

SIMULACIÓ NUMÈRICA DE LA MIGRACIÓ DE CONTAMINANTS EN LA ZONA NO SATURADA DEL SÒL

J. Grifoll¹ i Y. Cohen²

RESUM

En aquest treball es descriu i s'aplica un model determinístic que dinàmicament acobla el moviment de l'aigua i la migració d'un contaminant en la zona no saturada del sòl. El transport d'aigua es modelitza amb l'equació de Richards i el transport del producte químic, amb l'equació d'advecció-dispersió. Els resultats de la simulació per a tres pesticides (atrazina, napropamida i prometryn) s'han comparat, amb bona concordança, amb dades experimentals de la bibliografia. Els experiments descrits consistien en l'aplicació del pesticida en la superfície del sòl, seguida d'irrigació amb aigua. Els principals trets de la distribució dels pesticides amb la fondària queden ben descrits amb la simulació numèrica, amb una discrepància màxima d'un 15 % de la massa total de napropamida en una secció de 10 cm propera a la superfície. Algunes petites discrepàncies entre els experiments i les simulacions són degudes

probablement a flux preferencial i no es poden explicar amb aquest model matemàtic.

PARAULES CLAU: zona no saturada, migració de contaminants, simulació numèrica, diferències finites, infiltració d'aigua, model matemàtic.

RESUMEN

En este trabajo se describe y se aplica un modelo determinístico que acopla dinámicamente el movimiento del agua y la migración de un contaminante en la zona no saturada del suelo. El transporte de agua se modeliza con la ecuación de Richards y el transporte del producto químico con la ecuación de advección-dispersión. Los resultados de la simulación para tres pesticidas (atrazina, napropamida y prometryn) se han comparado, con buena concordancia, con datos experimentales de la bibliografía. Los experimentos consistían en la aplicación del pesticida en la superficie del suelo, seguida de irrigación con agua. La simulación numérica describe correctamente las principales características de la distribución de los pesticidas con la profundidad, con una discre-

1. Dept. d'Enginyeria Química. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Tarragona. Universitat Rovira i Virgili. Carretera de Salou, s/n. 43006 Tarragona.

2. Department of Chemical Engineering and Center for Environmental Risk Reduction. University of California. California. Los Angeles.

pancia máxima de un 15 % en la masa total de napropamida en una secció de 10 cm cerca de la superfície. Algunas pequeñas discrepancias entre los experimentos y las simulaciones son debidas probablemente a flujo preferencial y no se pueden explicar con el presente modelo matemático.

PALABRAS CLAVE: zona no saturada, migración de contaminantes, simulación numérica, diferencias finitas, infiltración de agua, modelo matemático.

ABSTRACT

A one-dimensional deterministic dynamic model, coupling moisture movement and contaminant migration in the vadose zone, is described and applied. Water transport is modelled with the Richards equation and chemical transport with the advection-dispersion equation. The results of simulations of the migration of three pesticides (atrazine, napropamide and prometryn) were found to compare favourably with experimental data in the literature. Specifically, the experimental scenarios, which were compared to model simulations, consisted of the application of pesticide on the soil surface followed by water irrigation. The main characteristics of the pesticide concentration-depth profile are well described in the numerical simulation, with a maximum discrepancy of 15 % of the total mass of napropamide in a 10 cm long section near the surface. Some minor discrepancies between experiments and simulations were probably due to preferential flow and can not be explained with this mathematical model.

KEY WORDS: unsaturated zone, contaminant migration, numerical simulation, finite-differences, water infiltration, mathematical model.

1. INTRODUCCIÓ

La part superior de la zona no saturada del sòl és receptora d'un nombre elevat de productes químics. Com a exemple d'activitats o situacions en les quals es produeix aquesta recepció hom pot citar l'ús de pesticides i fertilitzants en agricultura, abocadors municipals o industrials (controlats o no), abocaments accidentals puntuals o perllongats en el temps, com els que ocasionen els tancs subterranis amb productes químics que tenen fuites, etc. L'home i altres receptors ecològics poden estar exposats a aquests productes per diferents vies, com poden ésser la inhalació a mesura que es volatilitzen del sòl, l'absorció dèrmica pel contacte amb el sòl, la ingestió de partícules de sòl o d'aigua contaminada procedent dels aquífers.

Com a conseqüència de la creixent importància de l'impacte que suposen aquests contaminants en l'ambient, s'han elaborat i es troben en la bibliografia diferents models matemàtics determinístics que permeten simular numèricament l'evolució d'un episodi de contaminació per soluts en la zona no saturada (Grifoll i Cohen, 1994; Grifoll i Cohen, 1995; Piver i Lindstrom, 1991; Nair *et al.*, 1990; Gierke *et al.*, 1990; Shoemaker *et al.*, 1990). Alguns d'aquests estudis mostren la importància del moviment de l'aigua en l'interior del sòl com a mecanisme del transport de

soluta, però només els treballs de Piver i Lindstrom (1991) i Grifoll i Cohen (1995) han considerat l'acoblament de la variació dinàmica del moviment de l'aigua en l'interior del sòl, provocat per la pluja i l'evapotranspiració.

L'objectiu d'aquest estudi és adaptar el model matemàtic desenvolupat per Grifoll i Cohen (1995) per a situacions de contaminants volàtils orgànics a situacions en què la volatilitat és pràcticament nul·la i validar el model modificat amb experiències de camp. La contrastació dels resultats permetrà avaluar les possibilitats de simulació del programa i preveure les seves limitacions en altres situacions.

2. EQUACIONS BÀSIQUES I RESOLUCIÓ NUMÈRICA

L'única fase fluida en la qual es considerarà que el producte químic pot transportar-se és la fase líquida, de manera que les equacions que es presentaran a continuació únicament són aplicables per a productes químics poc volàtils. El sistema complet d'equacions, on es considera també la fase gasosa com a possible via de transport, es pot trobar a Grifoll i Cohen (1995).

Considerant sols la dimensió vertical, l'equació de Richards (Bear, 1972) es pot escriure com:

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left[-K(z, \psi) \frac{\partial(\psi - z)}{\partial z} \right] \quad [1]$$

on θ_w és la fracció volumètrica d'aigua en el sòl, t és temps, z és profunditat

des de la superfície del sòl, K és la conductivitat hidràulica i ψ és la càrrega matricial. La variació de K i ψ amb la fracció volumètrica d'aigua s'ha considerat descrita per les relacions empíriques de van Genuchten (1980).

$$K = K_s(z) S_e^{0.5} \left[1 - (1 - S_e^{1/m})^m \right]^2 \quad [2]$$

i

$$S_e = \frac{\theta_w - \theta_{wr}}{\theta_{ws} - \theta_{wr}} = \left[\frac{1}{1 + (-\alpha\psi)^n} \right]^m \quad [3]$$

on $m = 1 - 1/n$, θ_{wr} i θ_{ws} són els continguts volumètrics d'aigua residual i de saturació, respectivament, S_e és la saturació efectiva i $K_s(z)$ és la conductivitat hidràulica a saturació, la qual s'ha considerat que pot variar amb la profunditat, z .

L'equació general que governa el transport i transformacions d'un producte químic en un medi porós en la fase líquida és:

$$\frac{\partial \theta_w C_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_w \left(\frac{D_w}{\tau_w} + D_{vw} \right) \frac{\partial C_w}{\partial z} \right] - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_w v_w C_w) + a_{sw} N_{sw} + R_w \theta_w \quad [4]$$

mentre que en la fase sòlida es redueix a:

$$\frac{\partial \theta_s C_s}{\partial t} = -a_{sw} N_{sw} + R_s \theta_s \quad [5]$$

on C_s és la concentració del producte químic en la fase i , v_w és la velocitat intersticial de l'aigua, N_{sw} és la densitat de flux massic de la fase sòlida (s) a l'a-

quosa (w) i a_{sw} és l'àrea interfacial entre les fases s i w per unitat de volum de la matriu del sòl. La difusió molecular i el coeficient de dispersió convectiva en la fase w es representen per D_w i D_{vw} , respectivament, i la tortuositat en la fase aigua ve donada per τ_w . Finalment, la velocitat de transformació química o bioquímica ve donada per R_w , on s'entén que hi ha degradació si $R_w < 0$.

En aquest model s'ha suposat que hi ha equilibri químic entre les fases sòlida i líquida i que aquest equilibri es pot descriure mitjançant un coeficient de distribució $H_{sw} = C_s/C_w$, el qual és directament proporcional a la fracció de carboni orgànic present en el sòl (Fetter, 1993), $H_{sw} = K_{oc} f_{oc} \rho_{bulk}$, on K_{oc} és el coeficient de partició respecte al carboni orgànic, f_{oc} és la fracció de carboni orgànic present en el sòl i ρ_{bulk} és la densitat de la matriu porosa. La tortuositat s'ha avaluat d'acord amb el model de Millington (1959) i la dispersió convectiva, D_{vw} s'ha considerat proporcional a la velocitat lineal, v_w , essent el coeficient de proporcionalitat la dispersivitat longitudinal, de la qual s'ha adoptat com a valor 7,8 cm, d'acord amb els resultats experimentals de Biggar i Nielsen (1976) i del mateix ordre de magnitud que han trobat altres autors per la zona no saturada del sòl (Wierenga i van Genuchten, 1989; Jaynes, 1991). Finalment, en aquest treball no s'ha considerat que existissin transformacions químiques o bioquímiques i en conseqüència tots els termes R_i són 0.

Les equacions de moviment per l'aigua i pel producte químic s'han resolt utilitzant la tècnica de diferències finites. L'equació (1) s'ha transformat utilit-

zant una transformació sinus hiperbòlic del potencial matricial, d'acord amb el suggeriment de Ross (1990). L'equació [1] transformada i la combinació de les equacions [4] i [5] s'han discretitzat utilitzant un esquema completament implícit amb diferències centrals per a les segones derivades i diferències descendents endarrere per a la primera derivada amb el temps (Fletcher, 1991). Malgrat que el programa admet variacions en el pas de malla espacial, en totes les simulacions efectuades en aquest treball s'ha utilitzat un pas constant que assegurés un nombre de Peclet de malla per l'equació [1] de 0,5 i un pas temporal variable que s'ajustava perquè el nombre de Courant no superés el valor 0,5, d'acord amb les recomanacions de El-Kadi i Ling (1993). Els programes de simulació s'han contrastat amb bons resultats amb solucions analítiques de problemes de transport en medi porós amb excel·lent concordança, tal com exposen Grifoll i Cohen (1995).

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Cal que els programes de simulació de transport de contaminants en el medi es validin amb mesures experimentals en el camp, les quals permetin contrastar els resultats de la simulació i avaluar així la confiança que mereixen el model conceptual i matemàtic en què es basen. Malauradament, els treballs experimentals que es troben en la bibliografia no acostumen a proporcionar totes les mesures independents dels paràmetres i coeficients que han de permetre aquesta contrastació. Un treball singular en aquest aspecte és el

TAULA I. *Propietats físiques del sòl arenofranc (dades de Ghotradi i Jury, 1992)*

Fondària (cm)	Textura		% carboni orgànic	Densitat del sòl (g cm ⁻¹)
	% arena	% argila		
0-10	—	—	0,70	1,40
12-20	64,5	6,9	0,50	1,32
46-54	75,4	3,5	0,25	1,33
96-104	94,6	0,8	0,16	1,79

que presentaren Ghotradi i Jury (1992). Aquests autors van efectuar unes experiències d'infiltració de pesticides en un camp experimental a Etiwanda, San Bernardino County, California, EUA, del qual es disposa d'una descripció del sòl i de les seves propietats hidrogeològiques, basada en treballs anteriors.

Les experiències es van efectuar en un total de 64 parcel·les d'1,5 × 1,5 m² i consistien a infiltrar tres pesticides (atrazina, napropamida i prometryn) junt amb un traçador (clorur de calci); després irrigaven la parcel·la fins a una aplicació total de 12 cm d'aigua i cobrien la superfície per evitar pertorbacions i evaporacions. Al cap d'una setmana van treure diverses mostres de

TAULA II. *Variació de la conductivitat hidràulica a saturació amb la profunditat (adaptat d'Ernst, 1986)*

Fondària (cm)	K _s (m s ⁻¹)
0	1,55 × 10 ⁻⁵
20	2,18 × 10 ⁻⁵
40	1,42 × 10 ⁻⁵
60	1,31 × 10 ⁻⁵
80	2,01 × 10 ⁻⁵
100	1,86 × 10 ⁻⁵
120	2,01 × 10 ⁻⁵
150	2,01 × 10 ⁻⁵

cada parcel·la fins a una profunditat total de 1,5 m. Aquestes mostres varen ésser químicament analitzades en porcions de 10 cm de llargada i d'aquesta manera s'obtingué una descripció detallada del perfil de concentracions del pesticida en el subsòl.

Cal remarcar que el terra francoarenós sobre el qual es van portar a terme els experiments presentava heterogeneïtats amb la fondària. La taula I mostra les propietats físiques que proporcionen Ghotradi i Jury (1992) i la taula II presenta la conductivitat hidràulica a saturació, que es troba a Ernst (1986). Ambdues taules proporcionen els valors mitjans de cada propietat, d'acord amb les mesures efectuades a cada profunditat. La porositat era aproximadament uniforme amb un valor de 0,48. El programa de simulació requereix els valors dels paràmetres al llarg de tot el sistema simulat i, amb aquesta finalitat, els valors intermedis entre dos punts tabulats s'han obtingut suposant una variació lineal del paràmetre amb la fondària. Les propietats físiques dels tres pesticides es troben en la taula III, tal com els proporcionen Ghotradi i Jury (1992). L'elevat període de semidescomposició dels tres pesticides tractats justifica que no s'hagi considerat el ter-

TAULA III. *Propietats físiques i químiques dels tres pesticides (dades de Ghotradi i Jury, 1992)*

Pesticida	K _{OC} (cm ³ g ⁻¹)	Constant de Henry	Període de semireacció (dies)
Atrazina	160	2,5 × 10 ⁻⁷	71
Napropamida	300	7,9 × 10 ⁻⁷	70
Prometryn	610	5,6 × 10 ⁻⁷	60

me de degradació en les equacions de transport.

Per tal d'avaluar la potencialitat de la fase gasosa com a via de transport del contaminant, s'ha aplicat l'anàlisi proposada per Grifoll i Cohen (1994) i s'ha avaluat l'índex de volatilització α_a , el qual estima la fracció del transport total del producte químic que ocorre a través de la fase gasosa. Pels tres pesticides estudiats, s'obté que la fase gasosa transporta menys d'un 1 % del pesticida en les zones on la saturació efectiva, S_e , és superior a 0,6, circumstància que es compleix en pràcticament tota la zona en la qual es va produir la migració dels pesticides durant la setmana en què es va desenvolupar l'experimentació. D'aquesta anàlisi es dedueix que queda justificat negligir la fase gasosa com a via de transport en les simulacions efectuades.

Malgrat l'abundant informació sobre aquestes experiències de camp, la bibliografia no proporciona els paràmetres m , α i θ_{wr} de les equacions [2] i [3]. Davant la manca de mesures *in situ*, aquests paràmetres s'han estimat a partir de les correlacions proposades per Rawls i Brakensiek (1985) a partir de les dades de textura i de porositat. Com que la textura varia amb la profunditat, aquests paràmetres també ho haurien de fer. Malgrat això, s'han escollit els valors constants de la taula IV, ja que les petites variacions que aquests paràmetres mostraven amb la profunditat són inferiors a la precisió que s'obté amb aquestes correlacions (Ragab i Cooper, 1993).

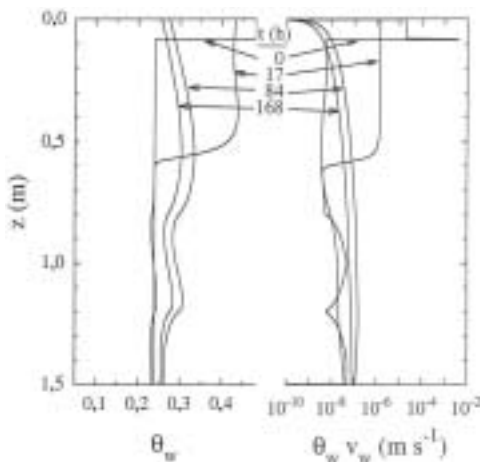
La figura 1 mostra diferents perfils

TAULA IV. Paràmetres per a les equacions [2] i [3] que relacionen K i θ_w amb ψ

m	0,30
α (m^{-1})	9,40
θ_{wr}	0,05

de fracció volumètrica d'aigua amb la fondària corresponents a l'inici de l'experiència; a les 17.00 hores, moment en què finalitza el reg per aspersió que proporciona els 12 cm d'aigua infiltrada; al temps intermedi de 84 hores i, finalment, al final de l'experiència de 168 hores. Aquests perfils presenten màxims i mínims amb la fondària a causa de l'heterogeneïtat que presenta el sòl. Així hi ha un mínim de contingut d'aigua prop d'1 m, a causa del màxim de conductivitat hidràulica que presenta el sòl a aquesta fondària. La condició inicial de contingut d'aigua és de satu-

FIGURA 1. Resultats de la simulació numèrica per a la variació amb la profunditat de la fracció volumètrica d'aigua i de velocitat de Darcy en diferents moments



ració en els primers 8,33 cm, que corresponen a la quantitat de dissolució de pesticida que s'infiltra just abans d'iniciar l'experiència i de $\theta_w = 0,24$ (50 % de saturació) fins a 1,5 m, tal com descriuen Ghotradi i Jury (1992). En la mateixa figura es mostren els perfils de la velocitat de Darcy ($v_w \theta_w$). En el moment inicial s'observa un màxim de velocitat a la profunditat de 8,33 cm, el qual correspon a l'elevat gradient de contingut d'aigua que s'ha imposat com a condició inicial en aquesta zona. També cal destacar el màxim a 1 m, que és conseqüència del màxim de

FIGURA 2. Comparació del percentatge d'atrazina trobat experimentalment i mitjançant la simulació numèrica a les diferents fondàries després d'una setmana d'haver iniciat l'experiment

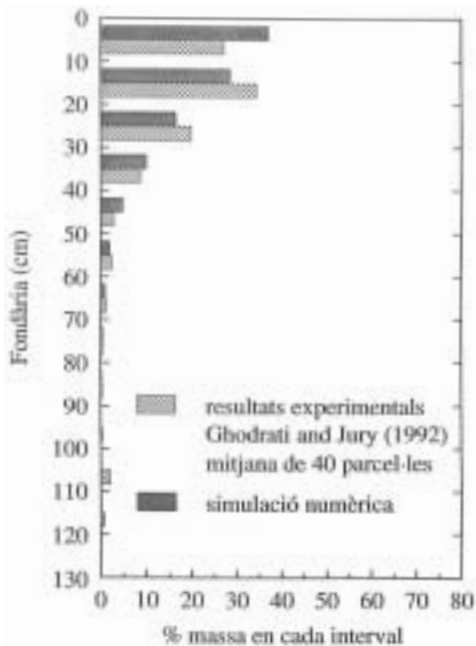
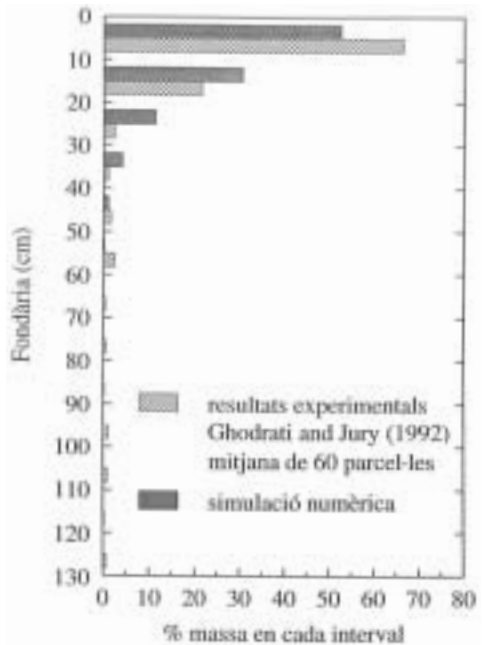


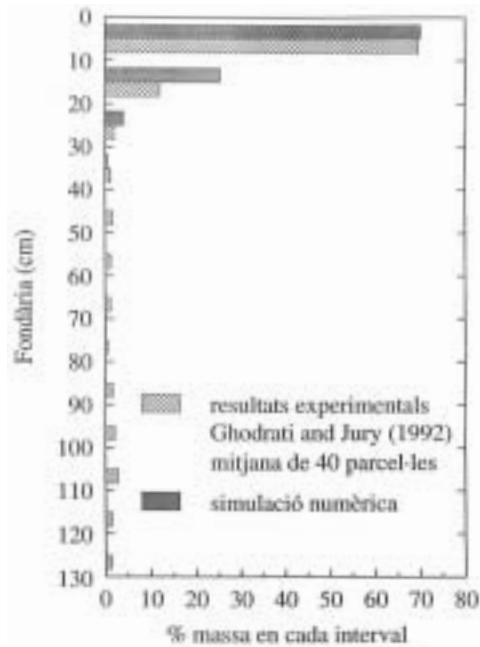
FIGURA 3. Comparació del percentatge de napropamida trobat experimentalment i mitjançant la simulació numèrica a les diferents fondàries després d'una setmana d'haver iniciat l'experiment



conductivitat hidràulica que hi ha en aquesta zona.

Les figures 2, 3 i 4 mostren la variació amb la fondària de la massa que s'ha recuperat en els intervals de 10 cm per cadascun dels pesticides experimentats. Les dades experimentals que es mostren són els valors mitjans en quaranta parcel·les en el cas de l'atrazina i el prometryn i seixanta parcel·les en el cas de la napropamida. Cal remarcar que, segons mostra el treball de Ghotradi i Jury (1992), les variacions entre els perfils experimentals de les diferents parcel·les són importants i en

FIGURA 4. Comparació del percentatge de prometryn trobat experimentalment i mitjançant la simulació numèrica a les diferents fondàries després d'una setmana d'haver iniciat l'experiment



qualsevol cas superiors a les diferències que hi ha entre els resultats de la simulació numèrica i aquests valors experimentals mitjans.

La comparació dels resultats per l'atrazina que mostra la figura 2, indica que la simulació numèrica prediu un 9,8 % més de pesticida en els primers 10 cm que la mitjana dels resultats experimentals. Aquesta diferència queda en bona part compensada en els intervals 10-20 i 20-30 cm, en els quals la simulació prediu una massa un 5,8 % i un 3,4 % inferiors, respectivament. Per sota dels 30 cm i fins als 90 cm, la concor-

dança és apreciable, mentre que, per sota d'aquesta fondària, la simulació no prediu que s'hagi de trobar atrazina i els resultats experimentals mostren un lleu màxim en l'interval entre 1 i 1,1 m. Com que aquest tipus de resultat es comú als altres pesticides, es comentarà conjuntament més endavant.

La figura 3 mostra el mateix tipus de resultats, però en aquest cas per a la napropamida. Aquest pesticida té un coeficient de partició K_{oc} , el doble que l'atrazina, tal com mostra la taula III. Això suposa que l'adsorció en la part orgànica del sòl és el doble que la que correspon a l'atrazina. Aquest fet queda palès en la major massa que s'ha trobat prop de la superfície. En els primers 10 cm la simulació numèrica prediu que s'ha de trobar el 52,6 % del total de napropamida, mentre que la mitjana de la massa trobada en les seixanta parcel·les és de 66,5 %. Per aquesta diferència en percentatges, entre els 10 i els 30 cm, la predicció és al voltant d'un 10 % inferior al valor experimental i del 3 % en la zona 30-40 cm. Per sota d'aquesta profunditat, els resultats experimentals mostren un màxim relatiu en les zones 50-60 cm i 90-110 cm, que no són pre-dibles amb el model presentat en aquest treball.

Finalment, la figura 4 mostra els perfils de massa obtinguts per al prometryn. Aquest pesticida té aproximadament el doble de K_{oc} que la propramida i quatre cops més que l'atrazina. Aquesta elevada tendència a ésser adsorbit sobre la matèria orgànica comporta que la major part del prometryn es troba en la zona 0-10 cm. En aquesta zona el programa de simulació

prediu que s'ha de trobar el 70 % del pesticida original i la mitjana dels resultats experimentals en les quaranta parcel·les és de 69,6 %. Aquesta bona concordança no es conserva a profunditats més elevades i així, en la zona 10-20 cm, la simulació estima en un 25,4 % la massa que s'hi ha de trobar, mentre que la mitjana dels resultats experimentals indiquen un valor de 12 %. A partir d'aquest punt la massa predita per a les simulacions decau molt ràpidament, mentre que els resultats experimentals indiquen que en la zona 30-130 cm hi ha en cada interval de 10 cm una massa de pesticida pràcticament constant que es mou entre 0,6 i 2 %, amb un lleuger màxim d'un 2,6% en la zona 100-110 cm. Aquesta distribució de prometryn no és explicable en relació als altres pesticides, ja que aquest presenta una tendència a ésser adsorbit molt més elevada i malgrat això mostra una cua de concentracions per sota dels 60 cm superior als altres pesticides.

Pels tres pesticides hi ha un màxim de concentracions que es presenta de manera regular en la zona 90-110 cm. En aquesta zona hi ha un increment sobtat de la conductivitat hidràulica, perquè el terra resulta més arenós. Amb la informació disponible no és possible discernir si aquest augment de concentracions correspon a una tendència a l'adsorció sobre la superfície dels grànuls de sorra independent de la matèria orgànica (la qual ha anat decreixent progressivament des de la superfície) o al fet que, en augmentar la conductivitat hidràulica, hi ha una fracció de l'aigua que es mobilitza molt ràpidament a costa d'una part immòbil, d'acord amb el model de moviment de l'aigua en el

subsòl de van Genuchten i Wierenga (1976).

4. CONCLUSIONS

S'ha presentat un model conceptual i matemàtic que acobla dinàmicament el transport de l'aigua en l'interior del sòl i el transport d'un producte químic soluble en aigua, tenint en compte els mecanismes de convecció, difusió, dispersió i absorció en la fase sòlida. Aquest tipus de models permeten simular numèricament l'evolució d'un producte químic en l'interior del sòl i obtenir, d'aquesta manera, una gran quantitat d'informació que seria molt costós obtenir experimentalment.

S'ha trobat en la bibliografia un estudi experimental de moviment de pesticides en el sòl que proporciona la informació hidrogeològica i de propietats del sòl i dels soluts, necessària per a dur a terme la simulació a partir de paràmetres mesurats independentment. La contrastació de les mesures experimentals i dels resultats de la simulació numèrica permeten avaluar la capacitat de simulació del model i, així mateix, les seves limitacions. El programa ha permès predir en els tres casos estudiats les característiques dels perfils experimentals de concentració mitjana de pesticides, mostrant en el pitjor dels casos una discrepància d'un 15 % en la massa de solut que es troba en un interval de 10 cm. Per altra banda el programa no permet la predicció de trets secundaris tals com petits nivells de concentració que persisteixen amb la fondària, probablement com a conseqüència de fenòmens

de flux preferencial que el programa no té en compte i que necessitarien un esforç considerable de caracterització experimental per tal d'ésser incorporats en els models matemàtics.

AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat efectuat dins del projecte de recerca PB92-0742 subvencionat per la DGICYT.

BIBLIOGRAFIA

- BEAR, J. (1972) «Dynamics of Fluids in Porous Media». Nova York: Elsevier. 764 p.
- BIGGAR, J. W.; NIELSEN, D. R. (1976). «Spatial Variability of the Leaching Characteristics of a Field Soil». *Water Resour. Res.*, 12, p. 78-84.
- EL-KADI, A. I.; LING, G. (1993). «The Courant and Peclet Number Criteria for the Numerical Solution of the Richards Equation». *Water Resour. Res.*, 29, p. 3.485-3.494.
- ERNST, F. F. (1986). «Managing Saline Waste Water for Crop Production and Minimum Leaching». *Pb. D. Dissertation*. University of California, Riverside, CA. 286 p.
- FETTER, C. W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. Nova York: Macmillan. 458 p.
- FLETCHER, C. A. J. (1991). *Computational Techniques for Fluid Dynamics*. 1. Berlín: Springer-Verlag. 401 p.
- GENUCHTEN, M. TH. VAN; WIERENGA, P. J. (1976). «Mass transfer studies in sorbing porous media, I, Analytical solutions». *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, p. 473-480.
- GHOTRADI, M.; JURY, W. A. (1992). «A Field Study of the Effects of Soil Structure and Irrigation Method on Preferential Flow of Pesticides in Unsaturated Soil». *J. Contaminant Hydrology*, 11, p. 101-125.
- GIERKE, J. S.; HUTZLER, N. J.; CRITTENDEN, J. C. (1990). «Modeling the Movement of Volatile Organic Chemicals in Columns of Unsaturated Soil». *Water. Res. Research*, 26, p. 1.529-1.547.
- GRIFOLL, J.; COHEN, Y. (1994). «Chemical Volatilization from the Soil Matrix: Transport Through the Air and Water Phases». *J. Hazardous Materials*, 37, p. 445-457.
- (1995). «Contaminant Migration in the Unsaturated Soil Zone: The Effect of Rainfall and Evapotranspiration». *J. Contaminant Hydrology*.
- JAYNES, D. B. (1991). «Field Study of Bromacil Transport under Continuous-Flood Irrigation». *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, p. 658-664.
- MILLINGTON, R. J. (1959). «Gas Diffusion in Porous Media». *Science*, 130, p. 100-102.
- NAIR, S.; LONGWELL, D.; SEIGNEUR, C. (1990). «Simulation of Chemical Transport in Unsaturated Soil». *J. Environ. Engn.*, 116, p. 214-235.
- PIVER, W. T.; LINDSTROM, F. T. (1991). «Numerical Methods for Describing Chemical Transport in the Unsaturated Zone of the Subsurface». *J. Contaminant Hydrology*, 8, p. 243-262.
- RAGAB, R.; COOPER, J. D. (1993). «Variability of Unsaturated Zone Water Transport Parameters: Implications for Hydrological Modelling. 2. Predicted vs. in situ Measurements and Evaluation of Methods». *J. Hydrol.*, 148, p. 133-147.

- RAWLS, W. J.; BRAKENSIEK, D. L. (1985). «Prediction of Soil Water Properties for Hydrologic Modeling». *Proc. Symposium of Committee on Watershed Management, Irrigation and Drainage*. Denver: Div. ASCE Convention.
- ROSS, P. J. (1990). «Efficient Numerical Methods for Infiltration Using Richards' Equation». *Water Resour. Res.*, 26, p. 279-290.
- SHOEMAKER, A. C.; CULVER, T. B.; LION, L. W.; PETERSON, M. G. (1990). «Analytical Models of the Impact of Two-Phase Sorption on Subsurface Transport of Volatile Chemicals». *Water Res. Research*, 26, p. 745-758.
- WIERENGA, P. J.; GENUCHTEN, M. TH. VAN (1989). «Solute Transport Through Small and Large Unsaturated Soil Columns». *Groundwater*, 27, p. 35-42.