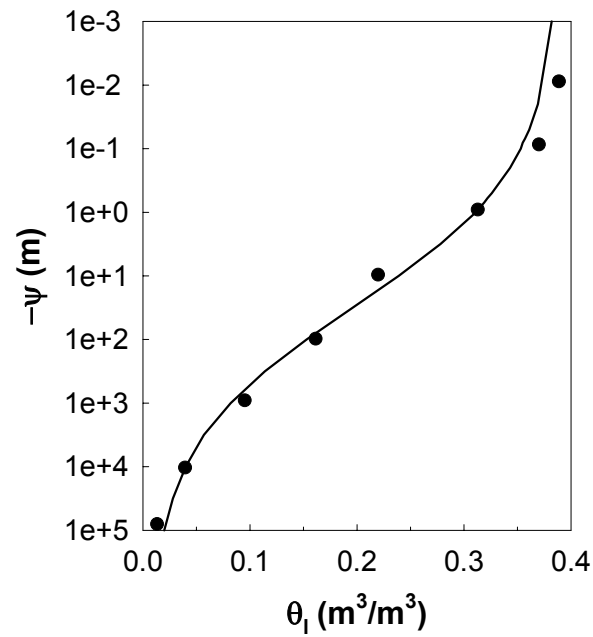


Fig. 3.15. Mesures experimentals de la relació $\theta_l(\psi)$ segons *Jackson* [1973] i ajust segons l'equació 3.19.

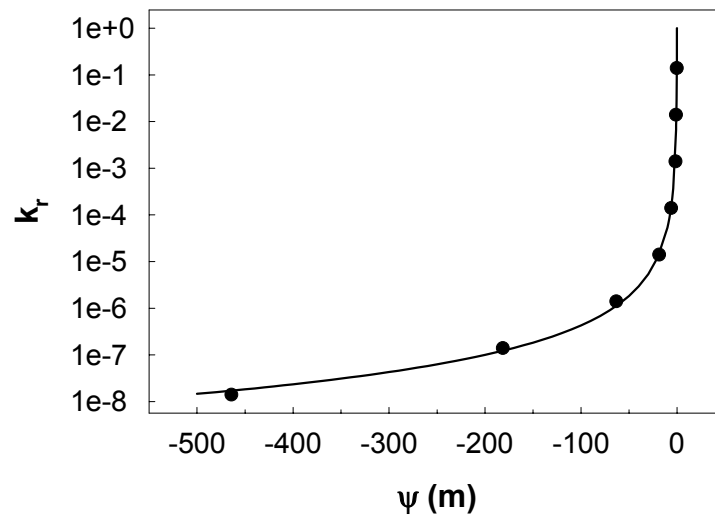


Fig. 3.16. Mesures experimentals de la relació $k_r(\psi)$ segons *Jackson* [1973] i ajust segons l'equació 3.20.

Fig. 3.17. Evolució del CVA. Resultats de la simulació i dades experimentals de *Jackson* [1973].

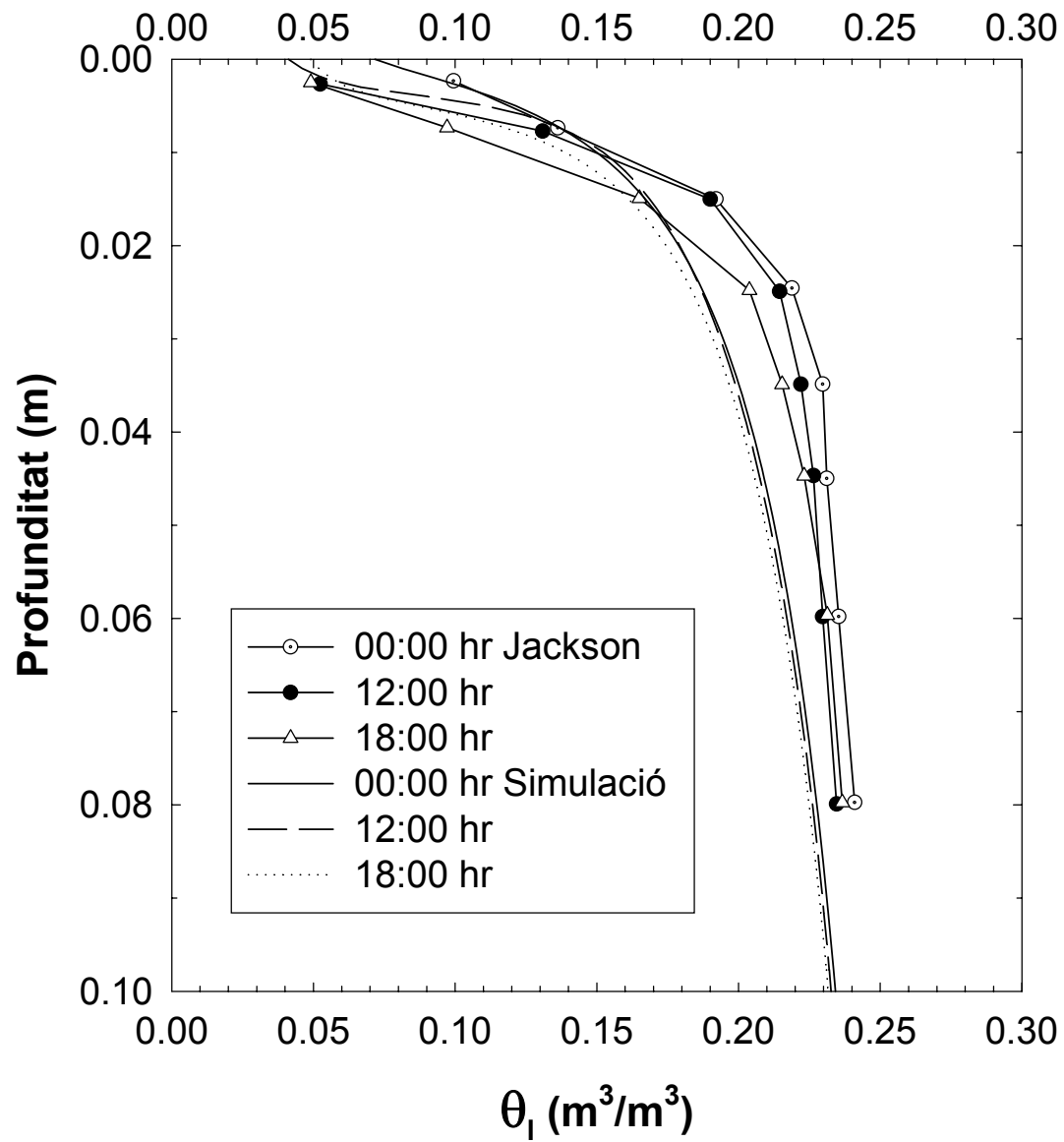


Fig. 3.18. Perfil de CVA. Dades procedents de la simulació i valors mesurats [Jackson, 1973].

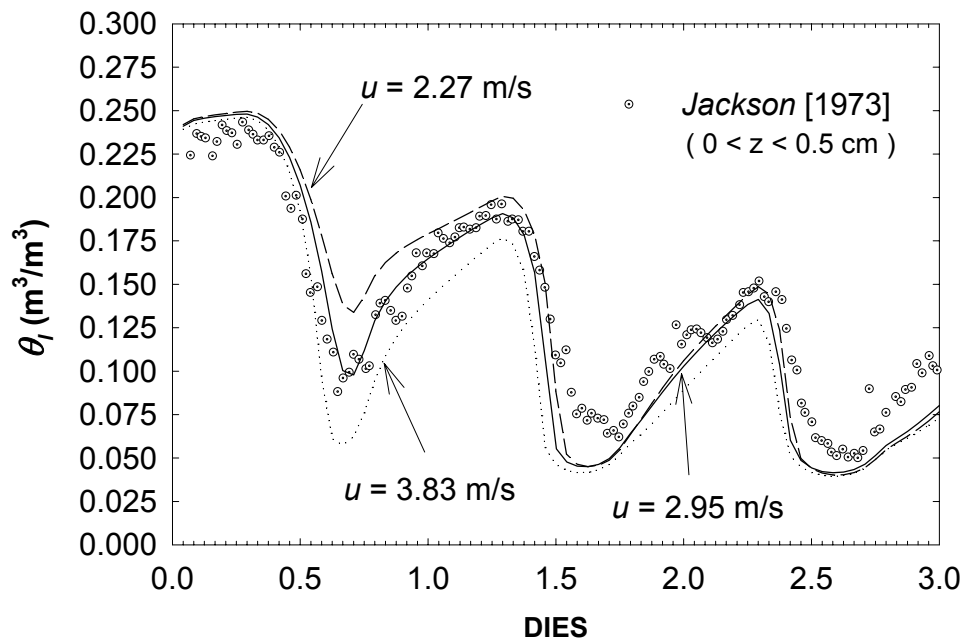


Fig. 3.19. Sensibilitat del model respecte a la velocitat del vent u (m/s). Comparació amb dades experimentals de Jackson [1973].

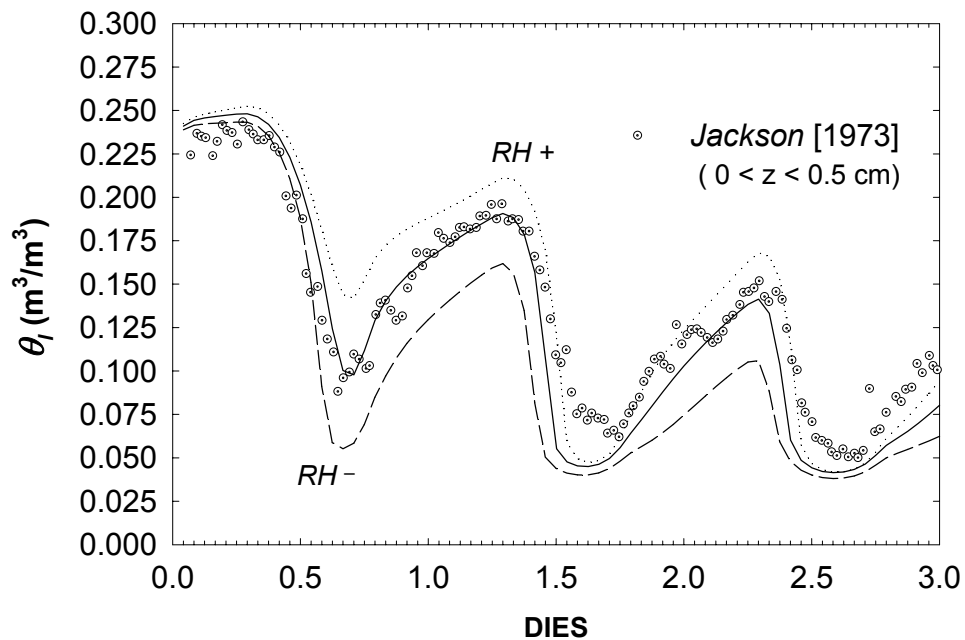


Fig. 3.20. Sensibilitat del model respecte a la humitat relativa RH (%). Comparació amb dades experimentals de Jackson [1973]

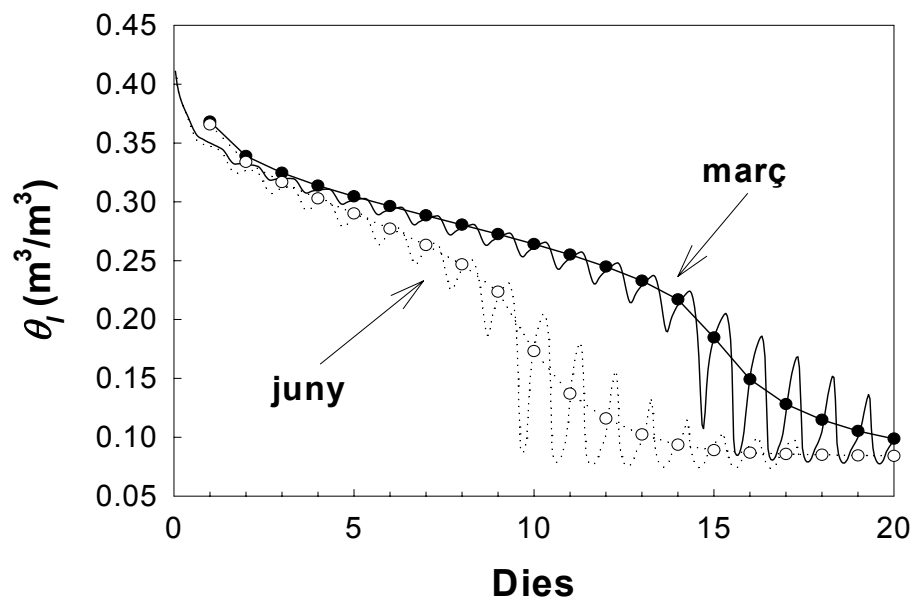


Fig. 3.21. Evolució del CVA a la superfície del sòl els mesos de març i juny.

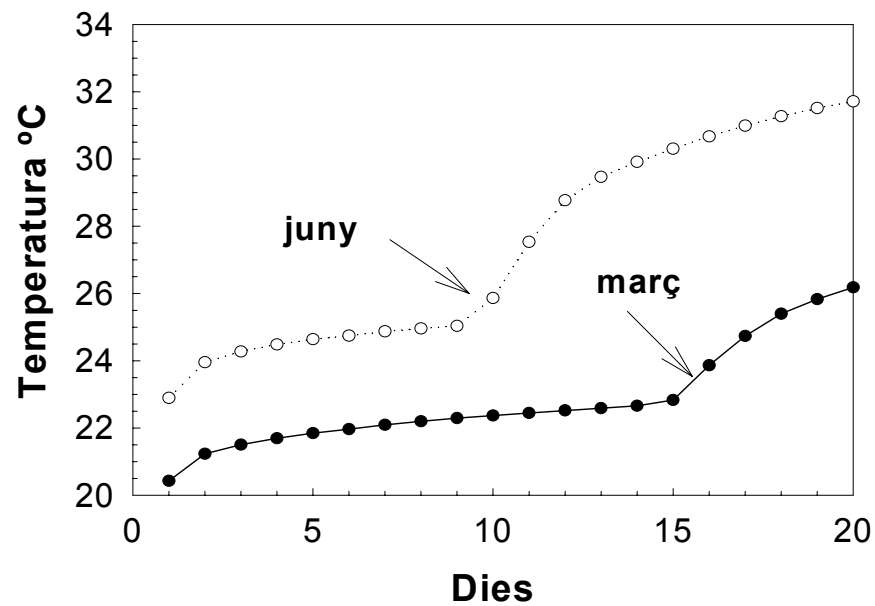


Fig. 3.22. Evolució de la temperatura a la superfície del sòl els mesos de març i juny.

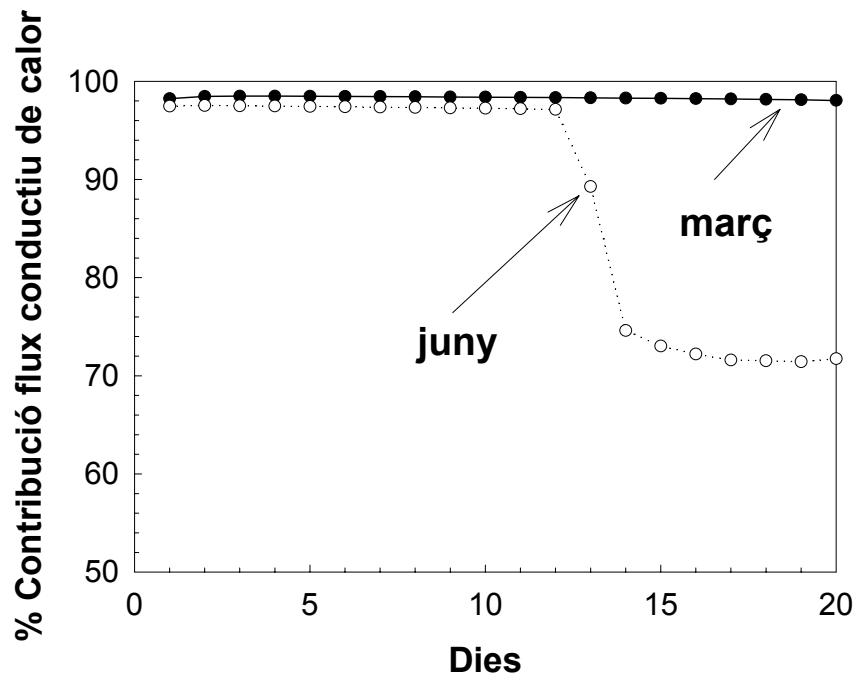


Fig. 3.23. Evolució de la contribució del flux conductiu al transport global de calor durant els mesos de març i juny.

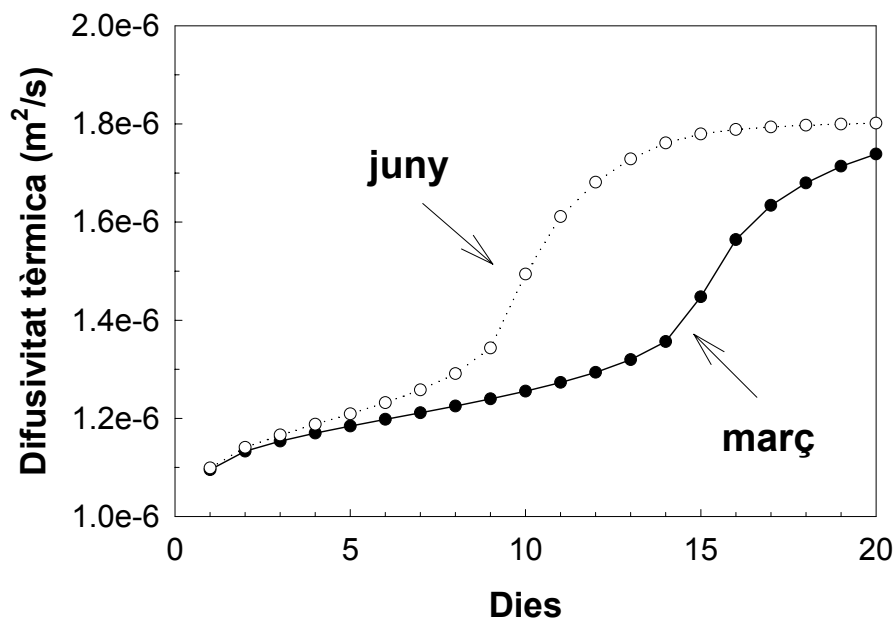


Fig. 3.24. Evolució de la difusivitat tèrmica a la superfície durant els mesos de març i juny.

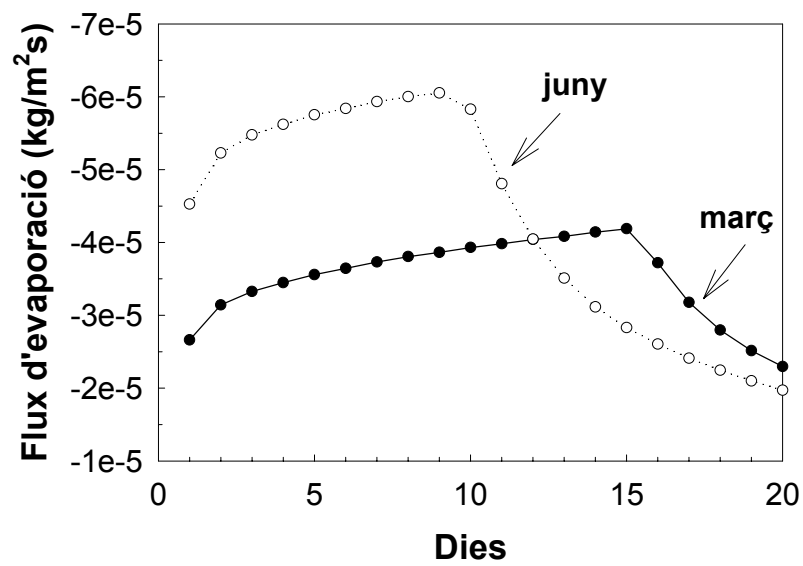


Fig. 3.25. Evolució del flux evaporatiu a la superfície durant els mesos de març i juny

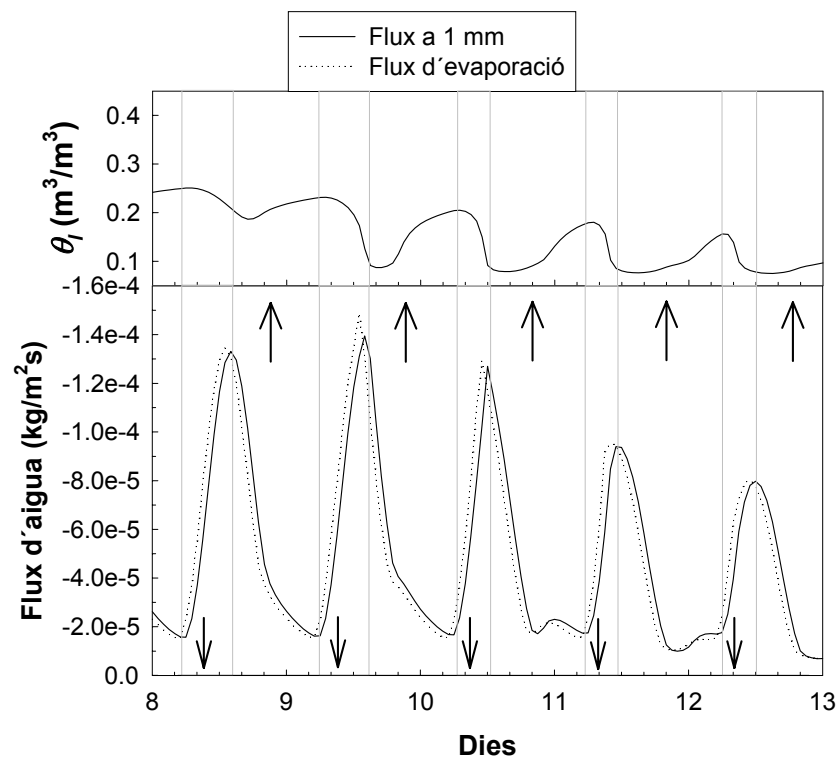


Fig. 3.26. Evolució del flux evaporatiu i el flux d'aigua a $z = 1$ mm, mes de juny.

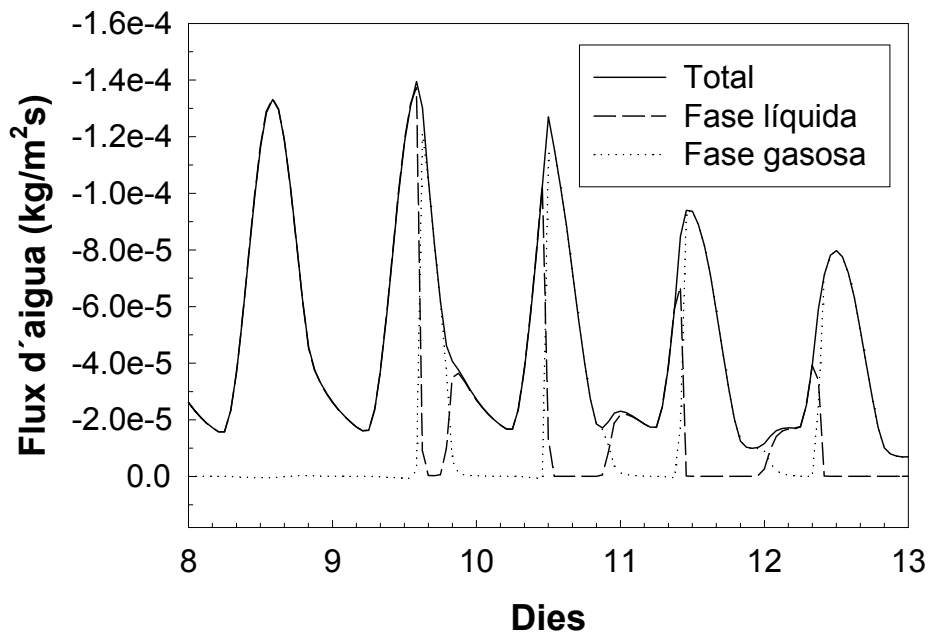


Fig. 3.27. Evolució dels fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gasosa a $z= 1$ mm, mes de juny.

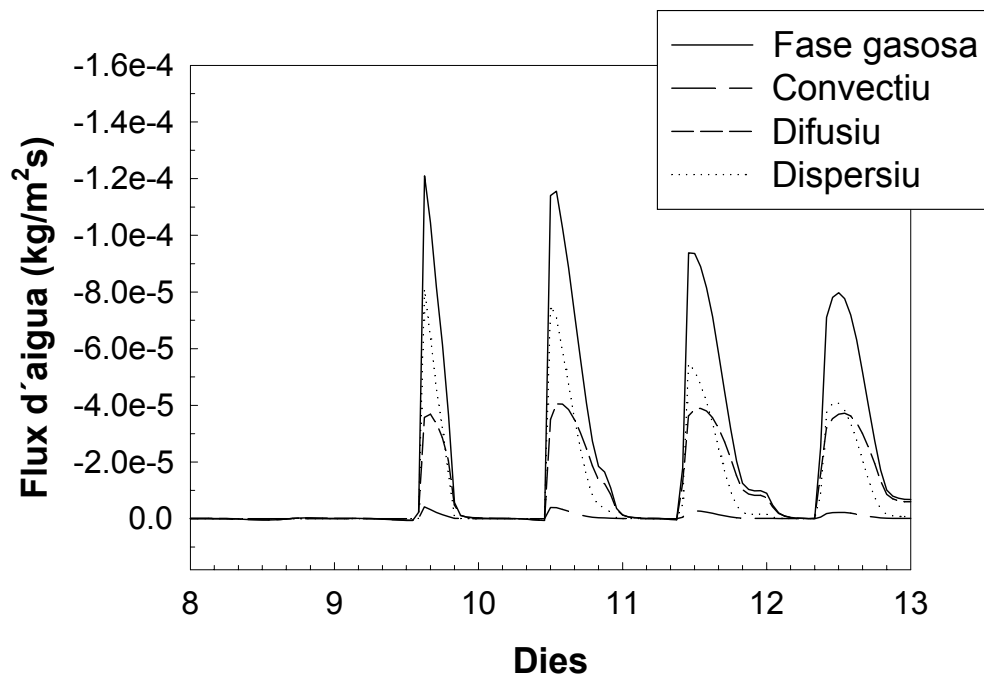


Fig. 3.28. Evolució temporal dels diferents fluxos en fase gasosa a $z= 1$ mm, mes de juny.

Fig. 3.29. Perfils de (a) CVA, (b) humitat relativa, (c) temperatura i (d) concentració del vapor d'aigua corresponent a les 14 h del 17 de juny.

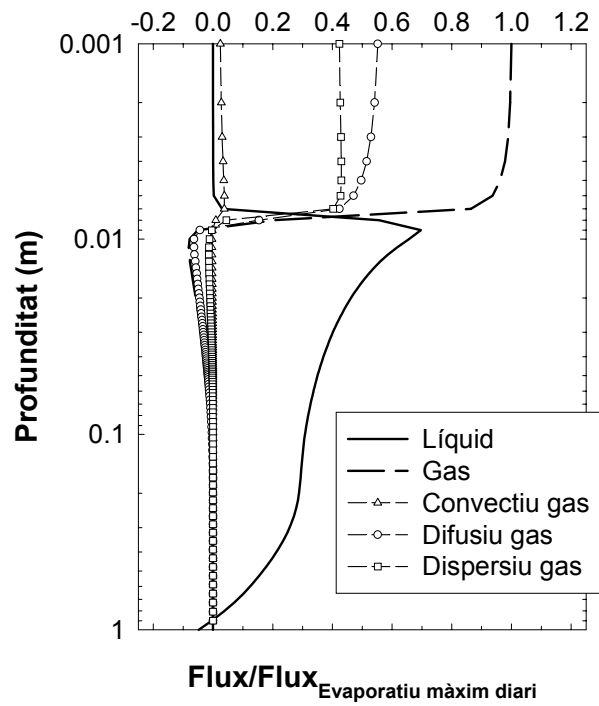


Fig. 3.30. Perfil del flux d'aigua en fase líquida i en fase gas, 14 h del dia 17 de juny.

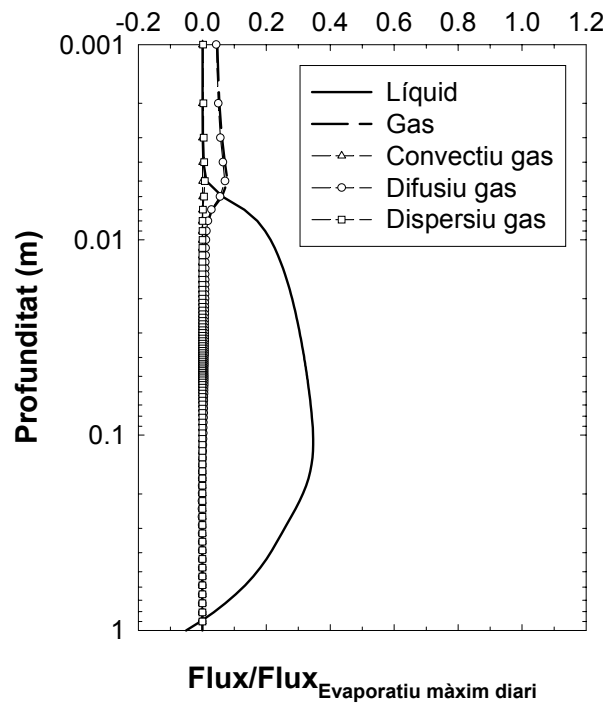


Fig. 3.31. Perfil del flux d'aigua en fase líquida i en fase gas, 2 h del dia 17 de juny.

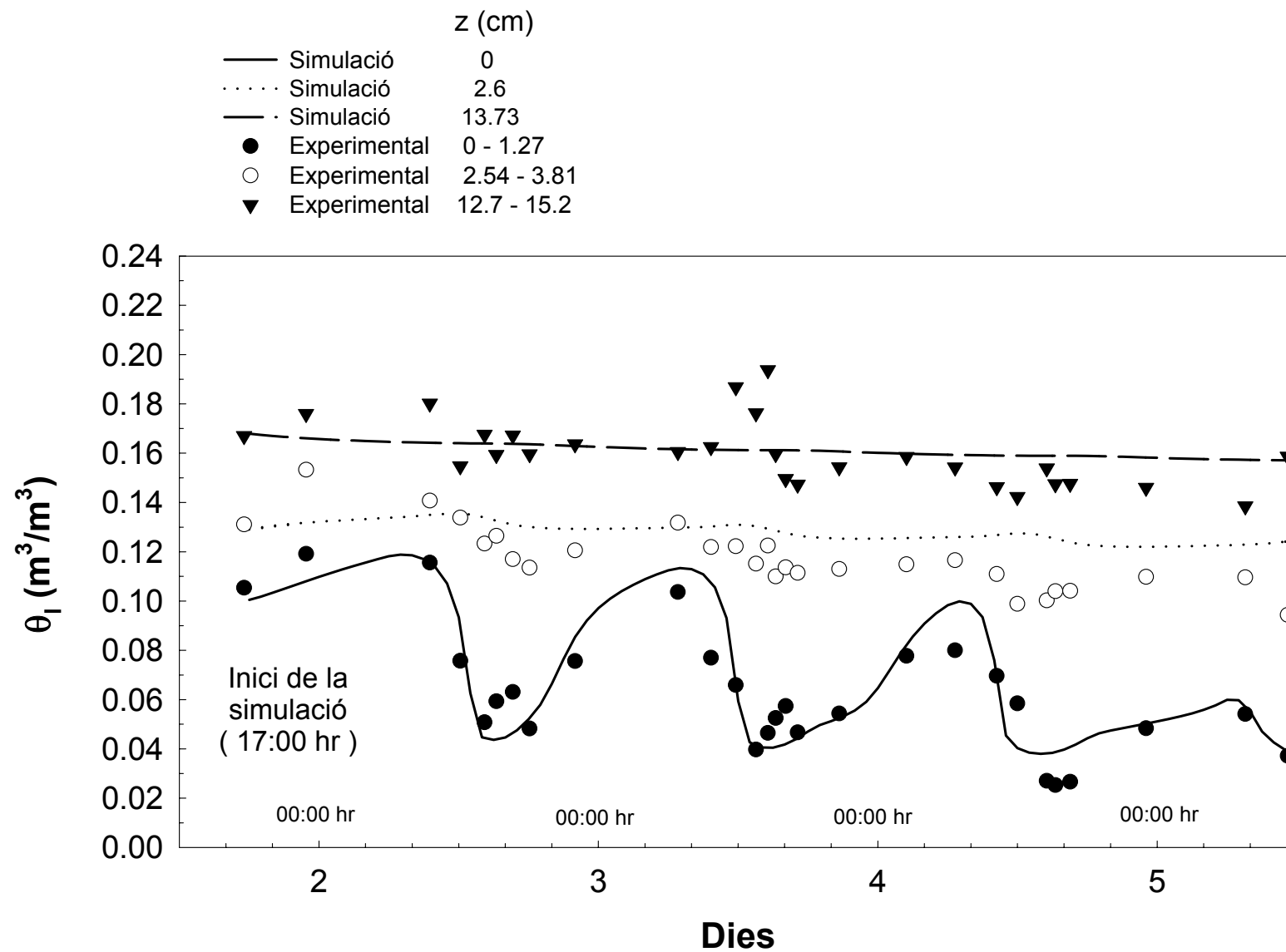


Fig. 3.11. Evolució del CVA en tres profunditats diferents. Resultats de la simulació i dades experimentals [Rose, 1968 a, b].

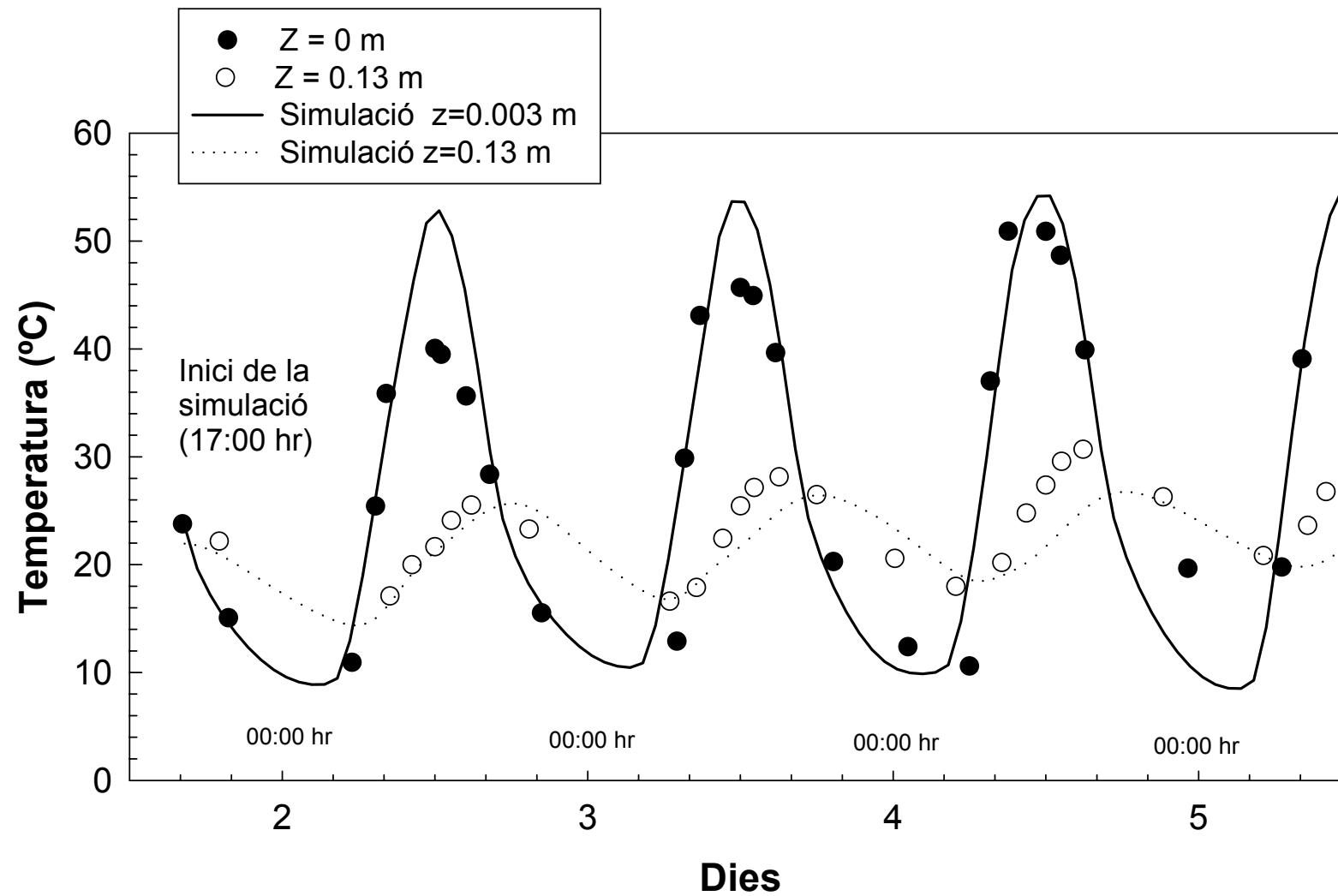


Fig. 3.12. Evolució de la temperatura (°C) en dues profunditats diferents. Resultats de la simulació i dades experimentals [Rose, 1968 a, b].

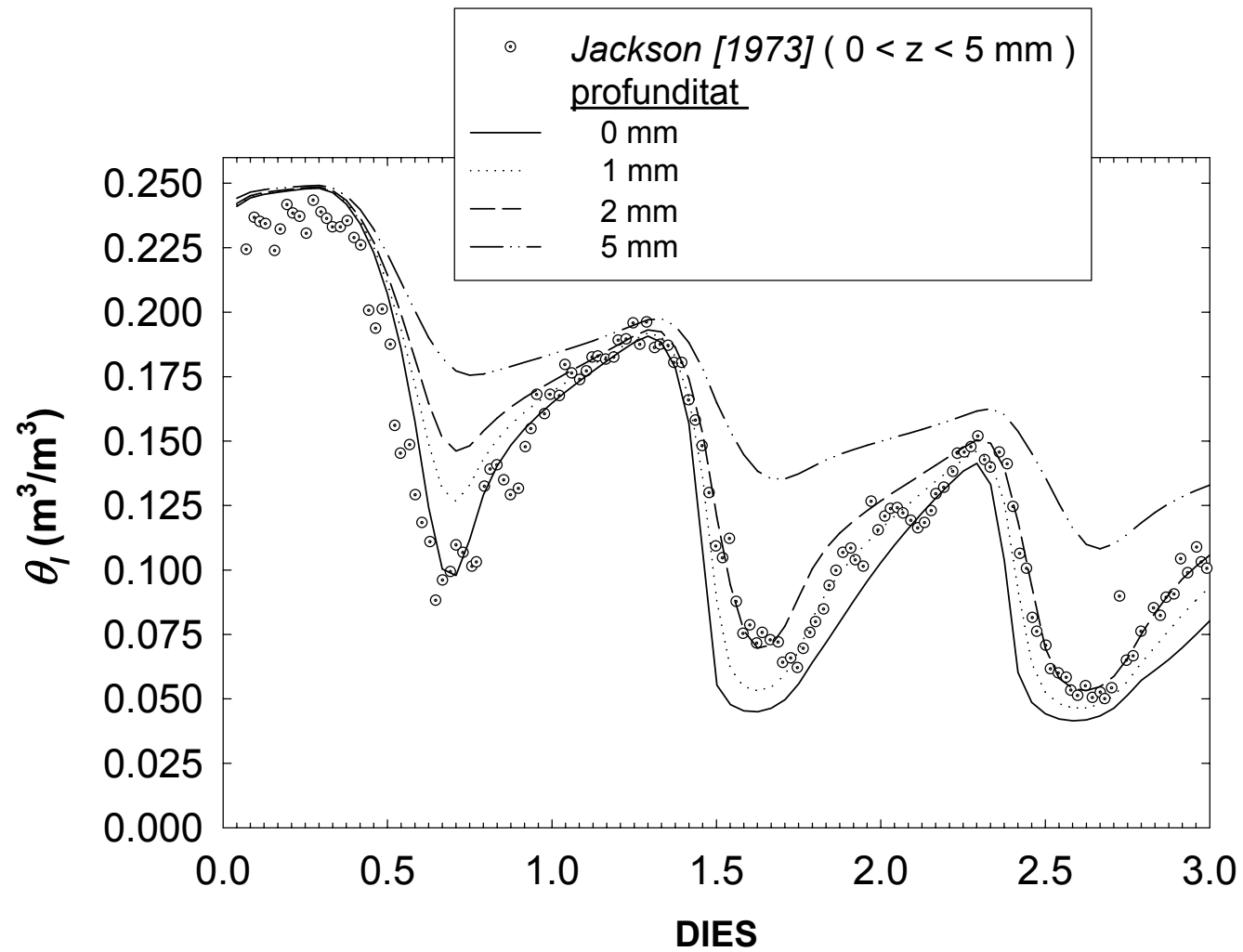


Fig. 3.17. Evolució temporal del CVA. Resultats de la simulació i dades experimentals de *Jackson* [1973].

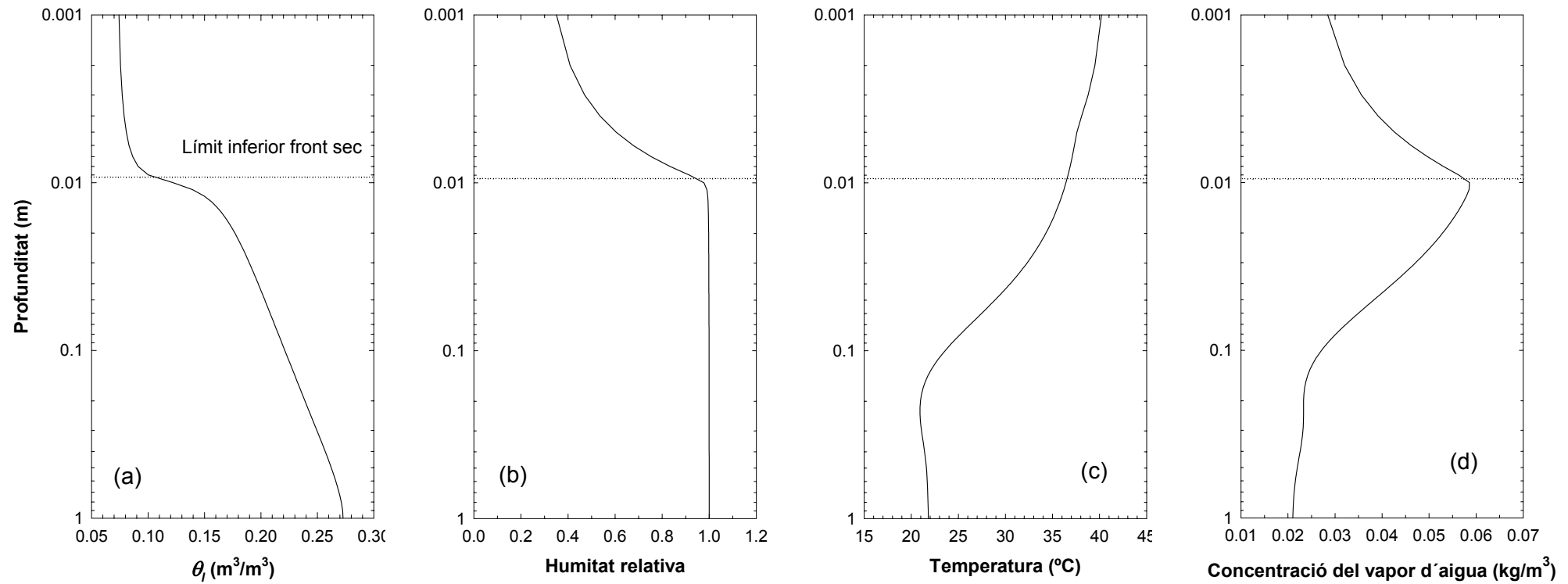


Fig. 3.29. Perfil de (a) CVA, (b) humitat relativa, (c) temperatura i (d) concentració del vapor d'aigua corresponent a les 14 h del 17 de juny.

Estimation of Internodal Permeabilities
for
Numerical Simulation of Unsaturated Flows

Josep Ma. Gastó and Jordi Grifoll

Departament d'Enginyeria Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química
Universitat Rovira i Virgili, Catalunya, Spain.
E-mail jgrifoll@etse.urv.es

Yoram Cohen

Department of Chemical Engineering and Center for Environmental Risk Reduction
University of California, Los Angeles, Los Angeles, California 90095
E-Mail: yoram@ucla.edu

Submitted to Water Resources Research:
Original manuscript submission: September 21, 2000
Review received: December 7, 2000
Revised manuscript submission: February 2, 2002

Abstract

A scheme for the calculation of vertical interblock permeabilities for unsaturated flow in soil was developed and illustrated for one and two-dimensional unsaturated flows. In the proposed approach, interblock permeabilities were calculated from an average weight of contiguous grid point permeabilities. A large set of exact database weight values was fitted to a highly non-linear empirical-correlation equation as a function of the two contiguous block permeabilities, the dimensionless grid spacing and a soil dependent parameter. The present scheme was applied to the popular van Genuchten and, Brooks and Corey hydraulic functions for relative permeabilities ranging from 10^{-8} to 1, dimensionless grid spacing ranging from 0.01 to 1 and the soil parameter n of value between 1.05 and 5. The present approach is more accurate than other simple averaging schemes. At the same time, the computational effort for the present approach is comparable to that in which the arithmetic and geometric means are used, while enabling to estimate fluxes even with coarse grids.

1. Introduction

The simulation of water flow in homogeneous unsaturated soil is typically accomplished by solving the unsaturated flow equation i.e., Richards' equation [Richards, 1931]. To solve the Richards' equation one requires a constitutive hydraulic function that describe the relationship among fluid capillary pressures, water content and relative permeabilities or conductivities. Two particularly popular forms of the hydraulic functions have been proposed by *van Genuchten* [1980] and by *Brooks and Corey* [1964] and these are designated hereinafter as VG and BC, respectively.

Numerical solution of Richards' equation which are based on discretization of the flow domain require estimation of the relative permeability between adjacent control volumes. A popular procedure for estimating this interblock permeability is the arithmetic mean (AM) of the permeabilities of two neighboring cells [Haverkamp and Vauclin, 1979; Celia et al., 1990; Warrick, 1991; Zaidel and Russo, 1992]. However, it is known that this procedure leads to an overestimation of the interblock permeability [Zaidel and Russo, 1992]. Another popular alternative scheme is the geometric mean (GM) that was shown to lead to better results relative to the AM approach under some conditions [Schnabel and Richie, 1984]. Other averaging schemes have been proposed and tested in the literature with less success than the preceding schemes. These include the harmonic mean of conductivities, conductivity at the arithmetic or harmonic means of the capillary head, conductivity at the upstream node and numerical integration of conductivity [Haverkamp and Vauclin, 1979; Srivastava and Guzman-Guzman, 1995]. It has been suggested that, for a given soil, different averaging procedures should be used for the gravitational and capillary contributions to the flow and that each of these contributions in turn also depends on the internodal distance [Baker, 1995]. The above observation clarifies why

different authors, when evaluating the internodal flow for different soil characteristics and grid spacing, have reached different conclusions regarding the most appropriate averaging scheme.

The piecewise Brooks-Corey Darcian mean approximation was introduced by *Baker et al.* [1999] as a way to calculate effective conductivities. Such an approximation was shown to be useful for the simulation of infiltration in a soil described by Haverkamp's hydraulic function [*Haverkamp et al.*, 1977]; however, the implementation of the approach is complex and its performance for other soils has been not evaluated. In an earlier study, *Warrick* [1991] proposed a simple and effective way to calculate interblock conductivities. For a given pair of nodal capillary heads, the effective conductivity was calculated as a weighted average of the conductivities between adjacent nodes with weight values taken from previous exact calculations of the flux. In the numerical implementation of the approach, the weights were stored in the form of tables and interpolated when needed. This procedure led to excellent agreement with exact solutions of the Richards' equation. However, in the above approach different soils and different grid spacing (for a given soil) require the use of different tables. The generation of these weight tables is computationally cumbersome, and for a non-homogeneous grid simulation the procedure would require a separate table for each possible grid spacing.

The use of the integral average of the conductivity, with respect to the capillary head, between adjacent points to evaluate the effective conductivity is known as the Kirchhoff integral method and has received special attention. The Kirchhoff integral method provides an interblock conductivity that is exact for horizontal flow [*Schanbel and Richie*, 1984; *Warrick*, 1991], but does not consider the gravitational contribution to the integral for vertical fluxes. Nonetheless, the Kirchhoff integral method, in its original [*Srivastava and Guzman-Guzman*, 1994; *Miller et al.*, 1998] or modified [*Zaidel and Russo*, 1992; *Williams et al.*, 2000] forms, have been

successfully applied to vertical fluxes. We note, however, that the use of the Kirchhoff integral form has two main disadvantages. First, it is difficult to assess the error introduced by neglecting the gravitational term in the integral. Secondly, it is not possible to express the transform analytically except for simple hydraulic functions. This later difficulty can be overcome using tables of suitable values and associated interpolation [Ross, 1992; Grifoll and Cohen, 1999]. It is worth noting that the Kirchhoff integral method has not been widely used for the solution of the Richards' equation mainly due to the complexity and computational effort involved.

In the present paper we present a simple procedure to calculate the weight values, as defined by Warrick [1991], for calculating interblock conductivities without the need of generating a table for each soil and grid spacing. Test cases are presented using the VG and BC hydraulic functions. The aim is to calculate accurate interblock conductivities, even with relative large internodal distances, and to provide an easy to implement numerical algorithm for such calculations.

2. Theory

2.1. Governing Equations

It is accepted that the flux or specific discharge, q , (m/s) for unsaturated soils, obeys the extension of Darcy's law [Hillel, 1980], which, for one-dimensional (i.e. vertical) system, can be written as

$$q = -K_s k \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} - 1 \right) \quad (1)$$

where K_s is hydraulic conductivity at saturation (m/s), k is the relative permeability, ψ is the

water pressure head (m) and z (m) is vertical distance (positive downwards). The discretization of (1) between two adjacent vertical nodal points is typically written as

$$q_{eff} = -K_s k_{eff} \left(\frac{\Delta\psi}{\Delta z} - 1 \right) \quad (2)$$

where $\Delta\psi = \psi_L - \psi_U$ is the pressure head difference between two adjacent lower (L) and upper (U) nodes, $\Delta z = z_L - z_U$ is the internodal distance and q_{eff} and k_{eff} are the effective flux and effective relative permeability, respectively. It should be noted that the flux expression (2) is applicable for both steady and unsteady conditions and uniform or non-uniform control volumes (see Figure 1). An important requirement of the discretization methodology is that q_{eff} , calculated with (2) must be a representative value of the flux between cells U and L . Considering the continuous form of the Richards' equation in which the flux is given by (1), it is apparent that under unsteady state conditions q can vary along z , and this variation could be large when Δz , $\Delta\psi$ or both are large. Such flux variations cannot be handled by the discretized form of (1) as expressed in (2). Therefore, a unique flux value, between cells U and L , is assigned for both steady and unsteady conditions.

For a system described by a soil with a given hydraulic function, and given the values Δz , ψ_U and ψ_L , a coherent implicit definition of q_{eff} can be deduced from (1), as given by [Warrick, 1991]

$$\Delta z = \int_{\psi_U}^{\psi_L} \frac{d\psi}{1 - \frac{q(z)}{K_s k(\psi)}} = \int_{\psi_U}^{\psi_L} \frac{d\psi}{1 - \frac{q_{eff}}{K_s k(\psi)}} \quad (3)$$

Given the above implicit expression for q_{eff} , a consistent k_{eff} can be calculated with the aid of

(2). As *Warrick* (1991) pointed out, k_{eff} must be bounded by $k_U = k(\psi_U)$ and $k_L = k(\psi_L)$.

Therefore, for each case there is a weight w , $0 < w < 1$, such that

$$k_{eff} = w k_U + (1 - w) k_L \quad (4)$$

If w is known, the calculation of q_{eff} is straightforward through (4) and (2). We note that the definition of w , as given in (4), differs from the definition given by *Warrick* (1991) who used a vertical coordinate defined as positive upwards with w multiplying k_L instead of k_U , as used in this work. The weight w defined in the present work is the complement (i.e., $1-w$) to the one defined by *Warrick* (1991).

In order to integrate (3) one needs to specify the hydraulic function $k = k(\psi)$. For example, for the unsaturated zone the BC function can be written as

$$k = (\psi^*)^{1-3n} \quad (5)$$

where $\psi^* = \psi/\psi_{ref}$ is a dimensionless water pressure head and ψ_{ref} is the bubble head ψ_b (m),

and $n = \lambda + 1$, where λ is the pore size index as defined by *Brooks and Corey* (1964). The

equivalent function for the VG hydraulic function is

$$k = \frac{\left\{ 1 - \left[1 - \frac{1}{1 + (\psi^*)^n} \right]^m \right\}^2}{[1 + (\psi^*)^n]^{m/2}} \quad (6)$$

where $m = 1 - 1/n$, and $\psi^* = \psi \alpha$, where α is a parameter of the VG equation (m^{-1}). It is

interesting to note that in (5) and (6) the water pressure head is made dimensionless with respect a reference pressure head, ψ_{ref} (m), which is ψ_b for BC and $1/\alpha$ for VG.

As defined by (2-4) and either (5) or (6), w depends on k_U , k_L , Δz , n and ψ_{ref} . However, a reduction of the number of independent variables can be achieved by considering a normalization procedure. First, we define the dimensionless variables $q^* = q/K_s$ and $z^* = z/\psi_{ref}$, and then transform (1) to

$$q^* = -k \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial z^*} - 1 \right) \quad (7)$$

which, when combined with (5) or (6), is independent of ψ_{ref} . Therefore, for a given type of hydraulic function [(5) or (6)] the weight w is only a function of k_U , k_L , Δz^* and n . We note that the approach presented above is applicable both to one-dimensional problems (Sections 3.1 and 3.2) and for the vertical component of multidimensional problems as illustrated in section 3.3. The specific correlations for the VG and BC functions are presented in the Section 2.2.

2.2 Hydraulic Function Correlation

Given a type of hydraulic function (VG or BC) and a set of ψ_U , ψ_L , Δz^* and n , (3) provides an implicit procedure for calculating q_{eff}^* . The weight w is then calculated from (2) and (4). In the present work, the integral in (3) was solved numerically with a globally adaptive scheme based on the Gauss-Kronrod rules [IMSL, 1997]. The value of q_{eff}^* was searched

iteratively until the difference between the value of the integral in (3) and Δz was less than $10^{-4}\%$. As suggested by *Warrick* (1991), the transformation variable $u = \ln(-\psi^*)$ was used to alleviate integration accuracy problems. Using the above integration procedure, two databases, one for each type of hydraulic function, VG and BC, were created. Each database was designed to contain 13328 calculated w values for all combinations of the following values of the independent variables: k_U and $k_L = 10^{-i}$, $3 \cdot 10^{-i}$ ($i = 1, 2, \dots, 8$); $n = 1.05, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5$ and $\Delta z^* = 0.01, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$. The database did not include the cases in which $k_U = k_L$ because in such a situation w cannot be calculated directly from (4). The VG database had only 13029 points since in 299 cases (all for $k_U \geq 0.1$ and $n = 1.05$) the iterative w calculation procedure did not converge. Non-convergence for the above cases was due to failure of the quadrature method for such highly non-linear $k(\psi)$ function. Clearly, the use of the weighting function for VG (as described below) for $n \sim 1.05$, $k_U \geq 0.1$ should be considered an extrapolation. We note, however, that the monotonic behavior of the function assures reasonable weight values for these latter conditions. For the BC hydraulic function only the region $\psi \leq \psi_b$ was included in the database. The case in which one internodal point is saturated ($\psi > \psi_b$) whereas the other contiguous point is not, is covered in the appendix. Finally, we note that when $k_U = k_L = 1$ it follows that $k_{eff} = 1$. We note that the range of n , $1.05 \leq n \leq 5$, considered in the present study, encompasses the range of values expected for natural soils. For VG, *Carsel and Parrish* (1988) reported average n values, for different types of soil, which ranged from 1.09 to 2.68. Similar range of n values was reported by *Rawls and Brakensiek* (1989) for the BC hydraulic functions.

The dependence of w on the variables k_U , k_L , n and Δz^* is highly nonlinear. The dependency of w with k_U and k_L was examined first, and after several trial and error searches, a general equation for w was deduced to be of the following form

$$w = \frac{1}{1 + \frac{a R}{1 + \beta_0 R}} \quad (8.a)$$

$$R = \frac{k_U^b}{k_L^c} \quad (8.b)$$

for the condition whereby Δz^* and n were maintained as constants. For each pair of Δz^* and n , the parameters a , b , c and β_0 were searched by fitting (8.a) and (8.b) to the values of w from the database. The above parameters (a , b , c and β_0) displayed monotonic variations with Δz^* and n . The parameter β_0 was only slightly dependent on Δz^* and more sensitive to variations in n . For each n , the variation of a , b and c was also examined and several empirical equations were tested with respect to their ability to reproduce the functionality of the parameters respect Δz^* . The final set of equations, selected to describe the set of parameters in (8a) and (8b), are given below.

The parameter a is described by

$$a = \frac{1 - a_1 \Delta z^*}{1 + a_2 n^2 \Delta z^*} \quad (9)$$

in which a_1 depends linearly on the decimal logarithm of n as given by

$$a_1 = a_{10} + a_{11} \log(n) \quad (10)$$

The powers b and c in (8.b) are linear functions of Δz^* given as

$$b = b_0 - b_1 \Delta z^* \quad (11)$$

$$c = b_0 + c_0 (n-1) \Delta z^* \quad (12)$$

Equations (11) and (12) share a similar intercept, dependent on the soil parameter n , through the relation for b_0

$$b_0 = \frac{b_{01} n}{b_{02} n - 1} \quad (13)$$

Finally, β_0 was found to be directly proportional to n according

$$\beta_0 = \beta n \quad (14)$$

Equations (8-14) include eight constants (a_{10} , a_{11} , a_2 , β , b_{01} , b_{02} , b_1 , c_0) which when properly chosen approximate the w weights stored in the database. These constants were determined by fitting the w values contained in the database using the Marquardt-Levenberg optimization algorithm [Press *et al.*, 1990] to minimize the sum of the squared differences between the observed and predicted values of the dependent variable (w). The optimization procedure was initiated with values of the parameters obtained during the sequential deduction of the form of the equations, as described above, thereby, enabling smooth convergence, to the final values. Table 1 provides the parameter values that resulted from the optimization procedure for the BC and VG hydraulic functions. The statistical parameters that qualify the goodness of the fit are provided in Table 2. The average absolute error for both correlations was less than 0.025 with standard deviations less than 0.041. The corresponding average relative error of the fit was 22%

and the correlation coefficients for both cases were greater than 0.99, indicating that the fitted function adequately describes the dependence of w on the independent variables (k_U , k_L , n and Δz^*).

A comparison of the w values from the database and the fitted function is provided in Figures 2-4. Figures 2a and 2b show the variation of the weights for the BC and VG hydraulic functions with k_U for different values of k_L , at fixed values of $n = 2$ and $\Delta z^* = 0.20$. For both the BC and VG hydraulic functions, the variation of w with k_U for a given k_L has a typical sigmoidal shape. For most conditions, higher weight values are obtained for the lowest conductivity, either k_U or k_L . This characteristic behavior is also shared with the geometric mean, which may explain why researchers have often found the geometric mean to be a preferred choice among the traditional means. It is emphasized that when the k_U and k_L are very dissimilar, the geometric mean yields too low k_{eff} and q_{eff} values, as revealed, for example, by numerical experiments of *Schanbel and Richie* (1984).

The variation of w with respect to Δz^* , for different n values, are illustrated in Figs 3a and 3b for the BC and VG functions, respectively, for the values $k_U = 0.5$ and $k_L = 10^{-6}$. Low Δz^* values correspond to high water pressure head gradients and, under such extreme conditions, the lowest relative hydraulic conductivity weighs more significantly in the k_{eff} calculation, resulting in low values of w . As Δz^* increases the above condition is relaxed, which implies an increase in the contribution to the high conductivity of k_{eff} and thus an increase in w . This increase is almost unnoticeable for $n = 1.5$. However, for $n = 5$ w rises from 0.05 to 0.42 for BC

and from 0.07 to 0.33 for VG, as Δz^* increases from 0.01 to 1. A specific comparison is provided in Figure 4 of w values, as defined in (4), calculated by *Warrick* (1991) for a Yolo light clay soil and the present correlation, (8-14). The VG-hydraulic-function parameters for this soil are given in Table 3. Clearly, the w values calculated here from the implicit definition, (3), coincide with the values reported in Table 6 of *Warrick* (1991). Most of the w data, as illustrated in Figure 4, are well represented by the present correlation. However, it is instructive to consider the case for which the maximum discrepancy occurs when the point U is at a very dry condition (i.e., $\psi_U = -2.5$ m, $k_U = 5.78 \cdot 10^{-8}$) while L is at saturation ($\psi_L = 0$ m, $k_L = 1$). In this situation, for example, the value of w , as given by *Warrick* (1991) and the present integral calculation (2-4), is 0.9007, whereas the present correlation predicts $w = 0.9476$. From (4) and the value $w = 0.9007$, k_{eff} is determined to be 0.0993 while the value calculated from the correlation is 0.0524, which is almost a 50% lower. It is instructive to compare the above results with the values estimated using the arithmetic (AM) and geometric means (GM). The AM predicts $k_{eff} = 0.5000$, which is 400% higher than the integral calculation (2-4), and the GM yields $k_{eff} = 0.00024$ which is more than two orders of magnitude less than the *integral* calculation (2-4), termed as *integral values* hereinafter. Correspondingly, the fluxes will show the same relative errors because they are proportional to k_{eff} as is evident from (2).

An illustration of the type of errors expected from the use of the weighting average, with weights taken from the present correlation, and other averaging procedures is given in Table 4. This table provides dimensionless fluxes calculated based on (2-4) and the ratio between the fluxes obtained from different averaging procedures and the present integral values, for a typical

sandy loam soil. The computed fluxes using AM averaging are greater than the *integral value* in all the cases presented except when $\psi_U = -0.01$ m and $\psi_L = -0.1$ m. On the other hand, GM averaging led to underprediction of the fluxes, except for $(\psi_U, \psi_L) = (-0.1 \text{ m}, -0.01 \text{ m})$ and $(-1 \text{ m}, -0.1 \text{ m})$. Finally, WM averaging resulted in either under- or over-predictions, but with greater accuracy than both the AM and GM averaging procedures, except for $(\psi_U, \psi_L) = (-0.1 \text{ m}, -0.01 \text{ m})$ where the GM coincides with the integral value and the weighted mean overpredict it by 17%. It is important to note that, for the conditions listed in Table 4, the arithmetic mean can lead to overprediction of the flux by a factor of nearly 9000, whereas the geometric mean can underpredict it by a factor of nearly 5000 times. In contrast, the WM averaging procedure results in a maximum overprediction factor of about 60 and a maximum underprediction factor of about 2.5 relative to the *integral* flux value.

3. Results and discussion

3.1 Test Cases and Numerical Approach

In order to investigate the effectiveness of the proposed hydraulic function correlations, for flux calculations in numerical simulations, four test cases were investigated. The first test case, which consisted of infiltration under fixed head gradient, was performed to compare the classical means and the present approach of internodal averaging. The second test case was infiltration with fixed moisture content at the surface; this test case is presented to check the performance of the present approach for different internodal distances and the type of hydraulic function. The third test case is a two-dimensional axisymmetric infiltration from a surface area

source. This simulation, which is computationally intensive, is presented to further demonstrate the advantage of the present approach. Finally, infiltration into a layered soil is presented to illustrate the potential application of the proposed approach to non-homogeneous systems.

All the numerical simulations employed a Newton-Raphson iterative scheme. When using the weighted average, a series of test calculations demonstrated that the inclusion of the dependence of w on ψ , when calculating the Jacobian of the Newton-Raphson method, did not improve the convergence speed or the stability of the procedure. Therefore, the above approach was not utilized in the examples presented.

The simulations were performed using the "mixed form" of Richards' equation (*Celia et al.*, 1990). The proposed weighting procedure described earlier is directly applicable to all discretized forms of the Richards' equation in which the pressure head gradient is used as the dependent variable when calculating the flux. This includes the standard " ψ -base" form and the "mixed" form of the Richards' equation. Numerical permeabilities, as estimated in this paper, provide accurate fluxes when using (2) and where the numerical approximation of the driving force is given in terms of $\Delta\psi/\Delta z$. Therefore, when using the " θ -base" form (*Celia et al.*, 1990) and other forms that are based on the transformation of the pressure head gradient [*Williams et al.*, 2000] as a driving force, the calculated fluxes would be less accurate.

3.2 Vertical flux under constant head gradient and different soils

The first test case of one-dimensional vertical infiltration under a constant head gradient illustrates the effect of different averaging procedures on the flux calculation between two internodal points. In this example, the flux was estimated between two grid points with

$\Delta z^* = 0.5$, having dimensionless matric heads of $\psi_U^* = -1$ and $\psi_L^* = -2$ and soil properties described by the VG hydraulic function. The dimensionless flux between these points is given by

$$q^* = -k_{eff} \left(\frac{\psi_L^* - \psi_U^*}{\Delta z^*} - 1 \right) \quad (15)$$

with k_{eff} calculated using the arithmetic mean (AM), the geometric mean (GM) or the present weighted mean (WM) calculation. The variation of the dimensionless flux, q^* , with respect to the parameter n in the VG function, for the above conditions, is shown in Figure 5 along with a fine grid (1000 grid points) steady state solution of the problem. The fine grid solution represents the grid-independent solution, which also does not depend on the averaging procedure for calculating k_{eff} . For values of n below 1.5 the predicted q^* values are very similar; however, as n increases differences among the different averaging procedures become more pronounced. It is noted that for this test case, the geometric average led to the worst result, always underestimating the flux relative to the fine grid solution, while the arithmetic mean consistently resulted in overestimates of q^* . The weighted mean is indistinguishable from the fine grid solution for $n < 2.5$, but above this value, it slightly underpredicts the fine grid result. In all cases, the maximum discrepancy is at $n = 5$ where the GM approach underpredicts the fine grid solution by 91%, the AM overpredicts it by 45%, whereas the weighted average results in 7% underprediction.

3.3 Infiltration for an upper constant moisture condition

Infiltration into a Yolo light clay soil, with an upper constant moisture boundary condition, was selected for a time-dependent infiltration example. This same example was employed by *Warrick* (1991) to test his procedure. Soil parameters for this example are listed in Table 3 as given by *Warrick* (1991). Initial and surface boundary conditions were set as constant volumetric water content of $\theta = \theta_{ini} = 0.235$ and $\theta = \theta_s = 0.495$, respectively. The lower boundary condition was taken as a unit gradient at a depth of 1 m. The simulation was performed with a fixed grid version of the numerical algorithm of *Griffoll and Cohen* (1999) using a time step of 1 s. Further reduction of the time step did not affect the results. The above simulation scheme assured that global mass balance errors were less than 0.05%.

The cumulative infiltration, CI (m) at any given time was calculated as

$$CI = \int_0^L (\theta - \theta_{ini}) dz \quad (16)$$

where L (m) is the total length of the system considered. Equation (16) is appropriate when the flux at the bottom soil boundary is negligible, as was indeed the case for all of the simulations performed in this test case. An illustrative solution of this example was obtained for $\Delta z = 0.05$ m ($\Delta z^* = 0.10$) and $\Delta z = 0.10$ m ($\Delta z^* = 0.20$) with the cumulative infiltration results shown in Figures 6a and 6b. The cumulative infiltration was also calculated by the three-term quasi-analytical solution [*Philip*, 1969] with the coefficients provided by *Warrick et al.* (1985). The fine grid solution ($\Delta z = 0.001$ m), which coincided with the above quasi-analytical solution, was independent of the averaging procedure. The fine grid solution, for the volumetric water content

profile, was compared to the solutions obtained for coarser grids and different averaging procedures. As seen in Figure 6, for grid spacing of both 0.05 m and the 0.10 m, use of the geometric mean resulted in fluxes and correspondingly cumulative infiltration values (CI) which, after 100 hours of infiltration, were too low by about 7.0% and 19.3%, respectively, thus resulting in shallow penetration into the soil. In contrast, use of the arithmetic mean resulted in excessively high relative permeabilities, and as a consequence higher cumulative infiltration (by 3.8% and 7.4% for grid spacing of 0.05 and 0.10m, respectively, after 100 hours of infiltration) and deeper penetration of water into the soil. The solution in which the weighted mean was used resulted, after 100 hours of infiltration, in a deviation of 1.0% and 3.6% below the fine grid solution for the grid spacing of 0.05 m and 0.10 m.

3.4 Infiltration from an area source

In order to illustrate the beneficial performance of the present weighted mean (WM) approach of estimating internodal fluxes for multi-dimensional simulations, two test cases are presented for infiltration from an area source (at the soil surface). The problem is formulated in a two-dimensional axisymmetric coordinate system with the mass conservation equation given as

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) + \frac{\partial q_z}{\partial z} = 0 \quad (17)$$

where q_r (m/s) and q_z (m/s) are the radial and vertical components of the flux, and r (m) is the radial coordinate. For the BC hydraulic function, the flux in the radial direction can be computed exactly by the Kirchhoff transformation

$$q_r = -K_s \frac{\phi_R - \phi_L}{r_R - r_L} \quad (18)$$

where R and L refer to right and left nodes and ϕ is the Kirchhof transform that for the BC [obtained from integration of (5)] as

$$\phi = \int_{-\infty}^{\psi} k d\psi = \frac{k \psi}{2 - 3n} \quad (19)$$

The discretized form of (17) was solved using the alternating direction implicit (ADI) method (Ferziger, 1981). According to Kirkland *et al.* [1992] the ADI method for solving the two-dimensional Richards' equation worked well and was computationally more efficient relative to other methods considered in their study.

The soil domain, for the present 2D simulations, extended vertically from $z = 0$ (surface) to a depth $z = Z_T$ and radially from $r = 0$ (centerline) to $r = R_T$. The initial condition was set as constant water pressure inside the domain ($\psi_{initial}$). At the surface the vertical flux from the circular source area ($0 \leq r \leq r_{bc}$) was set as

$$q_z(r, 0) = q_0 \text{ for } 0 \leq r \leq r_{bc} \quad (20 \text{ a})$$

The flux boundary conditions for the remainder of the surface area and the lateral boundary are given as

$$q_z(r, 0) = 0 \text{ for } r_{bc} \leq r \leq R_T \quad (20 \text{ b})$$

$$q_r(R_T, z) = 0 \text{ for } 0 \leq z \leq Z_T \quad (20 \text{ c})$$

Finally, the gradient at the bottom boundary was specified as

$$\frac{\partial \psi}{\partial z}(r, Z_T) = 0 \text{ for } 0 \leq r \leq R_T \quad (20 \text{ d})$$

The first axisymmetric simulation test case was rapid infiltration into a loamy sand (test 2DA) with domain and simulation system parameters given in Table 5 and soil parameters given in Table 3. Simulations using the AM, GM and WM internodal averaging methods were performed using a fixed grid with $\Delta z = 8 \text{ cm}$ and $\Delta r = 1 \text{ cm}$ and time step $\Delta t = 2 \text{ s}$. The calculated contour profiles after 4 days of continuous infiltration are depicted in Fig. 7. Simulations with successively smaller grid size, Δz , demonstrated that at a grid spacing of $\Delta z = 0.02 \text{ m}$, the solution for the three different averaging methods was sufficiently accurate to be considered a fine grid solution (with maximum deviations $< 1\%$ among the different averaging methods).

All of the simulation results were obtained with a water mass balance error that was no greater than about $2 \times 10^{-4}\%$. We note that for all the above simulations smaller time steps (i.e. $\Delta t < 2 \text{ s}$) did not improve the results depicted in Figure 7. The contours were very similar, except for the GM simulation for which the $\theta = 0.20$ and 0.15 contours profiles appear flattened as a result of the excessive error introduced by the overprediction of the permeability by the GM method. It is interesting to note that, for the above series of simulations, the computation time for the coarse z-grid was between 62 and 76 min, whereas it took 5 hours of computation for the fine grid (both simulations performed on a PC with a 866 MHz Pentium III Xeon processor).

The second axisymmetric test case was for a slow infiltration into a silty clay soil with the system domain and simulation parameters given in Table 5 and soil hydraulic parameters in

Table 3. For this test case a fixed coarse grid was set as $\Delta z = 0.30$ m and $\Delta r = 0.04$ m with a time step of $\Delta t = 500$ s. The fine grid solution was obtained for a grid of $\Delta z = 0.04$ m ($\Delta r = 0.04$ m, $\Delta t = 500$ s). This is the larger Δz for which the discrepancies, in terms of the centerline-depth at which $\theta = 0.24$ at the end of the simulation, were less than 1% when using the AM, GM and WM internodal averages. Further reduction of the time step, for all simulations of the above test case, did not produce appreciable changes in the solution for the simulation of 1 year of infiltration. The volumetric water content contours, at the end of a 1 year of infiltration, are depicted in Figure 8 for the different averaging methods. While the contours appear to be qualitatively similar, we note that severe deviations of the contours from the fine-grid solution are noticeable for the GM and WM and AM procedures for $\theta = 0.24$, which at $r = 0$ are ahead of the fine grid-solution contours (for $\theta = 0.24$) by 6.2%, 8.9% and 18.3%, respectively. We note that the one-year fine-grid simulation required about 23-28 minutes of computer time for the coarse grids. In contrast, 2 hours and 45 minutes were required to complete the computations for the fine grid solution.

The above two-dimensional infiltration examples illustrate that the present approach makes it feasible to use a coarse grid which results in significant computational time reduction. It is also noted that only the WM procedure provides the proper θ -contour profiles for both of the test cases considered above.

3.5 Infiltration into a layered soil

The proposed method of computing internodal conductivities can also be applied to layered soils as illustrated in this section for one-dimensional infiltration. The application of the algorithm involves the location of a grid nodal point at the boundary between layers, and the use of pressure as a continuum variable along the system [Bear and Bachmat, 1991]. The location of the boundary nodes following the above strategy assures that all internodal fluxes are calculated within a homogeneous soil layer.

The layered soil structure selected for the present example follows Hills *et al.* [1989]. The soil domain consists of alternating layers of Berino loamy fine sand and Glendale clay loam, each 20 cm thick with a total soil depth of 1m. Both soil types were described by the VG hydraulic function with the parameters (Table 3) as reported by Hills *et al.* [1989]. The soil system was set with an initial uniform water pressure head of -100 m and a top boundary condition of constant water pressure head of $\psi = -0.50$ m. An illustrative results of the above test case, after a 2 day infiltration period, are shown in Figure 9 for a grid of spacing of $\Delta z = 5$ cm. and $\Delta t = 1$ s. Also shown in Figure 9 are a fine-grid solution ($\Delta z = 0.005$ m, $\Delta t = 1$ s) and the initial condition profile. We note that the simulation results (for all cases) were invariant to further decrease of the time step. Comparison of the volumetric water content profiles for the different solutions (Fig. 9) demonstrates that the WM procedure closely tracks the fine grid solution. The profile front, located at a depth of 0.725 m according to the fine grid solution, is overestimated by 3.45% (depth of 0.75 m). According to the fine grid solution the total volume that has entered the system is $0.1409 \text{ m}^3/\text{m}^2$, while the WM simulation results in a discrepancy of only 0.2%. The AM method overshoots the location of the front setting it at 0.8 m with a

corresponding 5.1% overestimate of the water volume that entered the system, relative to the fine grid solution. The GM averaging method resulted in the greatest deviation with the water front predicted at a depth of about 0.5 m and a total infiltrated water volume 20.3% below that of the fine grid solution.

Conclusions

A new procedure for evaluating interblock permeabilities for vertical flow in unsaturated soil is proposed. The approach is based on estimating the weight of a weighting average of contiguous grid point permeabilities. From a large set of refined numerical solutions of the steady state vertical unsaturated flow, a correlation of the weights as a function of the encompassing relative permeabilities, the dimensionless internodal distance and a soil dependent parameter, was developed for soils described by the hydraulic functions proposed by van Genuchten [1980] and Brooks and Corey [1964]. The correlation can be easily implemented in a numerical code with a level of complexity comparable to the popular geometric and arithmetic means. The proposed method can save computational time in multidimensional simulations with a reasonable level of accuracy. The method is also applicable to layered soils with an accuracy that is highest for the weighted mean procedure of averaging of internodal permeabilities. The present results, consistent with previous studies, show that use of the arithmetic mean averaging procedure overestimates the relative permeabilities while the geometric mean procedure tends to underestimate the relative permeabilities. The present proposed weighted averaging scheme allowed the use of coarse grids while maintaining a reasonably high accuracy (relative to a fine grid solution) when predicting moisture profiles and cumulative infiltration.

Appendix: Weighting scheme for transition from saturated to unsaturated conditions.

The interblock relative conductivity can be easily calculated when two contiguous grid points are locally saturated, since it is unity in both points and consequently, the interblock value is also unity. A question arises when, locally, one grid point is saturated and its neighboring grid point is unsaturated. In such a circumstance, the averaging scheme as presented in equations (3, 4) is not applicable and alternate scheme is required as presented below.

We consider an upper grid point (U) situated at z_U and a contiguous lower grid point (L) at z_L . The point U is saturated with a head ψ_U , whereas L is unsaturated with a head ψ_L . The goal is to calculate an effective relative conductivity, k' , such as

$$q^* = -k' \left(\frac{\psi_L - \psi_U}{z_L - z_U} - 1 \right) \quad (\text{A1})$$

Between z_L and z_U there must be a point, z_S , at the border between the saturated and the unsaturated zone. The water head at this point is $\psi_S = 0$ for the VG type of hydraulic function, whereas $\psi_S = \psi_b$ for the BC hydraulic function. Since the flux in the saturated and the unsaturated contiguous parts must be equal the following must hold

$$q^* = -k_S \left(\frac{\psi_S - \psi_U}{z_S - z_U} - 1 \right) = -k_w \left(\frac{\psi_L - \psi_S}{z_L - z_S} - 1 \right) \quad (\text{A2})$$

where $k_S = 1$ is the relative conductivity at saturation and k_w is the relative conductivity, calculated with the weighting procedure described in this paper, for the zone between z_S to z_L .

Combining (A1) and (A2) leads to

$$k' = \frac{k_w(z_L - z_U)}{(z_L - z_S) + k_w(z_S - z_U)} \quad (\text{A3})$$

where z_S is the single unknown necessary for calculating k_w and k' . This z_S can be calculated exactly from (A2) using an iterative procedure. However, a reasonable approximation can be arrived at by considering that the water head varies linearly between z_U and z_L . This approximation is true for the saturated segment and hold reasonably well for the unsaturated segment because it should be near saturation. Therefore, we can write

$$z_L - z_S = (z_L - z_U) \frac{\psi_L - \psi_S}{\psi_L - \psi_U} \quad (\text{A4})$$

and finally,

$$k' = \frac{k_w(\psi_L - \psi_U)}{(\psi_L - \psi_S) + k_w(\psi_S - \psi_U)} \quad (\text{A5})$$

Evaluation of internodal conductivities calculations by (A5) was tested for a loamy sand with the parameters (Table 3) reported by *Rawls and Brakensiek* [1989]. Comparison of the differently computed effective conductivities for this soil, for a constant $\psi_L = -1.0$ m and ψ_U ranging from $\psi_b = -0.0869$ to 0.5 m, is provided in Fig. A.1. Classical average calculations of k are insensitive to variations of the upper water pressure head once saturation is reached, while the lower water pressure is maintained constant. Figure A.1 shows these constant k values calculated with AM and GM. In contrast, k_{eff} values calculated by quadrature of (3) show a monotonic increase as the upper pressure increases. This increase is closely followed by k' as computed from (A5).

Acknowledgments. The financial assistance received from the DGESIC of Spain, project PPQ2000-1339, is gratefully acknowledged.

References

- Baker D. L., M. E. Arnold, and H D. Scott, Some analytical and approximate darcian means, *Ground Water*, 37(4), 532-538, 1999.
- Baker, D. L., Darcian weighted interblock conductivity means for vertical unsaturated flow, *Ground Water*, 33, 385-390, 1995.
- Bear, J., and Y. Bachmat, *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*, Kluwer, Dordrecht, 1991.
- Brooks, R.H., and A.T. Corey, Hydraulic properties of porous media, *Hydrol. Pap.* 3, Colo. state Univ., Fort Collins, 1964.
- Carsel, R.F., and R.S. Parrish, Developing joint probability distribution of soil water retention characteristics, *Water Resour. Res.*, 24(5), 755-769, 1988.
- Celia, M.A., E.T. Bouloutas and R.L. Zarba, A general mass-conservative numerical solution for the unsaturated flow equation, *Water Resour. Res.*, 26(7), 1483-1496, 1990.
- Ferziger, JH, *Numerical methods for engineering application*, Wiley, NewYork, 1981.
- Grifoll, J., and Y. Cohen, A front tracking numerical algorithm for liquid infiltration into nearly dry soils, *Water Resour. Res.*, 35, 2579-2585, 1999.
- Haverkamp, R., and M. Vauclin, A note on estimating finite difference interblock hydraulic conductivity values for transient unsaturated flow problems, *Water Resour. Res.*, 15(1), 181-187, 1979.
- Haverkamp, R., M. Vauclin, J. Touma, P. Wierenga and G Vachaud, Comparison of numerical simulation models for one-dimensional infiltration, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 285-294, 1977.
- Hillel, D., *Fundamentals of Soil Physics*, Academic, San Diego, Calif., 1980.
- Hills, R.G., I. Porro, D.B. Hudson and P.J. Wierenga, Modeling one-dimensional infiltration into very dry soils 1. Model development and evaluation, *Water Resour. Res.*, 25(6), 1259-1269, 1989.
- IMSL, QDAG routine, *Visual Fortran Professional Edition*, Version 5.0.A, 1997.
- Kirkland, M.R., R.G. Hills and P.J. Wierenga, Algorithms for solving Richards' equation for variably saturated soils, *Water Resour. Res.*, 28(8), 2049-2058, 1992.
- Miller, C.T., G.A. Williams, C.T. Kelley, and M.D. Tocci, Robust solution of Richards' equation for nonuniform porous media, *Water Resour. Res.*, 34(10), 2599-2610, 1998.
- Philip, J. R., Theory of infiltration, *Adv. Hydrosci.*, 5, 215-305, 1968.

- Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge Univ. Press, New York, 1990.
- Rawls, W.J., and D.L. Brakensiek, Estimation of soil water retention and hydraulic properties, in *Unsaturated Flow in Hydrologic Modeling*, pp 275-299, Kluwer, 1989.
- Richards, L.A., Capillary conduction of liquids in porous media, *Physics*, 1, 318-333, 1931.
- Ross, P.J., Cubic approximation of hydraulic properties for simulations of unsaturated flow, *Water Resour. Res.*, 28(10), 2617-2620, 1992.
- Schnabel, R.R., and E.B. Richie, Calculation of internodal conductances for unsaturated flow simulations: A comparison, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 1006-1010, 1984.
- Srivastava, R., and A. Guzman-Guzman, Analysis of hydraulic conductivity averaging schemes for one-dimensional steady-state unsaturated flow, *Ground Water*, 33(6), 946-952, 1995.
- van Genuchten, M.T., A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 892-898, 1980.
- Warrick, A.W., D. O. Lomen, and S.R. Yates, A generalized solution to infiltration, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, 34-38, 1985.
- Warrick, A.W., Numerical approximations of darcian flow through unsaturated soil, *Water Resour. Res.*, 27(6), 1215-1222, 1991.
- Williams, G.A., C.T. Miller and C.T. Kelley, Transformation approaches for simulating flow in variably saturated porous media, *Water Resour. Res.*, 36(4), 923-934, 2000.
- Zaidel, J., and D. Russo, Estimation of finite difference interblock conductivities for simulation of infiltration into initially dry soils, *Water Resour. Res.*, 28(9), 2285-2295, 1992.

Figure Captions

Figure 1. Schematic representation of the flux between non-uniform cells.

Figure 2. Weights from the correlation and exact database values for $n = 2$ and $\Delta z^* = 0.20$. (a) Brooks and Corey and (b) van Genuchten type of hydraulic function.

Figure 3. Weights from the correlation and exact database values for $k_U = 0.5$ and $k_L = 10^{-6}$. (a) Brooks and Corey and (b) van Genuchten type of hydraulic function.

Figure 4. Weights for Yolo light clay according Warrick (1991) and present correlation.

Figure 5. Dimensionless fluxes, based on the different averaging procedures, between two nodal points with $\psi_U^* = -1$, $\psi_L^* = -2$, and $\Delta z^* = 0.5$ as a function of the parameter n of the van Genuchten equation.

Figure 6. Cumulative infiltration (a, b) and volumetric water content profile (c, d) after 100 h of infiltration into a soil with $n = 2$ and van Genuchten type of hydraulic function. Numerical solution with $\Delta z = 0.05$ m (a, c) and $\Delta z = 0.10$ m (b, d).

Figure 7. Contours of the volumetric water content after 4 days of infiltration from a surface circular area source of 0.055 m. Comparison of a fine grid solution and results based on the different averaging procedures with $\Delta z = 0.08$ m.

Figure 8. Contours of the volumetric water content after 365 days of infiltration from a surface circular area source of 0.220 m. Comparison of a fine grid solution and results based on the different averaging procedures with $\Delta z = 0.30$ m.

Figure 9. Volumetric water content profile in a layered soil. Comparison of a fine grid solution with results from the different averaging procedures with $\Delta z = 5.0$ cm after 2 days of infiltration under a constant surface water pressure head.

Figure A.1. Interblock permeabilities for a saturated upper node with different water pressures and constant water pressure at the lower node (calculations for a loamy sand).

List of Tables

Table 1. Constants for the correlation $w = w(k_U, k_L, n, \Delta z^*)$ for the hydraulic functions of Brooks and Corey (BC) and van Genuchten (VG).

Table 2. Statistical parameters for the residuals and correlation coefficient for the fitting of the weights (w) to the databases values for Brooks and Corey and van Genuchten hydraulic functions.

Table 3. Parameters used for different soils

Table 4. Dimensionless fluxes for an average sandy loam soil and ratio between the flux calculated using different averaging procedures and the integral value.

Table 5. System, boundary and initial conditions for the examples in cylindrical coordinates.

Table 1. Constants for the correlation $w = w(k_U, k_L, n, \Delta z^*)$ for the hydraulic functions of Brooks and Corey (BC) and van Genuchten (VG).

	a₁₀	a₁₁	a₂	b₀₁	b₀₂	b₁	c₀	β
BC	0.208	0.634	0.191	0.690	2.294	0.049	0.020	0.0080
VG	0.465	0.052	0.112	0.551	1.939	0.057	0.0090	0.011

Table 2. Statistical parameters for the errors and correlation coefficient for the fitting of the weights (w) to the databases values for Brooks and Corey (BC) and van Genuchten (VG) hydraulic functions.

	BC	VG
Average absolute error	0.013	0.025
Average relative errors	22%	20%
Correlation coefficient	0.998	0.992

$$error_i = |(w_i)_{database} - (w_i)_{correlation}|, \text{ for } i = 1, \dots, ndb; \text{ where } ndb \text{ is the number of points in the database; } average \text{ absolute error} = \sum_{i=1}^{ndb} error_i / ndb;$$

$$average \text{ relative error} = \sum_{i=1}^{ndb} (error_i / (w_i)_{database}) / ndb \times 100$$

Table 3. Parameters used for different soils.

	Functions	ψ_{ref} (m)	n	θ_s	θ_r	K_s (m/s)
Sandy loam <i>Carsel and Parrish</i> [1988]	VG	0.133	1.89	0.41	0.065	$1.23 \cdot 10^{-5}$
Yolo light clay <i>Warrick</i> [1991]	VG	0.667	2	0.495	0.124	$1.23 \cdot 10^{-7}$
Loamy sand <i>Rawls and Brakensiek</i> [1989]	BC	0.0869	1.474	0.401	0.035	$1.70 \cdot 10^{-5}$
Silty caly <i>Rawls and Brakensiek</i> [1989]	BC	0.3419	1.127	0.423	0.056	$2.50 \cdot 10^{-7}$
Berino loamy fine sand <i>Hills et al.</i> [1989]	VG	0.357	2.2390	0.3658	0.0286	$6.26 \cdot 10^{-5}$
Glendale clay loam <i>Hills et al.</i> [1989]	VG	0.962	1.3954	0.4686	0.1060	$1.52 \cdot 10^{-6}$

Table 4. Dimensionless fluxes for an average sandy loam soil and ratio between the flux calculated using different averaging procedures and the integral value^(a).

ψ_L (m)	ψ_U (m)				
	-0.01	-0.1	-1	-10	-100
q^* (integral)					
-0.01	0.805	0.110	-2.20e-2	-2.22e-2	-2.22e-2
-0.1	0.817	0.120	-6.64e-3	-6.80e-3	-6.80e-3
-1	0.819	0.123	3.86e-5	-4.60e-5	-4.60e-5
-10	0.819	0.123	7.96e-5	2.38e-9	-3.59e-8
-100	0.819	0.123	7.97e-5	3.80e-8	1.14e-13
q^* (arithmetic mean)/ q^* (integral)					
-0.01	1.00	2.31	72.4	889.	9062.
-0.1	0.82	1.00	31.7	430.	4420.
-1	2.92	2.69	1.00	18.5	207.
-10	25.1	24.8	11.2	1.00	14.9
-100	246.	245.3	120.	14.2	1.00
q^* (geometric mean)/ q^* (integral)					
-0.01	1.00	1.55	1.00	9.67e-2	7.61e-3
-0.1	0.55	1.00	1.14	0.12	9.59e-3
-1	4.05e-2	9.65e-2	1.00	0.29	2.51e-2
-10	2.72e-3	6.96e-3	0.17	1.00	0.23
-100	2.07e-4	5.32e-4	1.46e-2	0.22	1.00
q^* (weighted mean)/ q^* (integral)					
-0.01	1.00	0.89	1.17	0.77	0.41
-0.1	1.12	1.00	1.11	0.79	0.43
-1	1.12	1.31	1.00	0.86	0.51
-10	5.77	5.77	3.29	1.00	1.17
-100	55.9	55.7	27.4	3.58	1.00

^(a)VG parameters for an average sandy loam soil as reported by *Carsel and Parrish* [1988] and given in Table 3. The internodal distance considered is $\Delta z = 0.20$ m.

Table 5. System, boundary and initial conditions for the examples in cylindrical coordinates.

Test	r_{bc} (m)	R_T (m)	Z_T (m)	q_0 (m/s)	soil	$\psi_{initial}$ (m)	simulation time (days)
2DA	0.055	0.70	1.100	$1.389 \cdot 10^{-5}$	Loamy sand	-20.	4
2DB	0.220	2.80	4.100	$8.333 \cdot 10^{-8}$	Silty clay	-100.	365

CONCLUSIONS

Les conclusions més importants resultat del treball d'aquesta tesi són:

(1) S'ha presentat un nou procediment per avaluar la permeabilitat internodal d'un flux vertical en un sòl no saturat. El procediment és de fàcil implementació numèrica i es basa en l'estimació del pes necessari en el càlcul de la mitjana ponderada entre dos punts de càlcul consecutius. La correlació emprada per estimar el valor del pes s'ha obtingut a partir de la solució numèrica precisa per a diferents fluxos verticals en estat estacionari. La correlació és aplicable a sòls descrits segons les funcions hidràuliques de van Genuchten i Brooks i Corey i depèn del valor de la permeabilitat relativa d'ambdós punts, la distància internodal adimensional i paràmetres relatius al tipus de sòl.

(2) Els resultats presentats, consistents amb estudis previs, mostren com l'ús de la mitjana aritmètica sobreestima el valor de la permeabilitat relativa, mentre que la mitjana geomètrica tendeix a subestimar el valor de permeabilitat relativa. El mètode d'amitjanament per pesos proposat, permet utilitzar malles de càlcul més gruixudes mantenint un nivell de precisió raonable (comparat amb el resultat de la solució per a la malla fina) a l'hora de predir perfils de contingut volumètric en aigua i quantitat d'aigua infiltrada. Comparada amb les propostes clàssiques per avaluar la permeabilitat

internodal, els resultats mostren com el nostre procediment, tot i tenir una complexitat de càlcul semblant a la mitjana aritmètica i geomètrica, permet estalviar temps de computació en simulacions en més d'una dimensió mantenint un raonable nivell de precisió. L'aplicació del nostre procediment a episodis d'infiltració en sòl estratificats formats per diferents capes resulta ser la més precisa entre les diferents propostes d'amitjanament de permeabilitats internodals.

(3) S'ha desenvolupat un model numèric per al transport no isotèrmic de l'aigua i l'energia en la zona no saturada del sòl en condicions naturals caracteritzades per la presència d'elevats gradients verticals de temperatura i pressió capil·lar prop de la superfície. La comparació amb diferents treballs de camp ha permès comprovar la capacitat del model numèric (construït considerant només mecanismes de transport clàssics adaptats al medi porós) per reproduir qualitativament i quantitativa l'assecamment progressiu d'un sòl inicialment saturat i subjecte a unes condicions ambientals naturals.

(4) La simulació d'un episodi d'assecamment progressiu d'un sòl ras en condicions naturals ha evidenciat la mútua interacció entre el procés de transport d'energia i d'aigua prop de la superfície. La disminució del contingut volumètric en aigua a la superfície implica una reducció proporcional del flux de calor conductiu així com de la capacitat calorífica volumètrica del sòl provocant en conseqüència, un augment de la temperatura mitjana diària del sòl. Els resultats corresponents a l'evolució del flux d'evaporació a la superfície per dos mesos de l'any diferents, març i juny, en condicions no isotèrmiques mostren com durant el primer estadi la velocitat d'evaporació no és constant sinó que augmenta progressivament conforme el sòl s'asseca. Aquests increments són del 50% per a la simulació del mes de març i del 33% pel mes de juny. Aquest augment coincideix en ambdós mesos amb un lleuger increment de la temperatura mitjana diària de la superfície del sòl.

(5) Els resultats mostrats han permès igualment explicar l'oscil·lació diària del contingut volumètric en aigua a la superfície (oscil·lació mesurada i observada amb

anterioritat per diferents autors) d'acord amb lleugeres diferències entre el flux d'evaporació i el flux d'aigua a la superfície. Aquesta explicació, més senzilla i plausible, contrasta amb altres hipòtesis proposades prèviament per diferents autors.

(6) L'elevada resolució espacial del model numèric ha permès distingir prop de la superfície del sòl la presència d'un front sec que delimita el sòl en dues zones diferenciades, una seca i una humida. Els mecanismes de transport dominants en cadascuna d'aquestes zones són diferents. Així, mentre en la zona seca el transport de l'aigua es realitza majoritàriament en fase gas (fluxos difusius i dispersius i en menor mesura convectius), en la zona humida el transport es realitza principalment en fase líquida. Els resultats presentats mostren clarament i per primer cop la importància i la contribució del flux dispersiu al transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl propera a la superfície per un procés d'assecamment progressiu. Aquest resultat contrasta amb el fet que la majoria dels models per al transport de l'aigua en condicions no isotèrmiques no incorporen aquest mecanisme de transport.

(7) S'ha desenvolupat un model numèric per al transport no isotèrmic de compostos orgànics en la zona no saturada del sòl en condicions naturals. El model, incorpora els resultats que s'obtenen del model prèviament desenvolupat per al transport de l'aigua en condicions no isotèrmiques, incorpora els diferents mecanismes i processos que governen el transport del compost dins el sòl (convecció, difusió, dispersió), així com les relacions d'equilibri entre les diferents fases, relacions que depenen de la temperatura i el CVA. La comparació amb diferents estudis experimentals del transport de compostos orgànics presents en el sòl en condicions de camp ha evidenciat l'existència de fortes oscil·lacions diàries del flux de volatilització. Aquestes oscil·lacions, amb diferències de més d'un ordre de magnitud entre els valors màxims i mínims, estan governades per la temperatura del sòl proper a la superfície. Aquest comportament evidencia la complexa relació entre el transport de l'aigua, l'energia i el compost orgànic.

(8) Els resultats obtinguts en els diferents escenaris de sòl i compostos orgànics

seleccionats mostren com la influència de la dinàmica aquosa en el transport i migració del contaminant depèn de la major o menor tendència del compost a particionar-se en les diferents fases del sòl. Els resultats mostren com aquesta influència és major en el cas de compostos amb una constant de Henry relativament baixa (etanol i lindà), és a dir, per a aquells compostos amb una major tendència a particionar-se en la fase líquida de l'aigua.

(9) La contribució de la fase líquida i la fase gas al transport del compost des de l'interior del sòl cap a l'atmosfera varia al llarg del dia amb valors màxims per a ambdues fases localitzats en instants diferents. En el cas de compostos com l'etanol, amb una elevada solubilitat en aigua i una constant de Henry baixa, el mecanisme dispersiu domina el transport en la fase líquida, mentre que en el cas de compostos orgànics amb una forta tendència a volatilitzar-se, com és el cas de l'1,3-diclorbenzè, la difusió i la dispersió dominen el transport en fase gas.

(10) En condicions naturals, el règim diari de temperatura i contingut volumètric en aigua a la superfície pot modificar de manera apreciable el coeficient d'adsorció entre la fase sòlida i la fase gas. Aquestes modificacions poden afectar tant el procés difusiu del compost dins el sòl com el flux de volatilització a la superfície. Els resultats obtinguts en el cas de l'1,3-diclorbenzè, compost amb una elevada constant de Henry, mostren com depenent de si es considera a no adsorció, la diferència en la quantitat de massa volatilitzada al final d'un període de simulació de 5 dies de duració pot arribar a ser de fins a un 12%.

ÍNDEX	I
RELACIÓ DE FIGURES	V
RELACIÓ DE TAULES	IX
NOMENCLATURA	XI
RESUM	XVII

CAPÍTOL 1

1.1 INTRODUCCIÓ	1-1
-----------------	-----

CAPÍTOL 2

ESTIMACIÓ DE LA PERMEABILITAT INTERNODAL PER A LA SIMULACIÓ NUMÈRICA DEL FLUX D'AIGUA EN UN SÒL NO SATURAT

2.1 INTRODUCCIÓ	2-1
2.2 TEORIA	2-4
2.2.1 Equacions fonamentals	2-4
2.2.2 Correlació per a la relació hidràulica	2-7
2.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ	2-13
2.3.1 Casos estudiats i aproximació numèrica	2-13
2.3.2 Flux vertical amb gradient de càrrega matricial constant en diferents tipus de sòl	2-14
2.3.3 Infiltració en condicions de contingut volumètric a la superfície constant	2-15
2.3.4 Infiltració puntual a la superfície	2-17
2.3.5 Infiltració en un sòl estratificat	2-20
2.4 CONCLUSIONS	2-21
2.5 Apèndix: Esquema de càlcul per a la transició entre condicions saturades i no saturades	2-23
BIBLIOGRAFIA	2-25
TAULES	2-27
FIGURES	2-30

CAPÍTOL 3

TRANSPORT NO ISOTÈRMIC DE L'AIGUA PROP DE LA SUPERFÍCIE D'UN SÒL RAS

3.1 INTRODUCCIÓ	3-1
3.1.1 Objectius	3-7
3.2 MODELITZACIÓ	3-8

3.2.1 Equacions fonamentals	3-9
Balanç de conservació de l'aigua en fase líquida:	3-10
Balanç de conservació de vapor d'aigua:	3-10
Balanç de conservació de la fase gasosa:	3-10
Balanç d'energia global pel sòl:	3-12
3.2.2 Relacions addicionals	3-13
Relacions hidràuliques aigua/sòl	3-13
Coeficient de dispersió longitudinal D_{vg}	3-17
Tortuositat de la fase gas τ_g	3-18
Coeficient de difusió molecular D_g	3-18
Variació de les propietats físiques de l'aigua en fase líquida amb la temperatura	3-19
Conductivitat tèrmica efectiva λ_{eff}	3-20
3.2.3 Condicions de contorn	3-20
Evaporació a la superfície	3-20
Escandall de fluxos d'energia a la superfície del sòl	3-21
Condicions a l'extrem inferior del sistema	3-25
3.2.4 Equacions de transport discretitzades	3-25
Discretització de les equacions de conservació	3-26
Discretització dels fluxos	3-27
3.2.5 Esquema de la solució numèrica	3-28
Estratègia de resolució	3-28
Selecció de la malla i del pas de temps	3-29
Validació del model	3-30
3.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ	3-31
3.3.1 Comparació amb treballs experimentals	3-32
Experiment de Rose (1968)	3-32
Experiment de Jackson (1973)	3-35
Anàlisi de sensibilitat	3-38
3.3.2 Evolució del procés natural d'assecatge d'un sòl nu	3-39
Descripció de l'episodi simulat	3-40
Evolució temporal del CVA i de la temperatura a la superfície	3-40
Evolució temporal de l'evaporació a la superfície	3-43
Mecanismes de transport de l'aigua cap a la superfície	3-45
Variació amb la profunditat dels mecanismes de transport d'aigua prop de la superfície del sòl	3-48
3.4 CONCLUSIONS	3-51
BIBLIOGRAFIA	3-52
TAULES	3-58
FIGURES	3-61

CAPÍTOL 4

SIMULACIÓ I ANÀLISI DEL TRANSPORT NO ISOTÈRMIC DE SOLUTS ORGÀNICS PROP DE LA SUPERFÍCIE D'UN SÒL RAS

4.1 INTRODUCCIÓ	4-1
4.1.1 Objectius	4-6
4.2 MODELITZACIÓ	4-7
4.2.1 Equacions fonamentals	4-7
4.2.2 Relacions addicionals	4-9
4.2.3 Condicions de contorn	4-11
4.2.4 Equació de transport discretitzada	4-11
4.2.5 Esquema de la solució numèrica	4-12
4.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ	4-13
4.3.1 Comparació amb treballs experimentals	4-14
Fluxos de volatilització de l'EPTC - Baker (1996)	4-14
Experiment amb el dieldrin - Parmele (1972)	4-17
Experiment amb el toluè - Jin (1994)	4-19
4.3.2 Descripció d'escenaris i elecció de productes químics	4-21
4.3.3 Transport en condicions isotèrmiques	4-23
Fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas en els escenaris de sòl humit i sec	4-23
Fluxos de volatilització a la superfície del sòl	4-24
Transport del contaminant prop de la superfície del sòl	4-26
4.3.4 Transport en condicions no isotèrmiques	4-28
Evolució de la temperatura del sòl	4-28
Fluxos de volatilització a la superfície del sòl	4-29
Mecanismes de transport del contaminant prop de la superfície del sòl	4-33
Adsorció sobre la fase sòlida: efectes en el transport de compostos orgànics en condicions no isotèrmiques	4-40
4.4 CONCLUSIONS	4-43
BIBLIOGRAFIA	4-44
TAULES	4-50
FIGURES	4-52

CAPÍTOL 5

CONCLUSIONS

APÈNDIX I

Gastó J.M., Grifoll, J. i Y. Cohen, Estimation of internodal permeabilities for numerical simulation of unsaturated flows, Revised manuscript submitted to *Water Resour. Res.*, 2002.

APÈNDIX II

Gastó J.M. i J. Grifoll, Modelización y análisis del transporte no isotérmico de compuestos orgánicos, presentat a les V Jornadas sobre investigación en la zona no saturada del suelo, Navarra, 7-9 Novembre de 2001.

APÈNDIX III

Gastó, J.M., Grifoll, J. i Cohen Y., Modelling and numerical simulation of water and solute transport in the non-isothermal, near surface, vadose zone. Abstract enviat i acceptat per a presentació al congrés anual de la AIChE (American Institute of Chemical Engineers), Minnesota, EE.UU, 2002.

APÈNDIX IV

Gastó, J.M. i Grifoll, J., Simulation and analysis of water transport and evaporation under non-isothermal field conditions, en preparació per enviar a *Water Resour. Res.*

APÈNDIX V

Gastó, J.M. i Grifoll, J., Solute transport in the top soil zone under non-isothermal field conditions, en preparació per enviar a *Journal of Hazardous Materials*.

RELACIÓ DE FIGURES

CAPÍTOL II

Fig. 2.1. Representació esquemàtica del flux entre cel·les no uniformes.	2-30
Fig. 2.2. Pesos obtinguts a partir de la correlació i dels valors exactes de la base de dades per $n = 2$ i $\Delta z^* = 0.20$, per a les funcions hidràuliques de (a) BC i (b) VG.	2-31
Fig. 2.3. Pesos obtinguts a partir de la correlació i dels valors exactes de la base de dades per $k_U = 0.5$ i $k_L = 10^{-6}$, per a les funcions hidràuliques de (a) BC i (b) VG.	2-32
Fig. 2.4. Pesos per al sòl "Yolo light clay" (sòl tipus argilós-fi) corresponents a Warrick [1991] i pesos obtinguts a partir de la correlació presentada.	2-33
Fig. 2.5. Fluxos adimensionals entre dos punts nodals, calculats segons diferents mètodes d'amitjanament, amb $\psi_U^* = -1$, $\psi_L^* = -2$ i $\Delta z^* = 0.5$, en funció del paràmetre n de l'equació de VG.	2-33
Fig. 2.6. Infiltració acumulada (a, b) i perfils de contingut volumètric en aigua (c, d) després de 100 h d'infiltració en un sòl amb $n = 2$ i emprant una funció hidràulica tipus VG. Solució numèrica amb $\Delta z = 0.05$ m (a,c) i $\Delta z = 0.10$ m (b, d).	2-34
Fig. 2.7. Contorns per al contingut volumètric en aigua després de 4 dies d'infiltració des d'un àrea circular a la superfície de 0.055 m. Comparació entre la solució obtinguda emprant la malla fina i els resultats utilitzant diferents mètodes d'amitjanament amb $\Delta z = 0.08$ m.	2-35
Fig. 2.8. Contorns per al contingut volumètric en aigua després de 365 dies d'infiltració des d'un àrea circular a la superfície de 0.220 m. Comparació entre la solució obtinguda emprant la malla fina i els resultats utilitzant diferents mètodes d'amitjanament amb $\Delta z = 0.3$ m.	2-35
Fig. 2.9. Perfil de contingut volumètric en aigua en un sòl estratificat. Comparació entre la solució obtinguda emprant la malla fina i els resultats utilitzant diferents mètodes d'amitjanament amb $\Delta z = 5.0$ cm després de 2 dies d'infiltració amb un valor de càrrega matricial constant a la superfície.	2-36
Fig. A.1. Permeabilitats internodals corresponents a un node superior saturat i diferents valors de pressió d'aigua i pressió constant d'aigua al node inferior (calculats per a un sòl tipus francoarenós).	2-36

CAPÍTOL III

Fig. 3.1. Variació de la dispersivitat longitudinal fase gas, α_{LG} , amb la saturació.	3-61
Fig. 3.2. Variació de la tortuositat en fase gas τ_G amb la saturació. Comparació del segon model de Millington i Quirk [1960] amb dades experimentals de camp.	3-61
Fig. 3.3. Diagrama de flux per a l'algorisme per al transport en aigua en condicions no isotèrmiques des de t_j a t_{j+1}	3-62
Fig. 3.4. Sensibilitat respecte a la malla. Perfils de CVA per diferents tipus de malla.	3-63
Fig. 3.5. Sensibilitat respecte a la malla. Perfils de T^a per diferents tipus de malla.	3-63
Fig. 3.6. Sensibilitat respecte Δt . Evolució temporal del CVA a la superfície.	3-64
Fig. 3.7. Comparació de la solució numèrica per l'equació (3.2) i la solució analítica de Broadbridge i White [1988].	3-65
Fig. 3.8. Comparació de la solució numèrica considerant únicament conducció i solució analítica per l'equació del transport de calor considerant variació de la T a la superfície segons equació (3.57) [Tyndall i Kunkel, 1999].	3-65
Fig. 3.9. Mesures experimentals de la relació $\theta_i(\psi)$ segons Rose [1968 a,b] i ajust segons l'equació	

de Brooks i Corey.....	3-66
Fig. 3.10. Mesures experimentals de la relació $k_r(\theta)$ segons <i>Rose</i> [1968 a,b] i ajust segons l'equació de Brooks i Corey.....	3-66
Fig. 3.11. Evolució temporal del CVA a tres profunditats diferents. Resultats de la simulació i dades experimentals [<i>Rose</i> , 1968 a,b].....	3-67
Fig. 3.12. Evolució temporal de la temperatura (°C) a dos profunditats diferents. Resultats de la simulació i dades experimentals [<i>Rose</i> , 1968 a,b].....	3-68
Fig. 3.13. Perfil de temperatura (°C) durant el dia 4. Resultats del model i dades experimentals [<i>Rose</i> , 1968 a,b].....	3-69
Fig. 3.14. Perfil de la pressió parcial de l'aigua (mm Hg) durant el dia 4. Resultats del model i dades experimentals [<i>Rose</i> , 1968 a, b].....	3-69
Fig. 3.15. Mesures experimentals de la relació $\theta_l(\psi)$ segons <i>Jackson</i> [1973] i ajust segons l'equació (3.19).....	3-70
Fig. 3.16. Mesures experimentals de la relació $k_r(\theta)$ segons <i>Jackson</i> [1973] i ajust segons l'equació (3.20).....	3-70
Fig. 3.17. Evolució del CVA. Resultats de la simulació i dades experimentals de <i>Jackson</i> [1973].....	3-71
Fig. 3.18. Perfil de CVA. Dades procedents de la simulació i valors mesurats [<i>Jackson</i> , 1973].....	3-72
Fig. 3.19. Sensibilitat del model respecte a la velocitat del vent u (m/s). Comparació amb dades experimentals de <i>Jackson</i> [1973].....	3-73
Fig. 3.20. Sensibilitat del model respecte a la humitat relativa RH (%). Comparació amb dades experimentals de <i>Jackson</i> [1973].....	3-73
Fig. 3.21. Evolució del CVA a la superfície del sòl els mesos de març i juny.....	3-74
Fig. 3.22. Evolució de la temperatura a la superfície del sòl els mesos de març i juny.....	3-74
Fig. 3.23. Evolució de la contribució del flux conductiu al transport global de calor durant els mesos de març i juny.....	3-75
Fig. 3.24. Evolució de la difusivitat tèrmica a la superfície durant els mesos de març i juny.....	3-75
Fig. 3.25. Evolució del flux evaporatiu a la superfície durant els mesos de març i juny.....	3-76
Fig. 3.26. Evolució del flux evaporatiu i el flux d'aigua a $z = 1$ mm, mes de juny.....	3-76
Fig. 3.27. Evolució dels fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas a $z = 1$ mm, mes de juny.....	3-77
Fig. 3.28. Evolució temporal dels diferents fluxos en fase gas a $z = 1$ mm, mes de juny.....	3-77
Fig. 3.29. Perfil de (a) CVA, (b) humitat relativa, (c) temperatura i (d) concentració del vapor d'aigua corresponent a les 14 h del 17 de juny.....	3-78
Fig. 3.30. Perfil del flux d'aigua en fase líquida i en fase gas, 14 h del dia 17 de juny.....	3-79
Fig. 3.31. Perfil del flux d'aigua en fase líquida i en fase gas, 2 h del dia 17 de juny.....	3-78

CAPÍTOL IV

Fig. 4.1. Fluxos de volatilització mesurats i simulats per l'EPTC.....	4-52
Fig. 4.2. Perfil del contingut volumètric en aigua el dia següent a l'aplicació de l'herbicida.....	4-52
Fig. 4.3. Variació diària del flux de volatilització del dieldrín.....	4-53
Fig. 4.4. Comparació del flux de volatilització simulat i mesurat del toluè.....	4-53
Fig. 4.5. Partició de l'etanol, 1,3-diclorbenzè i lindà en les diferents fases que componen el sòl.....	4-54
Fig. 4.6. Evolució del flux evaporatiu a la superfície juntament amb els fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas a la superfície ($a = 5 \cdot 10^{-4}$ m) en condicions isotèrmiques ($T = 22^\circ\text{C}$) en els dos escenaris de sòl, humit i sec.....	4-54

Fig. 4.7. Evolució del flux de volatilització de l'etanol en condicions isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.	4-55
Fig. 4.8. Evolució del flux de volatilització per l'1,3-diclorbenzè en condicions isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.	4-55
Fig. 4.9. Evolució del flux de volatilització del lindà en condicions isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.	4-55
Fig. 4.10.a Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'etanol. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.	4-56
Fig. 4.10.b Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'etanol. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl sec.	4-56
Fig. 4.11.a Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'1,3-diclorbenzè. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.	4-57
Fig. 4.11.b Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'1,3-diclorbenzè. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl sec.	4-57
Fig. 4.12.a Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas del lindà. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.	4-58
Fig. 4.12.b Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas del lindà. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl sec.	4-58
Fig. 4.13.a Perfil dels diferents fluxos en fase gas de l'etanol. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.	4-59
Fig. 4.13.b Perfil dels diferents fluxos en fase líquida de l'etanol. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.	4-59
Fig. 4.14. Evolució de la temperatura de la superfície del sòl en el període que comprèn els escenaris de sòl humit i sec.	4-60
Fig. 4.15. Evolució del flux de volatilització de l'etanol en condicions no isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.	4-61
Fig. 4.16. Evolució del flux de volatilització de l'1,3-diclorbenzè en condicions no isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.	4-61
Fig. 4.17. Evolució del flux de volatilització del lindà en condicions no isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.	4-61
Fig. 4.18. Evolució de la massa restant d'etanol en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en els dos escenaris de sòl, humit i sec.	4-62
Fig. 4.19. Evolució de la massa restant de 1,3-diclorbenzè en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en els dos escenaris de sòl, humit i sec.	4-62
Fig. 4.20. Evolució de la massa restant de lindà en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en els dos escenaris de sòl, humit i sec.	4-62
Fig. 4.21.a Evolució dels fluxos d'etanol en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl humit.	4-63
Fig. 4.21.b Evolució dels fluxos d'etanol en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl sec.	4-63
Fig. 4.22. Perfil dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas de l'etanol corresponents a les 10 h del dia 1 en l'escenari de sòl sec.	4-64
Fig. 4.23. Contribució dels fluxos en fase líquida i gas d'etanol en l'escenari de sòl sec.	4-65
Fig. 4.24.a Evolució dels fluxos d'1,3-diclorbenzè en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl humit.	4-66
Fig. 4.24.b Evolució dels fluxos d'1,3-diclorbenzè en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl sec.	4-66
Fig. 4.25. Perfil dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas de l'1,3-diclorbenzè	

corresponents a les 13 h del dia 1 en l'escenari de sòl humit.	4-67
Fig. 4.26. Contribució dels fluxos en fase líquida i gas d'1,3-diclorbenzè en l'escenari de sòl humit.	4-68
Fig. 4.27.a Evolució dels fluxos de lindà en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl humit.	4-69
Fig. 4.27.b Evolució dels fluxos de lindà en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl sec.	4-69
Fig. 4.28 . Perfil dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas del lindà corresponents a les 10 h del dia 1 en l'escenari de sòl sec.	4-70
Fig. 4.29. Contribució dels fluxos en fase líquida i gas del lindà en l'escenari de sòl humit.	4-71
Fig. 4.30. Evolució del coeficient de partició H_{SL} a la superfície segons el procés considerat. Resultats per a l'etanol i l'escenari de sòl humit.	4-72
Fig. 4.31. Evolució del coeficient de partició H_{SL} a la superfície segons el procés considerat. Resultats per a l'1,3-diclorbenzè i l'escenari de sòl humit.	4-72
Fig. 4.32. Evolució de la massa restant d'etanol depenent del tipus de sorció considerat, en l'escenari de sòl humit.	4-73
Fig. 4.33. Evolució de la massa restant d'1,3-diclorbenzè depenent del tipus de sorció considerat, en l'escenari de sòl humit.	4-73

RELACIÓ DE TAULES

CAPÍTOL II

Taula 2.1. Constants de la correlació $w = w(k_U, k_L, n, \Delta z^*)$ per a les funcions hidràuliques de Brooks i Corey (BC) i van Genuchten (VG).....	2-27
Taula 2.2. Paràmetres estadístics per als residuals i els coeficients de correlació emprats en l'ajust dels pesos (w) als valors emmagatzemats a les bases de dades per a les funcions hidràuliques de BC i VG.	2-27
Taula 2.3. Paràmetres corresponents als diferents sòls.....	2-28
Taula 2.4. Fluxos adimensionals per a un sòl tipus francoargiloarenós i relació entre el flux calculat utilitzant diferents mètodes d'amitjanament i el valor de l'integral.	2-29
Taula 2.5. Condicions inicials i de contorn per als exemples en coordenades cilíndriques.....	2-29

CAPÍTOL III

Taula 3.1. Paràmetres usats en el càlcul de la radiació solar incident a la superfície del sòl.....	3-58
Taula 3.2. Paràmetres per als diferents tipus de sòls.	3-59
Taula 3.3. Paràmetres per a les relacions hidràuliques aigua/sòl.....	3-59
Taula 3.4. Paràmetres utilitzats en les simulacions.	3-60

CAPÍTOL IV

Taula 4.1. Propietats físicoquímiques dels compostos	4-50
Taula 4.2. Dependència amb la temp. i la humitat relativa del coeficient d'adsorció [Goss, 1992].....	4-51
Taula 4.3. Propietats seleccionades pel tipus de terra i les relacions de Brooks i Corey.....	4-51
Taula 4.4. Paràmetres meteorològics usats en la simulació.....	4-51

NOMECLATURA

Alfanumèric		Unitats
a	Paràmetre usat en la correlació per w	
a	Paràmetre usat per a la relació $k_r(\psi)$ a l'equació 3.20	
A	Coefficient per estimar la conductivitat tèrmica efectiva	W/mK
A	Paràmetre específic usat en l'equació 4.15	
a_L	Albedo	
A_0	Amplitud de l'oscil·lació diària de la temperatura equació 3.56	K
a_1	Paràmetre usat en la correlació per w	
a_{10}	Paràmetre usat en la correlació per w	
a_{11}	Paràmetre usat en la correlació per w	
a_2	Paràmetre usat en la correlació per w	
a_{ij}	Àrea interfacial per unitat de volum de la matriu porosa entre les fases i i j	m
$a_{sòl}$	Superfície específica del sòl	m ² /g
b	Paràmetre usat en la correlació per w	
b	Paràmetre usat per a la relació $k_r(\psi)$ a l'equació 3.20	
B	Coefficient per estimar la conductivitat tèrmica efectiva	W/m K
B	Paràmetre específic usat en l'equació 4.15	
b_0	Paràmetre usat en la correlació per w	
b_{01}	Paràmetre usat en la correlació per w	
b_{02}	Paràmetre usat en la correlació per w	
b_1	Paràmetre usat en la correlació per w	
c	Paràmetre usat en la correlació per w	
C	Coefficient per estimar la conductivitat tèrmica efectiva	m ³ /m ³
C	Paràmetre específic usat en l'equació 4.15	
C_i	Concentració del compost orgànic a la fase i	kg/m ³
c_0	Paràmetre usat en la correlació per w	
C_p^v	Capacitat calorífica volumètrica del sòl	J/m ³ K
C_{mp}	Concentració del compost dins la matriu porosa	kg/m ³
C_S	Concentració compost adsorbit sobre la superfície per unitat de volum de sòlid	mg/m ³
C_S^O	Concentració del compost absorbit sobre la part orgànica present la fase sòlida	mg/m ³
C_{sup}	Concentració del compost per unitat de superfície	kg/m ²
D	Coefficient per estimar la conductivitat tèrmica efectiva	W/mK
D_ψ	Coefficient de difusivitat isotèrmic	m/s
$D_{\psi i}$	Coefficient de difusivitat isotèrmic per a la fase i	m/s
D_i	Coefficient de difusió molecular per a la fase i	m ² /s
D_{ml}^H	Coefficient de dispersió mecànica de l'energia sensible	kW/mK
D_T	Coefficient de difusivitat tèrmic	m ² /sK
D_{Ti}	Coefficient de difusivitat tèrmic per a la fase i	m ² /sK
D_v	Matriu dels coeficients de dispersió mecànica	kg/m ²
D_{vi}	Coefficient de dispersió longitudinal fase i	m ² /s
D_{ap}	Coefficient de difusió aparent	m ² /s
f_{LG}	Flux interfàsic d'aigua entre la fase líquida i la fase gas	kg/m ³ s
f_{oc}	Fracció de carboni orgànic present en la fase sòlida	
g	Acceleració de la gravetat. Com a subíndex indica fase gas	m/s ²
G	Flux de calor que s'endinsa en el sòl	W/m ²

h_{atm}	Coefficient de transferència d'energia entre la superfície del sòl i l'atmosfera	m/s
h_g	Entalpia específica de la fase gas	kJ/kg
h_l	Entalpia específica de la fase líquida	kJ/kg
h_{w0}	Entalpia de vapor d'aigua a les condicions de la superfície	kJ/kg
H_{ij}	Coefficient de partició entre la fase i i la fase j	
H_{ij_ref}	Coefficient de partició entre la fase i i la fase j a la temperatura de referència	
I	Matriu identitat	
J_{cond}	Contribució en % del mecanisme conductiu al transport global d'energia prop de la superfície	
J_{evap}	Flux d'evaporació a la superfície	kg/m ² s
J_{hg}	Flux dispersiu hidrodinàmic	kg/m ² s
J_{total}	Flux d'aigua total	m ³ /m ² s
j	Com a subíndex fa referència al temps	
k	Permeabilitat relativa	m ²
K	Conductivitat hidràulica en medi porós	m/s
k'	Conductivitat hidràulica efectiva	m/s
k'_{atm}	Coefficient de transferència de massa entre superfície i atmosfera	m/s
k_{eff}	Permeabilitat relativa efectiva	
k_i	Permeabilitat intrínseca	m ²
k_i	Permeabilitat relativa per al node i (on i pot ser U o L)	
K_n	Paràmetre que comptabilitza l'efecte de la presència dels núvols en l'equació 3.42	
k_r	Permeabilitat relativa	
K_s	Conductivitat hidràulica a saturació	m/s
k_s	Conductivitat relativa a saturació	
k_W	Conductivitat relativa calculada segons el mètode d'ajustament per pesos	
K_{oc}	Coefficient de partició entre la matèria orgànica i l'aigua	cm ³ /g
K_{oc_ref}	Coefficient de partició entre la matèria orgànica i l'aigua a la temperatura de referència	cm ³ /g
K	Coefficient d'adsorció	
L_{atm}	Radiació d'ona llarga provinent del vapor d'aigua	W/m ²
$L_{sòl}$	Radiació d'ona llarga provinent del sòl	W/m ²
l	Com a subíndex implica fase líquida	
m	Paràmetre usat en les relacions hidràuliques de VG. Com a subíndex indica posició	
m_o	Efecte de la massa òptica	
M_{aigua}	Pes molecular de l'aigua	kg/mol
m_c	Fracció volumètrica ocupada per l'argila	m ³ /m ³
M_i	Terme que comptabilitza la quantitat de calor aportada pel mecanisme i prop de la superfície al llarg del dia	
n	Paràmetre usat en les relacions hidràuliques de BC	
n	Factor de turbiditat de l'aire	
N	Fracció del núvols que cobreix el cel	
N_{ij}	Flux de solut de la fase j a la fase i	kg/m ² s
P_{aire_sec}	Pressió parcial de l'aire sec	Pa
P_{atm}	Pressió atmosfèrica	Pa
P_c	Pressió capil·lar	Pa
P_{gas}	Pressió de la fase gas	Pa
P_l	Pressió manomètrica de l'aigua	Pa
P_{vap}	Pressió parcial del vapor d'aigua	Pa

q_{eff}^*	Flux efectiu adimensional d'aigua en fase líquida	
Q_{conv}	Flux de calor convectiu	W/m ²
Q_{disp}	Flux de calor dispersiu	W/m ²
Q_{cond}	Flux de calor conductiu i dispersió mecànica de l'energia sensible	W/m ²
q_{eff}	Flux efectiu d'aigua en fase líquida	m/s
q_{gas}	Flux convectiu de la fase gas	m/s
q_{liq}	Flux convectiu d'aigua en fase líquida	m/s
r	coordenada radial	m
R	Paràmetre usat en la correlació per w	
R	Constant dels gasos ideals	m ³ Pa/molK
r	relació distància Terra-Sol real i mitjana	
R_0	Radiació solar d'ona curta després de considerar l'efecte dels núvols	W/m ²
r_{bc}	Radi d'infiltració a la superfície	m
R_c	Radiació solar després de considerar efectes de l'atmosfera	W/m ²
R_n	Radiació neta a la superfície del sòl	W/m ²
R_s	Radiació d'ona curta a la superfície	
R_T	Radi total usat en les simulacions en 2D	m
S_g	Saturació fase gas	m ³ /m ³
T	Temperatura	K
T^0	Temperatura de referència	K
T_{aire}	Temperatura de l'aire	K
$T_{sòl}$	Temperatura del sòl	K
t	Temps	s
u	Velocitat del vent	m/s
u_a	Energia interna específica aire_sec	kJ/kg
u_i	Energia interna específica per a la fase i	kJ/kg
u_v	Energia interna específica vapor d'aigua	kJ/kg
V_{eff}	Velocitat efectiva	m/s
w	Pes emprat en l'estimació de k_{eff}	
W_0	Intensitat de la radiació solar	W/m ²
x_w	Solubilitat compost en fase líquida expressada en fracció molar	
z	Coordenada vertical	m
z^*	Coordenada vertical adimensional	
z_s	Posició vertical que marca el límit entre la zona no saturada i saturada	m
z_r	Alçada de referència	m
z_0	Rugositat del sòl	m

Acrònims

<i>2D</i>	Dues dimensions
<i>3D</i>	Tres dimensions
<i>ADI</i>	Alternating direction implicit
<i>AM</i>	Mitjana aritmètica
<i>BC</i>	Brooks i Corey
<i>CI</i>	Infiltració acumulada
<i>CVA</i>	Contingut volumètric en aigua
<i>EPTC</i>	S-etil dipropiltiocarbamat
<i>GM</i>	Mitjana geomètrica

PdV	Philip i de Vries
RH	Humitat relativa
VG	Van Genuchten
WM	Mitjana ponderada

Lletres gregues

α	Paràmetre usat en les relacions hidràuliques de VG i les relacions proposades per Haverkamp	
α	Altitud solar	°
α_T	Difusivitat tèrmica	m ² /s
$\alpha_{L,G}$	Dispersivitat longitudinal per a la fase gas	m
$\alpha_{L,G sat}$	Dispersivitat longitudinal per a la fase gas en condicions de saturació	m
β	Paràmetre per a la relació hidràulica proposada per Haverkamp	
β_0	Paràmetre usats en les correlacions per w	
γ_{ij}	Índex de contribució per cada mecanisme i i fase j al transport total del compost dins el sòl	
$\Delta_{sol}H$	Entalpia de dissolució específica per a cada compost	J/kg
ΔH_s^e	Entalpia de dissolució en excès	
Δr	Increment de la coordenada radial	m
Δt	Increment del pas de temps	s
∇T	Gradient de temperatura	K/m
Δz	Increment de la coordenada vertical	m
Δz^*	Increment de la coordenada adimensional vertical	
ΔS_s^l	Entropia de dissolució pel líquid	J/molK
$\Delta \psi$	Increment càrrega matricial en fase líquida	m
$\nabla \psi$	Gradient de càrrega matricial	m/m
ε	Porositat del sòl	m ³ /m ³
ε_a	Emisivitat atmosfèrica	
$\varepsilon_{sòl}$	Emisivitat del sòl	
η	Paràmetre usat en l'equació 3.17	
θ_{cont}	Contingut volumètric en aigua líquida en forma contínua	m ³ /m ³
θ_i	Contingut volumètric d'aigua en fase i	m ³ /m ³
θ_{ini}	Contingut volumètric d'aigua en fase líquida inicial	m ³ /m ³
θ_r	Contingut volumètric en aigua residual	m ³ /m ³
θ_s	Contingut volumètric d'aigua en fase líquida a saturació	m ³ /m ³
λ	Índex de grandària del porus definit segons BC	
λ_{eff}	Conductivitat tèrmica efectiva	kW/mK
μ_l	Viscositat de l'aigua	kg/ms
μ_l^0	Viscositat aigua líquida a la temperatura de referència	kg/ms
ρ_{aire}	Concentració màssica de l'aire sec present en l'atmosfera	kg/m ³
ρ_b	Densitat aparent del medi	kg/m ³
ρ_g	Densitat de la fase gas	kg/m ³
ρ_l	Densitat de l'aigua en fase líquida	kg/m ³
ρ_v	Concentració màssica de l'aigua en fase gas	kg/m ³
$\rho_{v/atm}$	Concentració màssica de l'aigua en fase gas a l'atmosfera	kg/m ³
$\rho_{v,sat}$	Concentració del vapor saturat	kg/m ³
ρ_s	Densitat de la fase sòlida present en el sòl	kg/m ³
σ	Tensió superficial de l'aigua en fase líquida	dyn/m ²
σ_{SB}	Constant de Stefan-Boltzmann	
ϕ	Desfàssament horari	°
Φ	Transformada de Kirchoff	
τ_g	Tortuositat de la fase gas	
τ_g	Tortuositat de la fase gas	
Π	Període de l'oscil·lació diària de la temperatura eq 3.57	
ψ^*	Valor adimensional de la càrrega matricial	
ψ^0	Càrrega matricial a la temperatura de referència	m

ψ_b	Càrrega matricial corresponent a la pressió de bombolla	m
ψ_{ref}	Càrrega matricial de referència	m
ψ_s	Càrrega matricial a z_s	m
ψ	Càrrega matricial de la fase líquida	m

RESUM

El present treball de tesi s'ha estructurat en tres parts diferenciades. En la primera part s'ha desenvolupat un nou procediment per avaluar la permeabilitat vertical internodal d'un flux vertical en un sòl no saturat. El procediment es basa a estimar el pes a usar en el càlcul de la mitjana ponderada entre dos valors de permeabilitat situats en punts adjacents de la malla. Els pesos emprats s'obtenen de la correlació dels resultats d'un gran nombre de solucions exactes del problema de flux entre dos punts de diferent saturació. Les correlacions proposades són funció de la permeabilitat relativa, la distància internodal adimensional, així com dos paràmetres dependents del tipus de sòl. El mètode proposat permet obtenir solucions acceptables amb malles més grolleres de l'habitual i estalviar, així, temps de càlcul, especialment en sistemes 2D i 3D.

A la segona part s'ha desenvolupat un codi numèric per simular el transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl subjecte a unes condicions de contorn dinàmiques caracteritzades per un detallat balanç energètic dels diferents fluxos a la superfície del sòl i per episodis d'evaporació i pluja a la superfície. El model ha estat capaç de reproduir de manera semiquantitativa resultats experimentals procedents de treballs de camp que constitueixen una referència clàssica en la bibliografia. La inclusió dels diferents mecanismes de transport (difusió, dispersió i convecció) en fase líquida i en fase gas s'ha mostrat suficient a l'hora de descriure quantitativament el procés d'assecamment d'un sòl nu sense utilitzar cap paràmetre de calibratge. Els resultats permeten explicar la característica evolució diària del contingut en aigua del sòl en base a lleugeres diferències entre el flux d'evaporació i el flux d'aigua que arriba a la superfície. Els resultats mostren també com la contribució de la fase líquida i la fase gas al transport de l'aigua prop de la superfície del sòl varia d'acord amb el grau de saturació d'aigua del sòl i l'hora del dia. Els resultats també han evidenciat l'important contribució dels fluxos difusius i dispersius en el transport de l'aigua en fase gas a l'estreta franja del sòl propera a la superfície.

Finalment, a la tercera part de la tesi s'ha desenvolupat i implementat un codi numèric per al transport no isotèrmic d'un compost orgànic present en la zona no saturada del sòl. El model utilitza la descripció del moviment de les fases fluïdes i l'evolució dels perfils de temperatura corresponent a la segona part. El codi s'ha comparat i validat amb resultats experimentals procedents de treball de camp i laboratori. Les simulacions han permès estudiar amb detall el paper i la importància de les diferents fases i mecanismes responsables de la migració i el transport d'un compost orgànic prop de la superfície. Els resultats mostren com la influència de la dinàmica del transport de l'aigua en fase líquida és major en la migració de compostos amb una constant de Henry petita. S'ha observat com les variacions diàries del flux de volatilització a la superfície són més pronunciades en el cas de compostos amb una menor volatilitat. La consideració de les variacions del coeficient d'adsorció del 1,3-dichlorbenzè causades per l'oscil·lació diària de la temperatura i el grau d'humitat del sòl ha resultat en diferències de massa volatilitzada d'aquest compost de fins a un 12% en un període de 5 dies de simulació.

Solute transport in the top soil zone under non-isothermal field conditions

Josep M^a Gastó and Jordi Grifoll

Departament d'Enginyeria Química

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química

Universitat Rovira i Virgili

Tarragona

(*E-mail*: jgasto@etseq.urv.es)

Abstract

The effects of field conditions on chemical migration in the top soil were examined using a deterministic modeling approach. A complete water and volatile organic compound transport model for the unsaturated soil zone under non-isothermal conditions has been developed and implemented in a numerical model. The mass balance equation for water considers liquid and vapor fluxes generated by temperature and capillary pressure gradients. In addition to the classical transport mechanisms (diffusion, dispersion and convection) and equilibrium relations between soil phases (Henry's law constant and partition with the soil organic phase) the transport model for the organic compound takes into account the vapor-solid sorption process and its dependence with temperature and soil moisture content. Simulation results for different VOC transport under non-isothermal conditions agree well with experimental results reported in the literature for soils that dry progressively. Test cases for 3 compounds of

different volatility (benzene, 1,3-dichlorobenze and lindane) and 2 soil scenarios (a wet and a dry one) are presented. Results suggest that the effects of daily temperature and water moisture oscillation on the chemical transport are stronger for those compounds with relatively low Henry's law constant and for dry soil conditions. Chemical gas and liquid fluxes contribute to the volatilization flux to varying degrees depending on the hour of the day. For volatile compounds like 1,3-dichlorobenzene, the dominant transport mechanisms are diffusion and dispersion in gas phase while for less volatile compounds like ethanol and lindane, dispersive and convective liquid flux governs the transport process. In the case of 1,3-dichlorobenzene changes in the adsorption affinity caused by daily temperature and moisture variations affects its migration and volatilization flux with differences on mass remaining in soil as high as 12% after a period of 5 days simulation.

1.- Introduction

The growing concern about the environmental impact of contaminant presents in soils has increased the number of deterministic transport models for contaminant migration and volatilization in the vadose zone. These simulation models have been widely used as an effective tool to understand the different mechanisms that influence chemical transport in the unsaturated soil as well to design and asses different remediation techniques.

In many cases, however, these simulation models assume that an isothermal description of the soil is adequate. This assumption may lead to important errors when these models are used to predict chemical migration and volatilization fluxes from contaminated soils under natural field conditions. Different authors have shown that simultaneously temperature and soil moisture daily oscillations, conditions usually encountered in the environment, may affect the migration and volatilization fluxes of organic compounds present in soil [*Parmele et al.*, 1972; *Harper et al.*, 1983; *Lindberg et al.*, 1995; *Haenel and Siebers*, 1995; *Baker et al.*, 1996]. The effect of temperature and moisture content in contaminant migration is expressed not only through the water dynamic generated by temperature and moisture content gradients, but also through the temperature and water moisture dependence of the different organic transport parameters and equilibrium coefficients that fix the chemical partitioning between soil phases.

Although *Piver and Lindstrom* [1991] discussed the use of different modeling techniques for contaminant transport in field conditions, the first work devoted to the study of the effect of simultaneously temperature and moisture content profile variations on pollutant transport seems to correspond to *Cohen and Ryan* [1989]. Using a one-dimensional numerical model for chemical transport and a site specific temperature and moistures data set from a previous work made by *Jackson* [1973], the authors studied the role of daily moisture and temperature gradients on chemical transport in the top soil zone. Although the authors acknowledged that water vapor flux could be important in air-dry soils, their model didn't include this flux. Their results indicated that for relatively moist soils, where transport of liquid phase was possible, the effect of dispersion on chemical volatilization was important. The authors also showed the influence of daily temperature cycle on the volatilization flux. In a later work, *Griffoll*

and Cohen [1996] focused in the coupling effect between pollutant transport and water movement subjected to raining and evaporation episodes under isothermal conditions. The aim of the work was to show, via a deterministic model, the effect of transient water movement on contaminant volatilization. Their results suggested that transport contaminant mechanisms such as diffusion, dispersion and convection could all be significant to varying degrees during various parts of the year. These studies made evident that in order to correctly predict the contaminant transport near the soil surface, an accurate description of temperature and moisture profiles as well as liquid and vapor water fluxes is needed. Unfortunately, and as *Cahill and Parlange* [1998] pointed out, "there has never been a satisfactory comparison of the theory [*Philip and de Vries*, 1957] for water vapor movement in soils with short term field observation". The lack of an appropriate theoretical framework capable of accurately predicting the temperature and moisture profiles variations in soils has been a limiting factor in the study of the effects of dynamic natural field conditions on contaminant transport.

Different authors have also focused on the influence of chemical vapor sorption on the transport of volatile organic compounds (VOC) as affected by temperature and water moisture content. Results obtained considering a fix moisture and temperature profile, have demonstrated the importance of including vapor phase sorption when modeling VOCs migration and volatilization to the atmosphere [*Shoemaker et al.*, 1990; *Culver et al.*, 1991]. Other authors have explored the effects of fluctuations of relative humidity and temperature on vapor sorption and the release of organic compounds from contaminated soil [*Shonnard and Bell*, 1993; *Batterman et al.*, 1995; *Thoma et al.*, 1999]. In this later study, *Thoma et al.* [1999] focused on the effect of dynamic competitive sorption, modulated through fluctuating relative humidity, on the chemical diffusive flux in soil columns. The authors found that the flux varied by a factor of up to

2 during 24 hours cycle when the experimental system was subjected to humidity fluctuations of $\pm 40\%$.

In this paper a complete water and organic compound transport model for the unsaturated soil zone under non-isothermal dynamic conditions has been developed and implemented in a numerical code. In addition to the classical mechanisms and processes that govern the chemical transport (convection, dispersion, diffusion, solid organic sorption and partition between liquid and gas phases) the model also includes chemical vapor/mineral surface adsorption as an equilibrium process, which depends on water vapor pressure and temperature. Model simulations will be used to study the coupling effect between energy, water and organic compound transport under dynamic field conditions. These conditions are usually found in a soil drying episodes. Special attention will be given to identify the dominant transport mechanisms in each phase. Simulation results will show that variations in the adsorption affinity caused by this dynamic conditions can be responsible of differences on organic compound mass remaining in soil as high as 12% after a period of 5 days simulation.

2.- Basic equations

The chemical transport model includes four different mass balance equations: one for the liquid water, one for the vapor water, one for the gaseous phase as a whole and, finally, one for the organic compound as well as an energy balance. The liquid water movement is modeled by means of Richards' equation subject to dynamic surface boundary conditions. The water vapor movement is modeled considering the dependence of the vapor pressure with temperature and the decrease of vapor pressure with capillary pressure of the liquid water. No empirical enhancing factors were used

for the water vapor diffusion process. The movement of the gaseous phase as a whole is due mainly to liquid water displacement and change of gas density with temperature. The energy balance equation considers conductive, convective and dispersive heat fluxes inside the porous matrix. The top boundary condition for the water considers evaporation controlled by capillary head at surface and rain infiltration. The top boundary condition for the energy equation is expressed through an energy balance that takes into account downward and upwards radiative fluxes, convective heat flow to the atmosphere, sensible heat flux and the heat flux generated by other transport mechanisms that goes deep into the soil. The mass and energy balance equations are coupled and therefore must be solved together. The chemical concentrations values in soils are sufficiently low to ensure that its presence doesn't affect the energy fluxes and other mass fluxes. This condition allows the chemical compound balance equation to be solved independently from the other four mass balance equations. A more detailed explanation about the model formulation is given by *Gastó et al. [2002]*.

2.1 Organic transport under non isothermal conditions

The one-dimensional (vertical) organic compound transport in the porous matrix can be described using the following equation for each phase [*Griffoll and Cohen, 1996*]:

$$\frac{\partial \theta_i C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_i \left(\frac{D_i}{\tau_i} + D_{vi} \right) \frac{\partial C_i}{\partial z} - q_i C_i \right] + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M a_{ij} N_{ij} \quad (1)$$

$i = 1, \dots, M$

where C_i (kg/m³) is the organic compound concentration in phase i and q_i (m/s) is the volumetric flux for that phase. The molecular diffusion coefficient for the organic

compound in phase i , D_i (m/s²) depends on temperature in a similar way as the diffusion coefficient for the water gas phase [Bird *et al.*, 1960]. D_{vi} is the dispersion coefficient and τ_i is the tortuosity factor evaluated according to the model presented in Gastó *et al.* [2002]. It is worth noting that in equation (1) it doesn't appear the chemical reaction rate, term that accounts for bio- and chemical transformations. This reaction term depends (in addition to the chemical concentration) on the specific soil characteristics and its microorganism community [Lyman *et al.*, 1990; Mackay *et al.*, 1992]. In absence of specific data, it is usually common to neglect this degradation term. In equation (1) the chemical flux mass from phase j to phase i is equal to N_{ij} , and a_{ij} is the interfacial area per unit volume of soil matrix between phases i and j . The model assumes local-equilibrium condition between phases. Earlier studies by Cohen and Ryan [1989] and Gierke *et al.* [1990] suggested that the local equilibrium assumption for air-water mass transfer is reasonable for volatile chemicals. Subject to the restriction of local phase equilibrium, the mass transfer equations as expressed in equation (1) can be written in terms of the overall chemical concentration in the soil matrix:

$$\frac{\partial C_{sm}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ap} \frac{\partial \left(\frac{C_{sm}}{\zeta} \right)}{\partial z} - V_{eff} C_{sm} \right) \quad (2)$$

where C_{sm} (mass of compound /soil volume) is the total soil matrix chemical concentration given by

$$C_{sm} = \zeta \cdot C_l \quad (3)$$

where

$$\zeta = (\theta_l + \theta_g H_{GL} + (1 - \phi) H_{SL}) \quad (4)$$

where the sub scripts S, G and L refer to the soil-solids, soil-water and soil-air phases

respectively, and H_{ij} is the partition coefficient between soil phases i and j defined as:

$$H_{ij} = \frac{C_i}{C_j} \quad (5)$$

The temperature dependence of the different partition coefficients are presented in table 1. The effective convective velocity is denoted by V_{eff} and can be expressed as:

$$V_{eff} = \frac{1}{\zeta} \left(q_l + q_g H_{GL} + \theta_g \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) \frac{\partial H_{GL}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (6)$$

this equation includes part of the effects of temperature gradient on the dispersive flux.

The apparent chemical diffusion coefficient, in the soil matrix, D_{ap} , can be calculated as:

$$D_{ap} = \left[\theta_g \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) H_{GL} + \theta_l \left(\frac{D_l}{\tau_l} + D_{vl} \right) \right] \quad (7)$$

The longitudinal dispersion coefficient in each phase appearing in equation (1), D_{vG} and D_{vL} were estimated as $D_{vi} = \alpha_{Li} \cdot q_i / \theta_i$ ($i=g,l$) where α_{Li} , longitudinal dispersivity in phase i , has been evaluated using the correlation presented in Gastó et al. [2002].

The evolution of the concentration profiles is obtained by solving equation (2), given V_{eff} , D_{ap} and ζ as a function of time and depth, and subject to the appropriate initial and boundary conditions. In this work the volatilization boundary condition was set at the soil-atmosphere interface. Accordingly, the chemical surface volatilization flux, J_0 , is given by:

$$J_0 = -k_{atm} (C_{atm} - C_g) \quad @ \quad z = 0 \quad (8)$$

where k_{atm} is the atmospheric-side mass transfer coefficient between soil and atmosphere evaluated using the same correlation proposed by Brutsaert [1975] with modifications proposed by Grifoll and Cohen [1994]. C_{atm} is the bulk organic compound concentration in the atmospheric phase. In all simulations the depth of the soil was

selected in order to be sufficiently large to ensure that the chemical concentration front did not reach the bottom boundary over the length of the simulation. Therefore, the bottom boundary can be conveniently set as $\delta C_{sm}/\delta z = 0 @ z = L$.

2.2 Time and space discretization

For the range of simulations conducted in this work, the soil depth was set equal to 1 m and was divided into two zones. The first zone ($0 < z < 0.05$ m) has a constant step size equal to 0.001 m. In the second zone ($0.05 \text{ m} < z < 1 \text{ m}$) the step size increases progressively from 0.001 m to 0.1 m such that $\Delta z_i = r \cdot \Delta z_{i-1}$ with r equal to 1.1. A variable time step was selected between a minimum of 1s and a maximum of 3600 s to ensure enough numerical description of the temporal variations of the different dependent variables. In all cases the local compliance of the classical restrictions when solving numerically linear transport equations (Courant and Péclet number limits) was monitored. Moreover, in all simulations was checked that further decreases of the grid and time steps did not change appreciably the results.

3.- Simulation set up

The model ability to accurately predict chemical transport in unsaturated soils under field conditions has been confirmed through the simulation and comparison of three different experimental works. [*Parmele et al.*, 1972, *Baker et al.*, 1996, *Jin et al.*, 1994]. The correct simulation of these works will prove the model capacity to qualitatively describe and reproduce the main mechanisms and processes that govern the migration of organic compounds in soils under field conditions.

Once the simulation model has been checked and in order to illustrate the effect of simultaneously temperature and moisture variations on chemical transport, different test cases will be designed and simulated. Three organic compounds of different volatility (ethanol, 1,3-dichlorobenzene and lindane) and two soil scenarios will be used.

The temperature and moisture content profiles corresponding to the two soil scenarios have been obtained previously from the simulation of a well documented experimental work concerning water transport in natural field conditions [*Jackson, 1973*]. A more detailed explanation about that simulation is given by *Gastó et al. [2002]*.

The soil scenarios selected represent different stages of the drying process of a bare soil initially saturated under natural field conditions. The wet soil scenario coincide with the first days of the process. These initial days are characterized by relatively high water content values for the first 20 cm depth. These conditions favors convective water liquid fluxes. On the other hand, the dry soil scenario is characterized by low water content values with high volumetric water content and temperature gradients during the hottest hours of the day. This extreme conditions favor gas over liquid phase water transport.

The simulations tests were carried out for three chemicals: ethanol, 1,3-dichlorobenzene and lindane. These chemicals were selected to provide a self-consistent set of physicochemical parameters that span a reasonable range of three orders of magnitude for the Henry's law constant. Ethanol was chosen as an example of highly water soluble compound with a strong tendency to partition into the liquid water phase and relatively low tendency into partition to the gas phase. 1,3-dichlorobenzene represents the case of a volatile compound with a strong tendency to partition to the gas phase and finally lindane represents the case of a less volatile compound with a strong tendency to persist in soils. In all simulation cases, the soil was initially contaminated down to a depth of 0.1 m. Below 0.1 m the soil was free of contaminant. The initial concentration

was restricted to the case of residual contamination (no free-phase of contaminant was present in the soil). The pertinent physicochemical properties for these and other substances used for the rest of studies simulated are given in table 5 and 6.

4.- Results and discussion

4.1 Field validation

Simulation results corresponding to the experiments of Baker, Parmele and Jin are presented in figure 1, 2 and 3 respectively. In Baker's study, [1996], a well known herbicide, EPTC ($C_9H_{19}NOS$), was artificially incorporated to a maximum depth of 5 to 10 cm into a Waukegan silt loam soil. The experiment was conducted in May 1993 at Minnesota and during seven days herbicide concentration as well as other important parameters were measured. Both the temperature and VMC corresponding to the soil surface exhibited a dynamic behavior imposed by large diurnal cycle of radiant energy, with variations similar to those found in Jackson's work. The initial temperature and VMC soil profiles for the simulation process have been obtained from measured values provided by Baker. The hydraulic functions as well as the adjusted parameters used in the simulation are given in table 3 and 4.

The measured and simulated volatilization fluxes of EPTC corresponding to the first 36 hours are shown in figure 1. Both the simulated and measured values exhibit a high initial volatilization flux value followed by a rapid decline. A similar behavior was observed by Cliath et al. [1980] when they measured EPTC volatilization from a flood-irrigated field. It is interesting to observe that both the measured and simulated values describe a similar increment during the latest hours of day 132 and initial hours of day

133. This increase coincides with the hours of the day when the moisture water content near surface rises. The relationship between water content and flux volatilization has been experimentally observed by different authors [*Fang et al.*, 1961; *Gray and Weierich*, 1965] and can be attributed to differences in the way molecules sorb to surfaces in wet or in dry systems. When the moisture content increases, the chemical gas adsorption over the solid inorganic surface decreases due to the competitive sorption of water molecules. As a consequence, both the gas chemical concentration as well as the diffusion and volatilization fluxes increases. In our case these effects have been considered through the water content and temperature dependence of the sorption coefficient. In absence of specific data for EPTC, temperature and moisture content dependence parameters corresponding to a similar compound, diethyl ether, have been employed [*Goss*, 1993]. Later and coinciding with the hours of the day when the soil temperature increases most, the simulated volatilization flux exhibits a new increment that can be attributed to the temperature effects on the absorption coefficient k_{oc} . It is worth noting that the chemical volatilization flux simulated is sensible to the Henry's law constant value employed. The use of experimental values obtained under laboratory conditions, conditions far from those normally encountered in field conditions, implies an important simplification that can be responsible of the flux discrepancies observed specially during the initial hours.

The complex relationship between water, energy and chemical transport processes has been made evident in Baker's experiment. Only a complete simulation model that accounts for the different transport processes will be therefore able to describe with detail experimental results obtained under field conditions.

The second work that will be simulated is an experimental study concerning dieldrin volatilization [*Parmelee et al.*, 1972]. The experimental work was realized in a

cultivation area under field conditions. The experiment site was located at Coshocton (Ohio) and $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^2$ of dieldrin was disced into the soil to a depth of 7.5 cm on the 30 April 1969. The experimental results were measured on the 26th of June 1969, 57 days after the beginning of the experiment. Using the same soil characteristics data employed in Jackson's simulation for the water transport under non-isothermal conditions, the contaminant volatilization period that goes from 30 April to 26 June has been simulated. Although no specific meteorological information data is provided, the simulated volumetric moisture content (VMC) and soil temperature profiles are similar to those described in Parmele's work. The initial contaminant profile considers a constant dieldrin concentration in liquid phase equal to $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ for the first 7.5 cm.

Figure 2 shows the measured and simulated volatilization flux corresponding to 26 June. The measured values describe a strong daily variation cycle with a ratio between the maximum ($900 \cdot 10^{-6} \text{ ng/cm}^2\text{s}$) and minimum ($50 \cdot 10^{-6} \text{ ng/cm}^2\text{s}$) volatilization flux greater than an order of magnitude. Simulation results obtained under isothermal ($T = 288 \text{ K}$) and non-isothermal soil conditions are presented together. Volatilization fluxes for non-isothermal conditions follow a daily variation cycle similar to the experimental values measured. Discrepancies as high as 30% for the maximum volatilization flux are found between simulated and experimental measures.

Daily strong temperature oscillations with maximum values around 40°C and minimum values around 10°C have been observed in the simulation results. This strong temperature oscillations are responsible of the flux volatilization cycles. The absence of liquid flux convection after a long dry period together with the low water solubility of dieldrin implies that gas diffusion is the main transport mechanism. When the soil temperature rises the dieldrin vapor pressure also rises incrementing the gas phase

concentration as well as the chemical volatilization flux. Although the lack of temperature and VMC soil profiles negate a quantitative comparison of model predictions to field data, the measured and simulated flux volatilization are of similar magnitude and both exhibit a similar behavior. This qualitative agreement between field data and simulation results makes evident the model capacity to accurately describe the transport dynamics of a volatile compound in field conditions characterized by strong thermal oscillations. It is also important to note that different volatilization results are obtained when different values for atmospheric factors like wind speed or relative humidity are used. This sensibility implies that the use of adequate values for this and other atmospheric variables may lead to a closer comparison with simulation values.

The strong daily oscillation found for measured volatilization fluxes contrast with simulation results obtained for isothermal conditions. In this case, a constant volatilization flux value is observed with discrepancies as high as 100% between simulated and measured values during midday. These results make evident that the use of isothermal conditions not only limits the model ability to describe the complex dynamics observed but it may induce to important errors when constant volatilization values, far from those measured, are used to assess the pollutant impact of a contaminant soil scenario.

The last experimental work that has been simulated is the toluene transport and biodegradation study made by Jin et al. [1994]. In this case the experiment was realized under fixed laboratory conditions and soil columns were used. Both the temperature and the volumetric water content inside the column were maintained constant being the values equal to 0.14 and 273.15 K respectively. The column depth is 20 cm and the initial toluene concentration is equal to 0.14 kg/m³.

The absence of convective water flux together with the high volatility of toluene

implies that gas diffusion is the only significant mass transport mechanism. This condition allows a qualitative comparison between experimental and simulated results. The measured toluene volatilization fluxes along with the simulation results are presented in figure 3. Both measured and simulated results describe a similar behavior with a strong flux reduction during the initial hours. Discrepancies observed can be explained in terms of differences on the tortuosity model employed to calculate the effective diffusion coefficient for toluene. After a 48 hours period the difference observed are less than a 6%. These results make evident the model ability to correctly describe the chemical transport mechanisms in unsaturated soils.

3.3 Temperature and water dynamics effects on chemical volatilization

In order to determine the effect of temperature and moisture content variations in chemical migration and volatilization from soils, several test cases for three different chemical compounds and two soil scenarios have been simulated. In all cases simulation results obtained considering isothermal (295 K) as well as non-isothermal conditions are presented. The soil was initially contaminated with a uniform soil concentration to a depth of 10 cm.

Under non isothermal field conditions, the chemical volatilization flux for the three compounds considered describes a characteristic daily sinusoidal oscillation with maximum values during midday and minimum values at night. This behavior is similar to that observed in Parmele's work. The daily volatilization maximum coincide with the hour of the day when the soil temperature near surface reach their maximum value. The presence of important temperature and capillary pressure gradients during these hours modify the gas phase concentration profile through the temperature and moisture

content dependence of the gas/solid sorption coefficient, as well as the temperature dependence of the Henry's law constant and the octanol/water partition coefficient. The combined effects of temperature and water moisture variations on the different equilibrium parameters provoke an increase in chemical gas concentration affecting both the diffusion flux and the volatilization flux at the top surface. These hours coincides also with the daily moment when the water dynamics near surface reaches its maximum value due to the high evaporative demand at surface. The effect of water transport on contaminant migration is more significant during these hours and contributes to the chemical transport near surface. This behavior strongly contrasts with results obtained when isothermal conditions are considered. Under isothermal soil conditions the chemical volatilization flux has a similar behavior to that observed in Jin's work [1994].

The evolution of the percentage of initial mass remaining in soils for the three compounds and the two soil scenarios is depicted in figure 4. Results considering isothermal (22°C) and non-isothermal soil conditions are shown. In the case of volatile compounds like ethanol and 1,3-dichlorobenzene their volatilization fluxes are much higher than that for lindane and therefore the mass remaining in soil after the 5 days simulation period is less than in the case of lindane.

Results for ethanol clearly show that wet soil conditions favors volatilization. These results make evident the importance of convective liquid fluxes in the volatilization process in the case of compounds like ethanol with a high tendency to partition into the liquid water phase. After 5 days simulation period, the differences in mass remaining between isothermal and non-isothermal conditions are more noticeable for soil dry conditions (4.3% in the case of dry soil vs. 0.7% in the case of wet soil). This result suggests that temperature effects on ethanol volatilization are more significant for those

soil conditions that favor mass transfer in gas phase. On the other hand, results for 1,3-dichlorobenzene clearly show that dry soil conditions favor volatilization (66% of the initial mass volatilized for dry soil conditions versus 58% for wet soil after a simulation period of 5 days). These results are coherent with the high tendency of 1,3-dichlorobenzene to partition into the gas phase. The volatilization process will be enhanced in soil conditions that favor gas phase transport.

Compared to ethanol and 1,3-dichlorobenzene, lindane shows a much lower tendency to volatilize from soils. In all cases the volatilized mass at the end of the simulation period represents less than the 5% of the initial mass present in soil. This result is consistent with the low volatilization flux found for this compound. The air/water partition coefficient for lindane is much lower than that of ethanol and 1,3-dichlorobenzene, while at the same time the sorption coefficient is much higher. This explains the relatively high tendency of lindane to persist in soil. Higher volatilization percentages obtained for wet soil conditions suggests the important role of water liquid fluxes in lindane migration and volatilization from soil. Results obtained for dry soil scenario indicate that differences in mass remaining values at the end of the simulation period can be as high as 50% between isothermal and non isothermal conditions. These results, similar to those found for ethanol, suggest that temperature effects on volatilization process are more important for slightly volatile compounds and for dry soil scenarios that favor gas over liquid transport.

3.4 Importance of the different transport mechanisms

In order to determine and assess the importance of the different mass transport mechanisms that contribute to the chemical volatilization and migration from the inner

soil to the soil surface, a contribution index, γ_{ij} , for every mechanism (i) and phase (j) is proposed. This contribution index can be defined as follows:

$$\gamma_{i,j} = \frac{\int_{z_{inf}}^0 \mathbf{J}_{i,j} dz}{\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \left[\int_{z_{inf}}^0 \mathbf{J}_{i,j} dz \right]} \quad (9)$$

where $\mathbf{J}_{ij}$ is the mass flux generated by mechanisms i in phase j and z_{inf} is the depth where the total chemical flux that contributes to volatilization flux is equal to 0. The mass transfer mechanisms considered are: diffusion, dispersion and convection in liquid and gas phase.

The temporal evolution of the contribution index for the most significant mass transport mechanisms in liquid and gas phase for ethanol, 1,3-dichlorobenzene and lindane are given in figure 5. The figure also presents the total contribution for each phase (obtained from the sum of the different contribution mechanisms in each phase). Ethanol results correspond to the dry soil scenario while for 1,3-dichlorobenzene and lindane, results presented are obtained from the wet soil scenario. These soil scenarios have been selected in order to provide for each compound a representative case where both the liquid and gas phases contribute to a different extent to the chemical transport. In all cases, simulation results presented were obtained for non-isothermal conditions.

Ethanol's results demonstrate that mass fluxes in liquid phase clearly dominates the transport process, being dispersion the main transport mechanism in liquid phase. The gas phase fluxes contribute also up to 10% to the total ethanol transport during the hottest hours of day. The dominant mass transport mechanisms in gas phase is diffusion. Both the liquid and, to a minor extent, the ethanol gas flux describe a daily oscillation cycle similar to the one observed for the volatilization flux in Parmele's work. These results implies that the daily maximum liquid and gas flux contribution to the ethanol

transport are found at different hours of the day. In the liquid phase, the daily highest flux value is located around midday and coincides with the moment of the day when the evaporative demand is greatest. This coincidence implies a strong coupling effect between water and chemical transport in the case of compounds like ethanol. These compounds tend to partition into the liquid water phase due to their high water solubility, low octanol/water coefficient and relatively low Henry's law constant. Later and coinciding with the hours of the day when the soil surface dries as a consequence of the high evaporative demand, the convective liquid water flux decreases due to the extreme low soil hydraulic conductivity values encountered near surface. It is interesting to note that when the liquid contribution decreases, the gas contribution increases due to the presence of important concentration gradients in gas phase. These concentration gradients can be explained in terms of the presence of (1) high temperature values and (2) important concentration gradient in liquid phase. These concentration gradients in liquid phase are consequence of the ethanol accumulation caused by the absence of convective liquid fluxes near surface. These two factors augment the chemical concentration in gas phase thus incrementing the diffusion and dispersion gas fluxes. A kind of relief mechanism is therefore observed between transport phases responsible of the chemical migration and volatilization.

Contrary to the assertions found for ethanol, results for 1,3-dichlorobenzene confirm the important contribution of the gas phase to the chemical volatilization process even for wet soil conditions (conditions that favor liquid water flows). These results are consistent with the 1,3-dichlorobenzene high tendency to partition into the air phase. The total gas phase contribution increases with time as long as the soil dries, with values ranging from 70% for the first day to 90% for the last day. The total gas contribution describes also a daily oscillation cycle similar to the one observed for ethanol with

maximum values centered around midday, when the soil temperature is maximum. The presence of high temperature values during the hours of the day when the sun incident radiation is higher, increases the gas concentration due to the rise of the Henry's law constant. It is instructive to observe the complementary behavior described by the diffusive and dispersive gas phase contribution index. Results corresponding to liquid phase show that dispersion is the main transport mechanism.

Results obtained for lindane are similar to those obtained for ethanol and show the important contribution of the liquid phase to the chemical volatilization process specially during the initial hours. Later and as the soil gradually dries, the gas phase contribution increases with daily maximum contribution that range from values near 10% the second day to values greater than 20% the last day. This results implies that the soil drying process favors and increments the gas flux contribution to the total chemical transport being dispersion the dominant transport mechanism in gas phase. Contrary to the previously findings obtained for ethanol and 1,3-dichlorobenzene, results obtained for lindane show the importance of dispersive and convective transport mechanism in liquid phase. The unexpected high contribution index for liquid convection can be explained in terms of lindane low liquid concentration values. The absence of important concentration gradients in liquid phase, except during the initial hours, reduces the influence of the diffusive and dispersive transport mechanisms compared to the convective flux. Similar to the results obtained for ethanol, for lindane the daily minimum liquid flux contribution coincides with the moment when the soil surface is at its lowest moisture content. This soil conditions favor the gas flux contribution.

3.5 Chemical sorption effects on volatilization process

Depending on the sorption process considered, (absorption, adsorption or both processes together) different values are obtained for the total mass volatilized at the end of the simulation period. In order to distinguish and asses the effect of simultaneously temperature and moisture content variation on the adsorption coefficient and its implications into the volatilization flux, the coefficient partition between the solid and liquid phase, H_{SL} , will be evaluated depending on the different sorption mechanisms considered. If we consider that adsorption and absorption processes are additive, the partition coefficient between the solid and liquid phase, H_{SL} , can be expressed as:

$$H_{SL} = \frac{C_S^I + C_S^O}{C_L} = K \rho_s a H_{GL} + k_{oc} f_{oc} \rho_s \quad (10)$$

where C_S^I and C_S^O are the inorganic and organic chemical concentration values in the solid phase and C_L is the chemical concentration in liquid phase respectively. K is the adsorption coefficient (m) and a is the soil specific surface area (m^2/g). k_{oc} is the octanol/water partition coefficient and f_{oc} is the organic content soil fraction. In our case a is equal to 8,18 (this value correspond to a sandy loam soil type). In equation 10 the first term accounts for the gas phase adsorption into the inorganic solid surface while the second term accounts for the absorption process between the organic solid part and the liquid phase.

Only results for 1,3-dichlorobenzene are presented. Figure 6 shows the evolution of the initial mass remaining in soils for this compound and for the wet soil scenario.

In the case of ethanol the differences founded depending on the type of sorption considered are low and less than a 3% of the total initial mass at the end of the simulation period. These results suggest that in the case of soluble compounds like

ethanol, compounds with a relatively low Henry's law value and a strong tendency to partition into the water phase, the effects of dynamic temperature and moisture conditions on the adsorption coefficient don't modify to a great extent the transport and volatilization process. Different results are obtained for 1,3-dichlorobenzene. In this case differences in the total volatilized mass at the end of the simulation period can be as high as high as 12% depending on the sorption process considered. This results show that in the case of compounds like 1,3-dichlorobenzene, compounds with a relatively high Henry's law constant, low water solubility and a strong tendency to partition into the gas phase, the effects of temperature and moisture content on the adsorption process can substantially alter the volatilization process.

These effects are expressed through the temperature and moisture content dependence of the partition coefficient H_{SL} . It would be therefore illustrative to show the evolution of the H_{SL} for 1,3-dichlorobenzene located at the soil surface. Figure 7 shows how H_{SL} describes a daily variation cycle with minimum values during the hottest hours of day when absorption is the only sorption process considered. This behavior is consistent with the exothermic value of the solution's enthalpy for this compound. The absorption process is therefore thermodynamically enhanced at low temperatures. A different pattern is observed when adsorption is included into the sorption process. Not only the value of H_{SL} is higher and increases progressively as the soil surface dries but also the daily cycle pattern changes. The figure shows how the extreme low moisture soil values usually encountered during midday increases the chemical competition for the adsorptive surface sites increasing therefore the adsorption coefficient. This inverse relationship between K and moisture has been demonstrated by different authors [Thibodeaux *et al.*, 1991; Goss and Schramm, 1991; Goss, 1992]. When adsorption and absorption are considered together, the low moisture content values observed during the

hottest hours of the day increases the chemical tendency to adsorb into the soil surface surpassing the inverse tendency exhibited by absorption. The net effect implies a noticeable reduction of the volatilization process at the end of the simulation period.

4.- Conclusions

A new simulation model for the transport of organic volatile compounds in the unsaturated zone under natural field condition has been developed. The model has been validated against experimental data concerning chemical transport. Results obtained for different soil scenarios have shown that the effect of water dynamics on chemical transport is higher for those compounds like ethanol with a strong tendency to partition into the water phase. The effect of daily temperature and moisture content variations on chemical transport and volatilization is more important for slightly volatile compounds and for dry soil scenarios that favor gas transport. The liquid and gas fluxes contribution to the compound volatilization can be all significant to varying degrees, during different hours of the day. For compounds like ethanol, with high solubility and relatively low Henry's law constant dispersion mechanism dominates the transport in the liquid phase, while for compounds with a higher tendency to volatilize like, 1,3-dichlorobenzene, diffusion and dispersion dominates the gas phase transport. In the case of compounds like lindane, with a high tendency to partition to the solid phase and thus to remain in soils, convection and dispersion plays an important role in liquid phase transport.

The model takes into account the adsorption process and its dependence with temperature and moisture content. The effect of daily temperature and moisture content variations on the adsorption coefficient can be important and can reduce the volatilization flux in the case of volatile compounds like 1,3-dichlorobenzene.

5.- References

- Bear, J. and Bachmat, Y., 1991. *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*. Kluwer academic publishers. Dordrecht.
- Bear, J., 1972. *Hydraulics of Groundwater*, pp 569, McGraw Hill, New York.
- Biggar, J.W. and Nielsen, D.R., 1976. Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. *Water Resour. Res.* 1, pp 78-84.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N., 1960. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons. New York.
- Bras, R.L., 1990. *Hydrology an introduction to hydrologic science*. Addison-Wesley publishing company. Massachusetts.
- Broadbridge, P. and White, I., 1988. Constant rate infiltration. A versatile nonlinear model, 1. Analytic solution. *Water Resour. Res.* 24, pp. 145-154.
- Brutsaert, W., 1975. A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level. *Water Resour. Res.* 4, pp. 543-550.
- Cahill, A.T. and Parlange, M.B., 1998 a. On water vapor transport in field soils. *Water Resour. Res.* 34, pp.731-739.
- Cahill, A.T. and Parlange, M.B., 1998 b. Review of heat and water movement in field soils. *Soil&Tillage Research.* 47, pp. 5-10.
- Cahill, A.T. and Parlange, M.B., 2000. Reply on the comment made by Dani Or and Jon Wraith. *Water Resour. Res.* 36, pp. 3107-3110.
- Campbell, G.S., 1994. *Soil physics with BASIC*. Elsevier Science B. V. Amsterdam.
- Cary, J.W., 1965. Water flux in moist soil: thermal versus suction gradient. *Soil Sci.*, 100. pp. 168-175.
- Cohen, Y. and Ryan P.A., 1989. Chemical transport in the top soil zone-the role of moisture and temperature gradients. *Journal of Hazardous Materials.* 22, pp. 283-304.
- Fuller, E.N., Schettler, P.D. and Giddings, J.C., 1966. A new method for predicting binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.*, 58, pp. 19-27.
- Gastó J.M. and Grifoll J., Simulation and analysis of water transport and evaporation under non-isothermal field conditions, in preparation to submit to *Water Resour. Res.*
- Grant, S.A. and Salehzadeh A., 1996. Calculation of temperature effects on wetting coefficients of porous solids and their capillary pressure functions. *Water Resour. Res.* 32, pp. 261-270.
- Gehlar, L.W., Mantoglou, A., Welty, C. and Rehfeldt, K.R., 1985. *A review of field-scale physical solute transport processes in saturated and unsaturated porous media*. Electric Power Research Institute EPRI EA-4190 Project 2485-5, 116p.
- Gierke, J.S., Hutzler, N.J. and Crittenden, J.C., 1990. Modeling the movement of volatile organic chemicals in columns of unsaturated soil. *Water Resour. Res.*, 26, pp.

1539-1547.

Goss, K.U. and K.W. Schramm, Determination of effective diffusion coefficients for gaseous and dissolved organic substances in soil materials using "stopped elution" method with HPLC and GC, *J. Soil Sci.*, 42, 47-58, 1991.

Goss, K.U., Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on quartz sand, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2287-2294, 1992.

Grifoll, J. and Cohen, Y., 1994. Chemical volatilization from the soil matrix: Transport through the air and water phases. *J. Hazard. Mater.* 37, pp. 445-457.

Grifoll, J. and Cohen, Y., 1996. Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration. *Journal of Contaminant Hydrology*. 23, pp. 185-211.

Grifoll, J. and Cohen, Y., 1999. A front-tracking numerical algorithm for liquid infiltration into nearly dry soils. *Water Resour. Res.*, 35, pp. 2579-2585.

Haga, D., Niibori, Y. and Chida, T., 1999. Hydrodynamic dispersion and mass transfer in unsaturated flow. *Water Resour. Res.* 35, pp. 1065-1077.

Hayduk, W., Minhas, B.S. and Lan, J., 1982. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. *Can. J. Chem. Eng.*, 60, pp. 295-299.

Jackson, R.D., 1973. Diurnal changes in soil water content during drying. En R. R. Bruce et al. (ed.) Field soil water regime. Special Pub. 5. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. pp. 37-55.

Jin, Y. and Jury, W.A., 1996, Characterizing the Dependence of Gas Diffusion Coefficient on Soil Properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, pp. 66-71.

Jury, W.A. and Letey, J. Jr., 1979. Water vapor movement in soil: reconciliation of theory and experiment. *Soil Sci. Soc. Amer. Jour.*, 43, pp. 823-827.

Kucklick, J.R., Himckley, D.A. and Bidleman, T.F., 1991. Determination of Henry's law constants for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature. *Mar. Chem.*, 34, pp. 197-209.

Leighton, D. and Calo, J., 1981. Distribution coefficients of chlorinated hydrocarbons in dilute air-water systems for groundwater contamination applications. *J. Chem. Eng. Data*, 26, pp 382.

Mackay, D., Shiu, W.Y. and Ma, K.C., 1992. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organics Chemicals, Vol I. Lewis. Chelsea. MI.

Millington, R.J. and Quirk, J.P., 1960. Transport in porous media. pp. 97-106. In F.A. Van Beren et al. (ed.), *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 7th, Vol. 1. Madison, WI.14-24, Elsevier, Amsterdam.

Milly, P.C., 1982. Moisture and heat transport in hysteretic, inhomogeneous porous media: a matric head-based formulation and a numerical model. *Water Resour. Res.* 18, pp. 489-498.

Montgomery, J.H., and Welkom, L.M., 1990. *Groundwater Chemicals Desk Reference*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.

Olson, R.L and Davis, A., 1990. Predicting the fate and transport of organic compounds in groundwater. *Hazard. Mater. Control.*, 3, pp. 40-64.

Patankar, S.V., 1980, *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, New York.

Philip, J.R. and deVries, D.A., 1957. Moisture movement in porous materials under temperature gradients. *Transactions American Geophysical Union*. 38, pp. 222-231.

Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. and Vetterling, W.T., 1989. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge.

Rose, C.W., 1967. Water transport in soil with a daily temperature wave. I Theory and experiment, II Analysis. *Australian Journal of soil research*, 4, pp. 31-57.

Sahimi, M., Heiba, A. Davis, H. and Scriven, L., 1986. Dispersion in flow through porous media, II. Two phase flow. *Chem. Eng. Sci.* 41, pp. 2123.

Sander R., 1999, Compilation of Henry's Law constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. Version 3. <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sanders/res/henry.html>

Scanlon, B.R. and Milly, P.C., 1994. Water and heat fluxes in desert soils: 2 numerical simulations. *Water Resour. Res.* 30, pp. 721-733.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M and Imboden D.M., 1993. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley&Sons. New York.

Sophocleous, M., 1979. Analysis of water and heat flow in unsaturated-saturated porous media. *Water Resour. Res.* 5, pp. 1195-1206.

Tyndall, J.A. and Kunkel, J.R., 1999. *Unsaturated zone hydrology for scientists and engineers*. Prentice-Hall, New Jersey.

Thibodeaux, L.J, Nadler, K.C., Valsaraj, K.T. and D.D. Reible, The effect of moisture on volatile organic chemical gas-to particle partitioning with atmospheric aerosols: Competitive adsorption theory predictions, *Atmos. Environ.*, Part A, 25, 1649-1656, 1991.

U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Atlanta, Georgia.

van Genuchten, M. Th., 1981. Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production, and first-order decay. *J. Hydrol.* 49, pp. 213-233.

Wescot, D.W. and Wierenga, P.J., 1974. Transfer of heat by conduction and vapor movement in a closed soil system. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38, pp. 9-14.

Yamanaka, T., Takeda, A. and Shimada, J., 1998. Evaporation beneath the soil surface: some observational evidence and numerical experiments. *Hydrological Processes*. 12, pp. 2193- 2203.

TABLES

Table 1. Temperature and moisture content dependence for the different partition coefficients, H_{ij} .

Partition coefficient H_{GL} ^a	$H_{GL} = H_{GL_ref} \left[\exp \left(\frac{\Delta_{sol} H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \right]^{-1}$
Partition coefficient H_{SL}	$K_{OC} = K_{OC_ref} \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_S^e}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$
Absorption ^b	$\Delta H_S^e \cong -RT \ln x_w + T \cdot \Delta S_S^e$
Adsorption ^c	$K = A \exp \left(\frac{B}{T} - C \cdot RH \right)^c$

^a Sander (1999) ($T_{ref}=298K$)

^b K_{OC} is the octanol/water partition coefficient, x_w is the aqueous solubility (mol/mol) and ΔS_S^e is the solution entropy for liquids (approx. -57 J/molK) at $T=298K$, Schwarzenbach et al. (1993)

^c K is the adsorptive vapor/solid surface parameter, RH is the relative air humidity and A , B and C are specific parameters for each compound.

Table 2. Temperature and relative humidity dependent parameters for the adsorption coefficient [Goss, 1992].

Coefficient	Ethanol	1,3-diclorbenzene
A ^a	$3.561 \cdot 10^{-10}$	$1.251 \cdot 10^{-9}$
B	5689	4571
C	0.0367	0.0313

Table 3. Hydraulic functions

	$\theta_l(\psi)$	$k_r(\psi)$
Brooks and Corey ^a	$\theta_l = \left(\frac{\psi_b}{\psi} \right)^\lambda \cdot (\varepsilon - \theta_{wr}) + \theta_{wr} \quad ; \quad \psi < \psi_b$ $\theta_l = \varepsilon \quad ; \quad \psi > \psi_b$	$k_r = \left(\frac{\psi_b}{\psi} \right)^\eta \quad ; \quad \psi < \psi_b$ $k_r = 1 \quad ; \quad \psi > \psi_b$
Haverkamp et al.	$\theta_l = \frac{\alpha(\theta_s - \theta_r)}{\alpha + \psi ^\beta} + \theta_r^b$	$k_r = a \psi ^b^c$

^a Where ψ is the matric potential. ψ can be related with P_l through, $\psi = \frac{P_l}{\rho \cdot g}$. ψ_b is the the bubbling pressure and $\eta=2+3 \cdot \lambda$, [Brooks and Corey, 1964].

^b [Haverkamp et al., 1977].

^c Supposed relationship.

Table 4. Hydrological parameters.

	Jackson	Baker
θ_{sat} (m ³ /m ³)	0.388	0.501
θ_{res} (m ³ /m ³)	$5 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$
K_s (m/s)	$1.98 \cdot 10^{-6}$	$9.167 \cdot 10^{-7}$
ψ_b (m)		-0.472
λ		0.328
α	3.953	
β	0.398	
a	$6.664 \cdot 10^{-3}$	
b	-2.09	

^a Calculated value with T=298K and RH=50%

Table 5. Physicochemical properties for EPTC and dieldrin.

	EPTC	Dieldrin
Molecular diffusion in air, D_g , (m ² /s)	$5.8 \cdot 10^{-6}$ ^a	$4.3 \cdot 10^{-6}$ ^b
Molecular diffusion in water, D_l , (m ² /s)	$5.5 \cdot 10^{-10}$ ^b	$5 \cdot 10^{-10}$ ^b
Aqueous solubility, (kg/m ³)	0.37 ^c	$1.4 \cdot 10^{-4}$ ^b
Partition coefficient Gas/Liq H_{GL}	$6.948 \cdot 10^{-4}$ ^d	$4.524 \cdot 10^{-4}$ ⁱ
Partition coefficient Sol/Liq H_{SL} ^j	41.42	258
Partition coefficient Organic Carbon /Water, K_{oc}	1563 ^e	9736 ^h
Solution enthalpy, $\Delta_{\text{sol}}H/R$ (K)	4464 ^f	5000 ⁿ

^a Using the correlation of *Fuller et al.* [1966]

^b Using the correlation of *Hayduck et al.* [1982]

^c *Freed et al.* [1967]

^d *Ericson* [1991]

^e *Kenaga et al.* [1980]

^f *Breiter et al.* [1998]

^g *Cohen and Ryan* [1989]

^h *Jury et al.* [1984c]

ⁱ *Mackay i Shiu.* [1981]

^j Where $H_{SL} = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot \rho_{\text{bulk}}$ ($\rho_{\text{bulk}} = 2.65 \text{ g/cm}^3$ and $f_{oc} = 0.01$)

^k *Grifoll i Cohen* [1994]

^l *Schwarz et al.* [1980]

^m *Karickhoff et al.* [1979]

ⁿ *Bissonette et al.* [1990]

Table 6. Physicochemical properties for ethanol, 1,3-dichlorobenzene and lindane.

	Ethanol	1,3-diclorobenzene	Lindane
Molecular diffusion in air, D_g , (m ² /s)	$1.02 \cdot 10^{-5}$ ^a	$6.9 \cdot 10^{-6}$ ^e	$5.8 \cdot 10^{-6}$ ^e
Molecular diffusion in water, D_l , (m ² /s)	$1.24 \cdot 10^{-9}$ ^b	$7.9 \cdot 10^{-10}$ ^f	$5.5 \cdot 10^{-10}$ ^f
Aqueous solubility, (kg/m ³)	1000	$123 \cdot 10^{-3}$ ^g	$7.3 \cdot 10^{-3}$ ⁱ
Partition coefficient Gas/Liq H_{GL}	$2.151 \cdot 10^{-4}$ ^c	0.146 ^h	$1.485 \cdot 10^{-4}$ ^m
Partition coefficient Sol/Liq H_{SL} ^j	1.06 ^{e-2}	7.314	102.3
Partition coefficient Organic Carbon /Water, K_{oc}	0.2 ^d	138 ⁱ	1930 ⁿ
Solution enthalpy, $\Delta_{\text{sol}}H/R$	6600 ^c	2400 ^k	5500 ^l

^a *Reid et al.* [1977]

^b *Landolt-Börnstein* [1969]

^c *Snider and Dawson* [1985]

^d *Karickhoff et al.* [1981]

^e Using the correlation of *Fuller et al.* [1966]

^f Using the correlation of *Hayduck et al.* [1982]

^g *Mackay et al.* [1982]

^h *Mackay i Shiu* [1981]

ⁱ *Lee et al.* [1989]

^j Where $H_{SL} = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot \rho_{\text{bulk}}$ ($\rho_{\text{bulk}} = 2.65 \text{ g/cm}^3$ and $f_{oc} = 0.02$)

^k *USEPA* [1982]

^l *Montgomery et al.* [1990]

^m *Kucklick et al.* [1991] a 298K

ⁿ U.S. Department of Health and Human Services

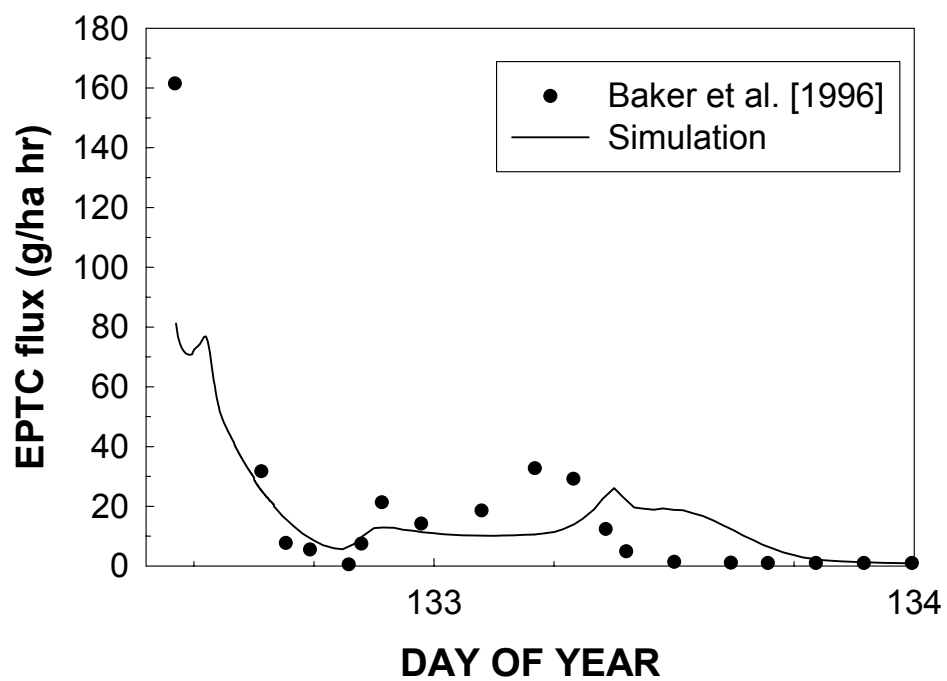


Figure 1

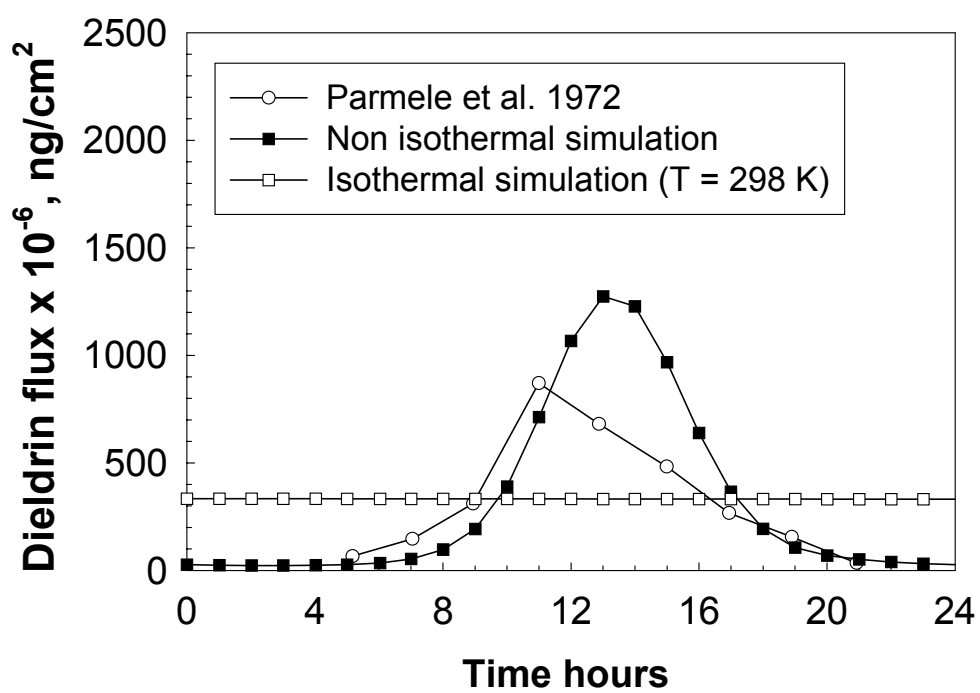


Figure 2

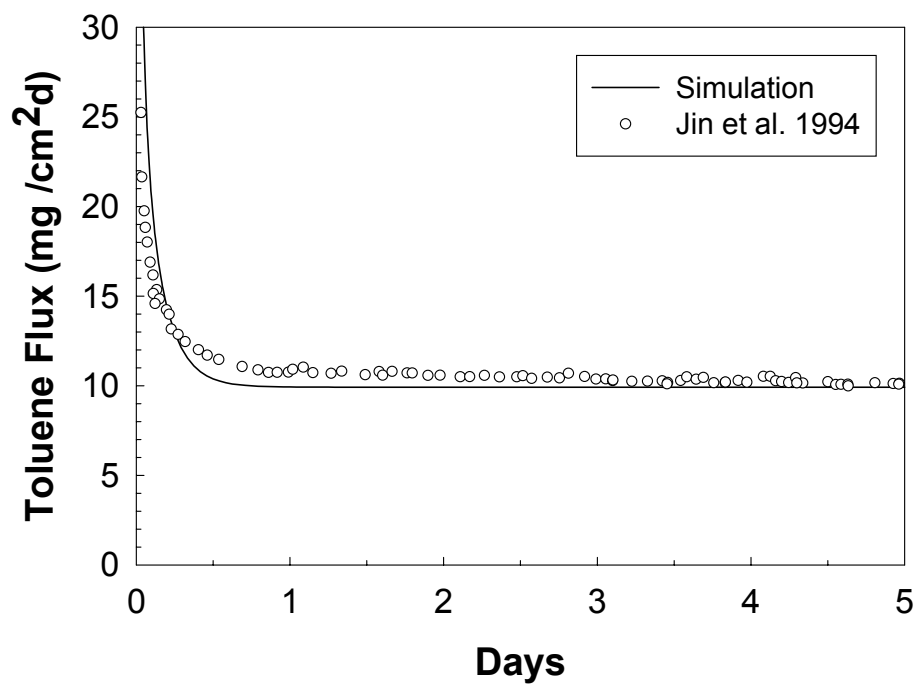


Figure 3

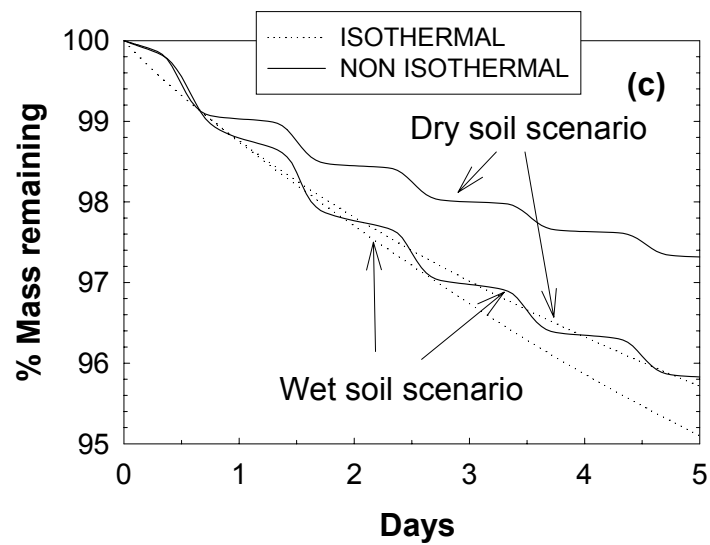
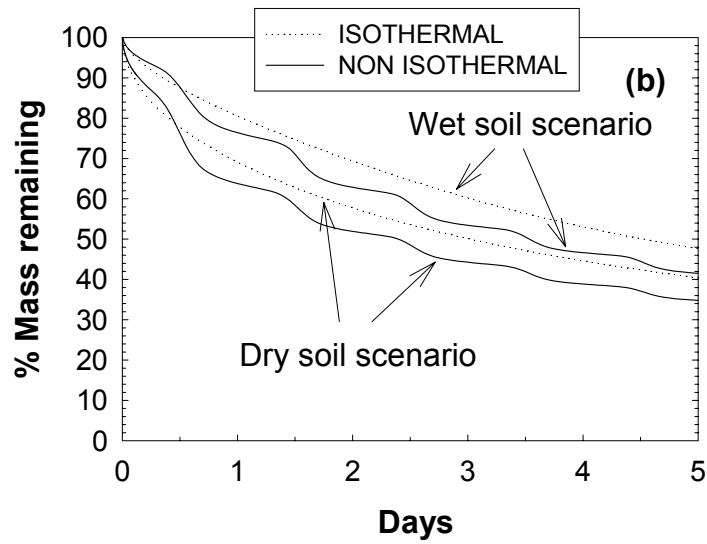
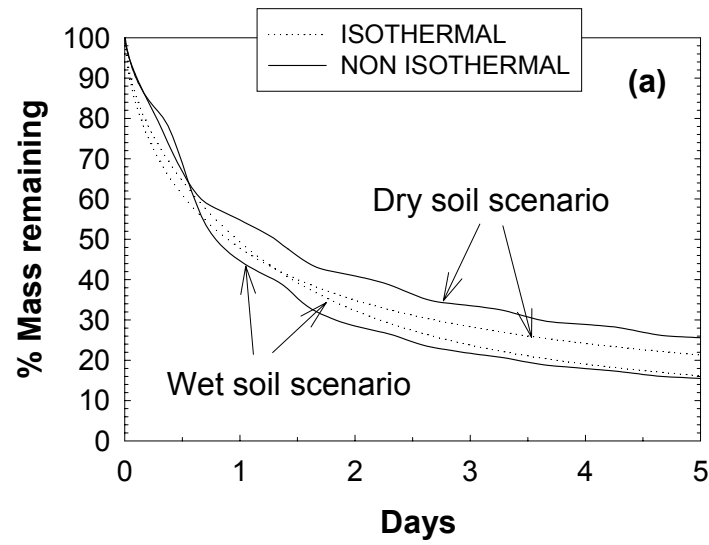


Figure 4

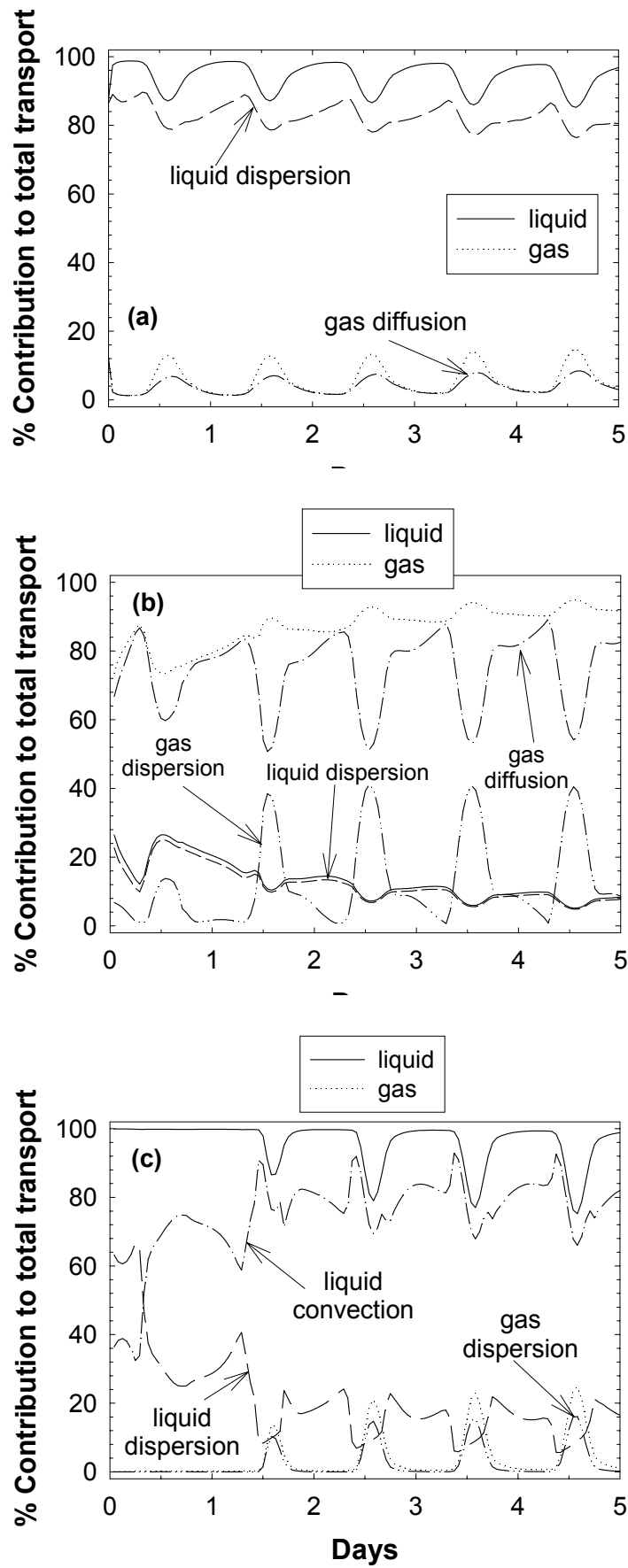


Figure 5

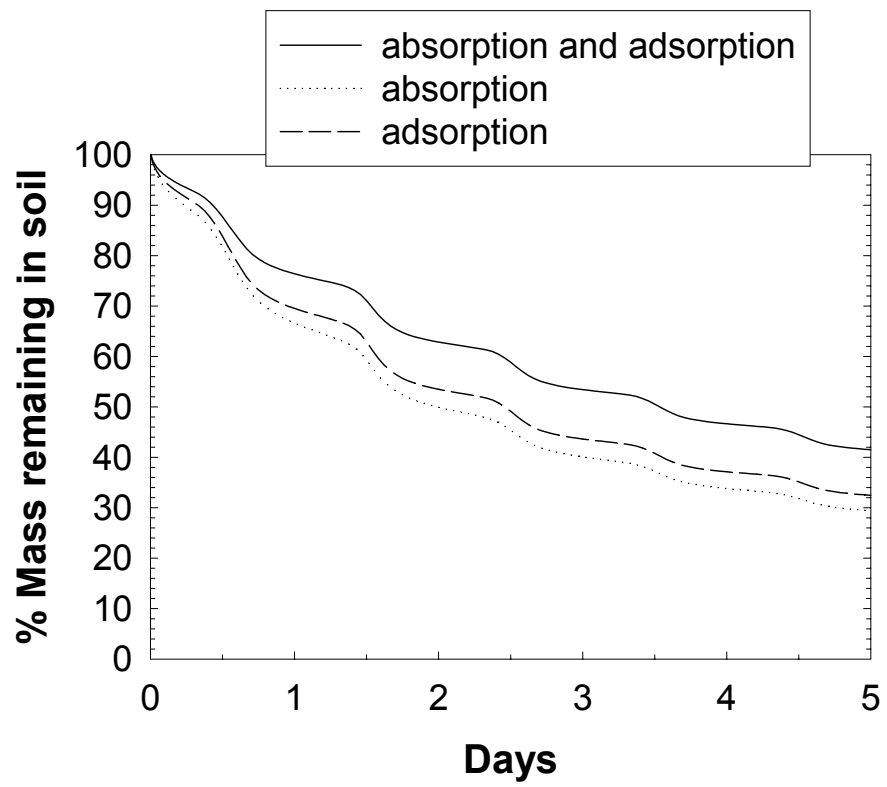


Figure 6

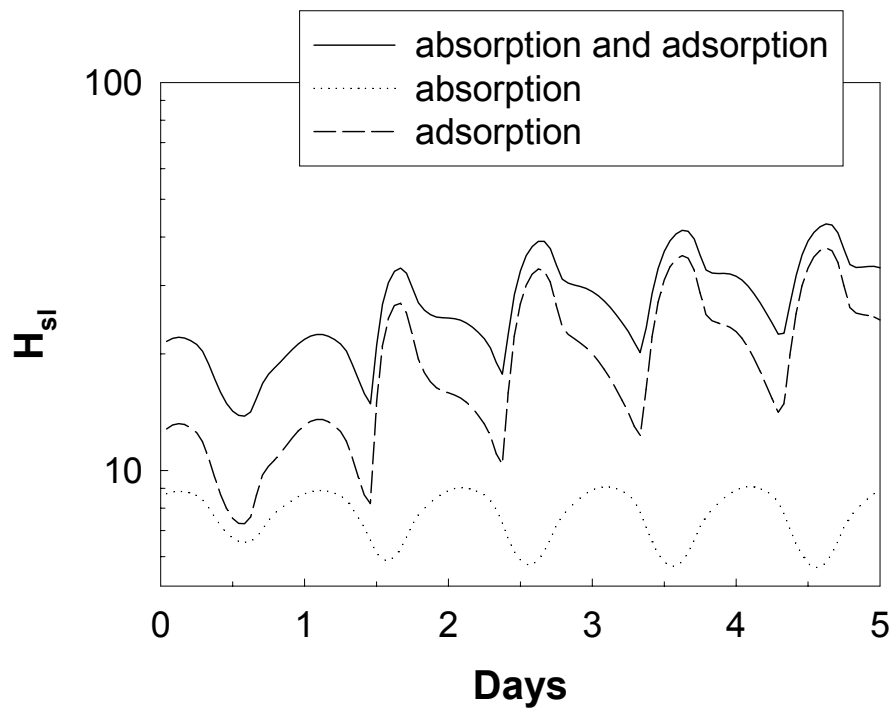


Figure 7



Departament d'Enginyeria Química
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química
UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

**MODELITZACIÓ I SIMULACIÓ NUMÈRICA DEL TRANSPORT
NO ISOTÈRMIC DE L'AIGUA I DE COMPOSTOS ORGÀNICS
VOLÀTILS EN LA ZONA NO SATURADA DEL SÒL**

Josep Maria Gastó Heras

TARRAGONA

2002