

Sobre la no identificabilidad de los momentos estadísticos del tiempo de llegada de un soluto en un medio heterogéneo

X. Sánchez-Vila y J. Carrera

Departament d'Enginyeria del Terreny, Cartogràfica i Geofísica, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona
E-mails: xavier.sanchez-vila@upc.es - jesus.carrera@upc.e

RESUMEN

El análisis de las curvas de llegada procedentes de ensayos de trazadores es una de las metodologías habituales para la obtención de parámetros hidráulicos. En cualquier interpretación de un ensayo, los parámetros estimados dependerán del modelo conceptual adoptado. Intuitivamente, la inclusión conceptual de diferentes modelos debería dar lugar a curvas con una apariencia muy distinta, lo que a su vez supondría unos momentos estadísticos de la curva de llegada muy distintos. Por el contrario, en este artículo se muestra que la utilización de algunos modelos conceptuales habituales y en apariencia muy distintos dan lugar a momentos estadísticos virtualmente idénticos en cuanto a su variación con respecto a la distancia o el tiempo recorrido por el soluto. Los modelos presentados corresponden a: (1) la ecuación de advección dispersión clásica (ADE) con un término macrodispersivo de tipo Fickiano; (2) un medio homogéneo con un término de transferencia de masa entre la fase móvil y la matriz rocosa (fase inmóvil) dentro de la cual el soluto presenta transporte difusivo; y (3) el transporte de un soluto que experimenta reacciones de adsorción con cinética de equilibrio. En los tres modelos estudiados los primeros tres momentos de la curva de llegada son lineales con la distancia, mientras que el término dominante del momento de cuarto orden es cuadrático. Este similar comportamiento permite encontrar para cada modelo conceptual un conjunto de parámetros de modo que reproduzcan de manera similar una curva de llegada concreta. Esto supone un problema importante de identificabilidad de parámetros cuando se usan datos procedentes de una única curva de llegada, puesto que por la apariencia de la curva no será posible deducir cuáles han sido los procesos dominantes o, por lo menos, descartar alguno de los procesos posibles. En cualquier ejemplo real será necesario recurrir a información externa para identificar los procesos relevantes que han dado forma a la curva de llegada.

Palabras clave: cinética química, difusión en la matriz, heterogeneidad, identificabilidad de procesos, macrodispersión, momentos estadísticos, tiempo de recorrido, transporte de solutos

On the non-identifiability of the statistical moments of the solute travel time in a heterogeneous media

ABSTRACT

Breakthrough curve (BTC) analysis is a most common methodology to obtain hydraulic parameters from tracer tests. In any particular interpretation of a given test the actual parameters would depend on the conceptual model adopted. Intuitively different conceptual models would lead to differences in the shape of the modeled BTC's. Contrarily, we show that the moments of breakthrough curves for very different conceptual models common in the literature display a virtually identical behavior with respect to travel distance (or mean solute travel time). The models analyzed in this paper correspond to: (1) the classical advection-dispersion equation with a Fickian macrodispersive term; a homogeneous media with a mass transfer term between the mobile and rock matrix (immobile) phases where in this second phase transport is purely diffusive; and (3) transport of a solute which undergoes non-instantaneous linear equilibrium chemical reactions. In all three models the first three moments of the BTC are linear with the distance traveled by the solute, while the leading term of the fourth order moment is quadratic with distance. This similar behavior allows finding for each conceptual model a set of parameters that might reproduce with the same accuracy a given BTC. This might cause a parameter identifiability problem when data coming from a single BTC is used in the analysis, as it would not be possible to discriminate the relevant processes just from the shape of the curve.

Key words: heterogeneity, kinetics, macrodispersion, matrix diffusion, process identifiability, solute transport, statistical moments, travel time

Introducción

La hidrología subterránea ha ido progresando en los

últimos años desde planteamientos de cantidad (prospección, suministro...) hacia los de calidad (químico natural de las aguas, contaminación, hidro-

geología ambiental,...). En los últimos años, además, ha habido un reconocimiento del papel que desempeña la heterogeneidad natural en los problemas asociados al transporte de solutos. El análisis teórico clásico en medios heterogéneos se ha enmarcado en un punto de vista geoestadístico, donde las variables independientes y dependientes se consideran Variables Regionalizadas (Matheron, 1971). Esto ha dado lugar a un amplio campo de investigación sobre el comportamiento de variables como niveles piezométricos, caudales y concentraciones de solutos, que recibe el nombre de hidrogeología estocástica y que ha dado lugar a un gran número de artículos y libros, entre los cuales destacamos dos de los más recientes, escritos por Zhang (2002) y Rubin (2003).

Uno de los aspectos más relevantes de la heterogeneidad es su efecto sobre la dispersión de solutos. De hecho, la contribución científica más relevante de la hidrogeología estocástica es probablemente la derivación de la ecuación que controla el transporte de solutos a grandes distancias a partir de la correspondiente a escala local, introduciendo el concepto de macrodispersión (Gelhar y Axness, 1983), ahora ya adoptado en los estudios hidrogeológicos de corte más clásico. Esta ecuación válida a largas distancias tiene la forma clásica de una ecuación de advección dispersión, con un término (macro)dispersivo de tipo Fickiano:

$$\phi \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \langle q \rangle \cdot \nabla \langle C \rangle - \nabla \cdot (A \langle q \rangle \nabla \langle C \rangle) = 0 \quad (1)$$

donde $\langle C \rangle$ es el valor esperado de la concentración de un soluto conservativo, ϕ es la porosidad total, $\langle q \rangle$ es el valor esperado de la velocidad de Darcy y A el tensor de macrodispersividad, que incorpora los procesos de difusión molecular y de dispersión hidrodinámica, este último debido a la heterogeneidad en la velocidad del soluto a distintas escalas.

Como ya se ha comentado, esta ecuación de macrodispersión (AMDE) se dedujo para distancias de recorrido muy largas (es una solución asintótica). Para distancias muy cortas (distancia recorrida $\rightarrow 0$), la solución es similar matemáticamente, pero sin incorporar el término de dispersión hidrodinámica. Por tanto uno de los problemas es esta transición en el efecto de la dispersión con la distancia recorrida, de modo una ecuación con un valor constante de dispersión no puede nunca ser válida para todas las distancias. Diversos autores han estudiado este problema. Los estudios iniciales intentaban encontrar una expresión de tipo Fickiano donde las componentes del tensor A , a_{ij} , variasen con el tiempo de recorrido.

Como resultados principales se observaba que la macrodispersividad longitudinal, a_{11} , crecía linealmente con la distancia recorrida hasta estabilizarse a un valor asintótico (Dagan, 1984, 87; Neuman *et al.*, 1987; Neuman y Zhang, 1990; Jaekel y Vereecken, 1997). El valor asintótico dependía exclusivamente de los parámetros que caracterizaban la heterogeneidad del medio (más adelante se presenta una expresión para un modelo concreto de heterogeneidad).

Existen también aproximaciones donde el término dispersivo deja de tener un comportamiento local y pasa a tener una expresión matemática más compleja en forma de una convolución espacio-temporal, es decir, incorporando memoria del recorrido (Dagan y Neuman, 1991; Cushman y Ginn, 1993; Dentz *et al.*, 2000). Se trata por tanto de un término de carácter no-Fickiano.

Aunque esta metodología no-local es mucho más potente, desafortunadamente es muy difícil de aplicar a problemas reales, lo que hace que en la mayoría de los casos reales se recurra a partir de una ecuación del tipo AMDE sin más que calibrar los parámetros macrodispersivos a partir de una(s) curva(s) de llegada o de la distribución espacial de las concentraciones (tamaño y forma del penacho) para un tiempo determinado.

Los problemas de esta aproximación aplicada a casos reales han sido revisados por ejemplo en Carrera (1993), e incluyen: (1) la mala reproducción de las curvas de llegada cuando la distancia recorrida es corta, particularmente de las colas de la curva de llegada (se pueden encontrar ejemplos en UPC-UPM, 1991 y en Kennedy y Lennox, 2001); y (2) ADME da lugar a simetría de los penachos, cosa que no se observa en penachos reales, que tienden a ser asimétricos con el máximo desplazado hacia el frente.

Las dos características comentadas (distribución espacial asimétrica y largas colas) sí son características propias de otro tipo de modelos de transporte en los que se incluye un término que representa el intercambio de solutos entre una fase móvil y una fase inmóvil. Formulaciones de este tipo se han usado para representar medios de doble porosidad del tipo difusión en la matriz (Neretnieks, 1980 y Barker y Foster, 1981); adsorción (acoplada o no con difusión) a las zonas donde el soluto se mueve más lentamente (Sposito *et al.*, 1986; Wörman *et al.*, 2003); adsorción gobernada por cinética de equilibrio (Cunningham *et al.*, 1997; Haggerty y Gorelick, 1998; McKenna *et al.*, 2001) o transferencia entre zonas de distinta velocidad de flujo (Sánchez-Vila, 1995). En todos estos casos el soluto que se difunde en las zonas menos móviles o inmóviles se retrasa, causan-

do penachos asimétricos y reducción en las concentraciones máximas. Además el soluto retrasado se manifiesta en un retraso en la llegada, provocando una curva de llegada muy asimétrica, con una larga cola. Con este tipo de modelos estos efectos se consiguen sin tener que recurrir a parámetros no-locales.

En realidad se puede demostrar que la formulación ADME y las correspondientes a procesos de transferencia de masa entre fases móvil-inmóvil son matemáticamente muy similares, de manera que será posible establecer una similitud en los momentos estadísticos de la curva de llegada, que deben ser formalmente muy parecidos.

El objetivo de este artículo es presentar dichos momentos estadísticos para los tres modelos fundamentales presentados: el macrodispersivo Fickiano, un medio homogéneo equivalente con difusión en la matriz y un soluto sorbente que se mueve en un medio homogéneo equivalente y donde la adsorción es lineal y reversible y controlada por una cinética de reacción. Se comprueba que formalmente son muy similares, por lo que es posible establecer una combinación entre los valores de los parámetros que permiten identificar una curva de llegada con cualquiera de los tres modelos alternativos. Este tipo de aproximación permite profundizar en el significado físico de los parámetros para cada uno de los modelos.

Momentos temporales para el modelo ADE con un término macrodispersivo Fickiano (Modelo ADME)

Suponemos flujo medio uniforme, es decir, que el valor esperado de la velocidad es constante para todo punto del dominio, cuya dirección hacemos coincidir con la coordenada x. Si suponemos además que para largas distancias la macrodispersividad transversal puede despreciarse frente a la longitudinal (ver, por ejemplo, Dagan, 1988), podemos reescribir la ecuación (1) como:

$$\phi \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \langle q \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial x} - a_{11} \langle q \rangle \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial x^2} = 0 \quad (2)$$

donde a_n es la (macro)dispersividad longitudinal, que puede escribirse en términos de los parámetros que caracterizan la Función Aleatoria Espacial. Por ejemplo, en medio isótropo $a_n = \sigma_l^2 l$ (Dagan, 1989), donde σ_l^2 es la varianza del logaritmo (neperiano) de la conductividad hidráulica e l es la distancia integral en la dirección x. Incluso para velocidades muy bajas el producto $a_n \langle q \rangle$ es siempre muy superior al coeficiente de difusión molecular, por lo que este proceso

suele despreciarse frente a la dispersión hidrodinámica que es el proceso que domina el término dispersivo.

El objetivo básico de esta sección es obtener una expresión para los momentos estadísticos de la curva de llegada en un punto situado a distancia x del punto de inyección. Para ello escribimos la ecuación en el espacio de Laplace:

$$\phi s \bar{C} + \langle q \rangle \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} - a_{11} \langle q \rangle \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} = 0 \quad (3)$$

donde s es la variable de Laplace y \bar{C} es la transformada de Laplace del valor esperado de la concentración, $\langle C \rangle$. Respecto a las condiciones de contorno e iniciales, consideramos el caso de inyección puntual instantánea (de carácter residente) en un acuífero inicialmente prístino. La solución a este problema puede utilizarse como base para resolver cualquier otro tipo de problema donde la inyección sea no puntual en espacio o en tiempo sin más que utilizar una metodología de convolución. El problema planteado tiene solución analítica simple:

$$\bar{C}(x,s) = \exp \left\{ \frac{x}{2a_{11}} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4a_{11}\phi s}{\langle q \rangle}} \right) \right\} \quad (4)$$

para la cual hemos supuesto implícitamente la condición de que la solución debe estar acotada.

Los momentos estadísticos de la curva de llegada se pueden obtener a partir de simples derivaciones en el espacio de Laplace. Así, utilizando propiedades de la transformada de Laplace se puede escribir la siguiente igualdad:

$$T_i(x) = \int_0^\infty t^i \langle C(x,t) \rangle dt = (-1)^i \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^i \bar{C}(x,s)}{ds} \quad (5)$$

Los momentos centrales de segundo (varianza), tercer y cuarto orden (σ_τ^2 , Σ_τ y $M_{4,\tau}$, respectivamente; nótese que los coeficientes de asimetría y curtosis se podrían obtener a partir de ellos) se pueden calcular como combinación de los distintos $T_i(x)$:

$$\sigma_\tau^2(x) = T_2(x) - T_1^2(x) \quad (6)$$

$$\Sigma_\tau(x) = T_3(x) - 3T_2(x)T_1(x) + 2T_1^3(x)$$

$$M_{4,\tau}(x) = T_4(x) - 4T_3(x)T_1(x) + 6T_2(x)T_1^2(x) - 3T_1^4(x)$$

Utilizando la metodología descrita en (5) con la solución presentada en (4) se obtiene que los

momentos estadísticos desde primer hasta cuarto orden valen:

$$T_1(x) = \frac{x}{\langle U \rangle} \quad (7a)$$

$$\sigma_\tau^2(x) = 2 \frac{a_{11}}{\langle U \rangle^2} x \quad (7b)$$

$$\Sigma_\tau(x) = 12 \frac{a_{11}^2}{\langle U \rangle^3} x \quad (7c)$$

$$M_{4,\tau}(x) = 12 \frac{a_{11}^2}{\langle U \rangle^4} x^2 + 120 \frac{a_{11}^3}{\langle U \rangle^4} x \quad (7d)$$

donde $\langle U \rangle = \langle q \rangle / \phi$ tiene el sentido del valor esperado de la velocidad (que como hemos comentado es una constante para todo el medio). Nótese que los tres primeros momentos estadísticos son lineales en cuanto a la distancia recorrida, mientras que el momento de cuarto orden es un polinomio de segundo orden. Para distancia recorrida nula (suponiendo, lo que no es cierto, que la ecuación ADME fuese válida para distancias muy cortas) todos los momentos se anularían, como correspondería al caso de una inyección puntual.

De (7) se puede deducir el valor de los coeficiente de asimetría (S) y de curtosis (K). Así: $S = \Sigma_\tau(x) / \sigma_\tau^2(x)^{3/2} = O(x^{-1/2})$ y $K = M_{4,\tau}(x) / \sigma_\tau^2(x)^2 = 3 + O(x^{-1})$. Por tanto, a muy largas distancias la curva de llegada tenderá a ser simétrica y con una curtosis $K=3$, lo que significa que asintóticamente la curva de llegada tiende a ser Gaussiana

Medio homogéneo, modelo de doble porosidad (difusión en la matriz; Modelo DM)

La difusión en la matriz es un mecanismo de transporte en el que se produce una transferencia de masa entre el soluto disuelto en la fase móvil del agua y el soluto disuelto en porciones del dominio en las que el agua está inmovilizada. Un ejemplo típico es los medios fracturados, donde la fase móvil corresponde a las fracturas y la inmóvil a la matriz rocosa (de ahí el nombre genérico de difusión en -o hacia- la matriz). El soluto puede acceder a la zona inmóvil o salir de ella por difusión molecular. El soluto puede moverse, también por difusión por los poros accesibles de la matriz. Los efectos de considerar un mecanismo de

este tipo sobre las curvas de llegada se pueden resumir en tres: (1) el soluto tiene acceso (por difusión) a un mayor volumen de huecos; (2) el aumento de porosidad produce un retardo aparente que se manifiesta en el tiempo medio correspondiente a la curva de llegada; y (3) la lenta removilización de los solutos que se han difundido en la matriz provoca una larga cola en la curva de llegada. Como vemos estos efectos son cualitativamente similares a los producidos por la heterogeneidad del medio, y observados en curvas de llegada reales, incluso en medio poroso.

Aunque inicialmente se pensó que este proceso era exclusivo de los medios fracturados de baja permeabilidad, y de hecho la gran mayoría de aplicaciones se han desarrollado en dichos medios (Neretnieks, 1980; Rasmuson y Neretnieks, 1981; Rasmuson, 1984; Shapiro, 2001; Wörman *et al.*, 2003), procesos similares han sido observados en materiales granulares (con difusión intragranular, Wood *et al.*, 1990; Cunningham *et al.*, 1997), e incluso en arcillas (Carrera *et al.*, 1990).

El objetivo de esta sección es encontrar los momentos estadísticos de la curva de llegada cuando se considera un soluto conservativo (aunque la inclusión de adsorción sería automática y no supone ninguna restricción al análisis) que se desplaza en un medio homogéneo con el transporte gobernado por advección y difusión en la matriz. Se considera que no existe difusión ni dispersión en la zona móvil (lo cual tampoco supone una restricción, puesto que es sencillo incluirlo en el desarrollo matemático). La ecuación de transporte puede escribirse (p.e. Carrera *et al.*, 1998):

$$\phi_f \frac{\partial C_f}{\partial t} + \sigma_{mx} \phi'_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial \eta} \Big|_{\eta=\eta_{max}} + q' \frac{\partial C_f}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

donde $C_f(x,t)$ es la concentración en la zona móvil; $C_m(x,\eta,t)$ la concentración en la matriz, dependiente de η , que es la distancia desde el punto de la matriz más alejado de la zona móvil y medida hacia dicha zona móvil; η_{max} es el tamaño de la zona de la matriz donde el soluto puede difundirse (así $\eta=\eta_{max}$ corresponde a la interfaz entre las dos zonas); q' es la velocidad de Darcy (caudal que circula por la sección correspondiente a la zona móvil); ϕ_f la porosidad de la zona móvil; ϕ'_m la porosidad de la matriz (definida como volumen de huecos por unidad de volumen de matriz); D_m es el coeficiente de difusión molecular; y σ_{mx} la superficie específica de la matriz (definida como superficie de difusión por unidad de volumen de acuífero) correspondiente a la interfaz.

Como vemos se trata de una ecuación que acopla

dos concentraciones distintas. Se necesita por tanto una segunda ecuación, que corresponde a la que gobierna el movimiento del soluto dentro de la matriz:

$$\sigma_m(\eta) \frac{\partial C_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \eta} (D_m \sigma_m(\eta) \frac{\partial C_m}{\partial \eta}) \quad (9)$$

que es una ecuación de tipo difusión, donde $\sigma_m(\eta)$ es la superficie de difusión evaluada a profundidad η (de modo que $\sigma_m(\eta_{\max}) = \sigma_{mx}$). Existe una relación directa entre $\sigma_m(\eta)$ y el modelo de matriz seleccionado. Las tres geometrías (o modelos) más comunes para la zona inmóvil (matriz) son láminas, cilindros y esferas, en las que $\sigma_m(\eta)$ es proporcional a η^n , con $n=0,1$, y 2 , respectivamente. Para resolver la ecuación (9) debemos imponer unas condiciones de contorno e iniciales:

$$C_m(x, r, t = 0) = 0 \quad (10a)$$

$$C_m(x, r = 1, t) = C_f(x, t) \text{ en } \Gamma_m \quad (10b)$$

$$\frac{\partial C_m}{\partial r}(x, r = 0, t) = 0 \quad (10c)$$

donde por simplicidad hemos adimensionalizado el tamaño de la matriz, introduciendo la distancia normalizada $r = \eta/\eta_{\max}$; (10a) es la condición inicial, correspondiente al caso de matriz inicialmente libre de soluto; (10b) expresa continuidad de las concentraciones (fases móvil e inmóvil) en la interfaz Γ_m , equivalente a $r=1$. Finalmente, (10c) es la condición de contorno que define que el soluto no se puede difundir físicamente más allá de una cierta distancia (que depende de la geometría de la matriz). Así, $r=1$ corresponde a la semidistancia entre fracturas para un modelo de láminas y es igual al radio para los modelos de cilindros y esferas.

La ecuación (9) se resuelve en el espacio de Laplace, donde se puede escribir como:

$$\frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} (r^n \frac{\partial \bar{C}_m}{\partial r}) - g^2 \bar{C}_m = 0 \quad (11)$$

con $g = s/D'_m$, s es la variable de Laplace y $D'_m = D_m/\eta_{\max}^2$. $\bar{C}_m(x, r, s)$ es la transformada de Laplace de la concentración en la matriz. La solución general de (11) suje-

ta a las condiciones (10a) y (10c) y a restricciones para la solución a largas distancia es (obtenida de Gradshteyn y Ryzhik, 1980, sección 8.49, y tras una manipulación matemática que involucra las relaciones entre las funciones de Bessel de orden ν , J_ν , y las funciones modificadas de Bessel del mismo orden, I_ν), e introduciendo (10b):

$$\bar{C}_m(x, r, s) = r^\nu \frac{I_{-\nu}(gr)}{I_{-\nu}(g)} \bar{C}_f(x, s) \quad (12)$$

con $\nu = (1-n)/2$ y siendo $\bar{C}_f(x, s)$ la transformada de Laplace de la concentración en la fase móvil.

El paso siguiente es escribir la ecuación (8) en el espacio de Laplace, sustituir (12) en la expresión resultante y resolver dicha ecuación para obtener una expresión matemática para $\bar{C}_f(x, s)$. Si suponemos una inyección puntual en $x=0$, $C_f(x=0, t) = \delta(t)$, y tras una cierta manipulación matemática podremos escribir la expresión final como:

$$\bar{C}_f(x, s) = \exp\left(-\frac{s}{U'} x - (n+1) \frac{\phi_m D'_m}{\phi_f} \frac{x}{U'} g \frac{I_{1-\nu}(g)}{I_{-\nu}(g)}\right) \quad (13)$$

donde $U' = q'/\phi_f$ es la velocidad de flujo y $\phi_m = \sigma_{mx} \phi'_m / \eta_{\max} / (n+1)$ la porosidad de la matriz (a diferencia de ϕ'_m esta porosidad se define como el volumen de huecos accesibles por el soluto por unidad de volumen de acuífero).

Utilizando de nuevo (5) podemos obtener los momentos temporales de la curva de llegada, cuyas expresiones finales son:

$$T_1(x) = \frac{x(\phi_m + \phi_f)}{q'} \quad (14a)$$

$$\sigma_r^2(x) = E \frac{1}{D'_m} \frac{\phi_m x}{q'} \quad (14b)$$

$$\Sigma_r(x) = F \frac{1}{D'_m{}^2} \frac{\phi_m x}{q'} \quad (14c)$$

$$M_{4,r}(x) = G \frac{1}{D'_m{}^2} \left(\frac{\phi_m}{\phi_f}\right)^2 \left(\frac{x}{U'}\right)^2 + H \frac{1}{D'_m{}^3} \frac{\phi_m}{q'} x \quad (14d)$$

Los valores de E, F, G y H dependen de la geometría de la matriz y se resumen en la Tabla 1 para los tres modelos más habituales. La metodología, sin

embargo, es general, y podría aplicarse a modelos con n fraccional (modelos tipo fractal).

De (14a) se deduce que el tiempo medio de llegada en el modelo DM es igual al correspondiente a un caso de porosidad única pero donde dicha porosidad única corresponde realmente al total de la porosidad accesible al soluto ($\phi_m + \phi_r$). Este resultado es independiente del valor del coeficiente de difusión en la matriz o de la geometría (modelo y tamaño) de la misma, resultado ya conocido en la literatura (Harvey y Gorelick, 1995; Carrera *et al.*, 1998).

Otro resultado inmediato de (14) es que los momentos de segundo y tercer orden son lineales con la distancia recorrida, mientras que el momento de cuarto orden se puede escribir como un polinomio de segundo orden sin término independiente. Este comportamiento es cualitativamente idéntico al obtenido para el caso AMDE (ver ecuaciones 7b-7d). El análisis de los coeficientes de asimetría y curtosis también nos llevaría a las mismas consideraciones que en el caso ADME.

Este tipo de comportamiento va a suponer que no será posible en casos generales considerar una ecuación del tipo (8) como sustitutiva de (2) si lo que se pretende es reproducir, por ejemplo los efectos de escala registrados en medios reales. Para que esto fuese posible sería necesario haber obtenido un comportamiento no-lineal (con un término de orden x^2 para distancias cortas) en el momento de segundo orden, como demuestran Cvektovic *et al.* (1996). Sin embargo sí será posible encontrar dos conjuntos de parámetros para (8) y (2) que den lugar a momentos de la curva de llegada casi equivalentes. Esto se presentará en una sección posterior.

Medio homogéneo, soluto no conservativo, cinética química (Modelo CIN)

En este modelo el soluto puede inmovilizarse por adsorción. Como la adsorción es reversible, el soluto puede removilizarse de nuevo cuando la concentración en la fase inmóvil (soluto adsorbido) es menor

Geometría matriz	E	F	G	H
Lajas	2/3	4/5	4/3	136/105
Cilindros	1/4	1/8	3/16	11/128
Esferas	2/15	4/105	4/75	8/525

Tabla 1. Valores de E, F, G y H en la ecuación (14) (ver texto), para distintos modelos geométricos de matriz
 Table 1. E, F, G and H values (see equation 14, in the text) for different matrix geometry models

que la de la fase móvil. Se considera que la adsorción no es instantánea, sino que viene regida por una velocidad de reacción. Las ecuaciones que gobiernan el transporte de soluto vuelven a ser dos ecuaciones acopladas. La primera es la ecuación de transporte en la zona móvil, en la que se incluye la advección y la transferencia de masa por adsorción-desorción. En un medio homogéneo y en ausencia de dispersión local (para ser consistentes con los modelos anteriormente presentados), la ecuación puede escribirse como (p.e. Domenico y Schwartz, 1990):

$$\phi_r \frac{\partial C_1}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial C_2}{\partial t} + q_r \frac{\partial C_1}{\partial x} = 0 \tag{15}$$

con $C_1(x,t)$ la concentración en la fase móvil (definida por unidad de volumen de fluido); $C_2(x,t)$ la concentración en la fase inmóvil (definida por unidad de volumen de suelo); ϕ_r la porosidad de la fase móvil; y ρ_b la densidad seca (masa de sólido por unidad de volumen de acuífero).

La segunda ecuación es la que rige el proceso de transferencia de masa entre las dos fases. Esta ecuación incluye dos parámetros, que corresponden a la velocidad de reacción (k_2 , [T⁻¹]), que adopta el papel similar a un coeficiente de difusión, y el coeficiente de distribución (K_d [L³M⁻¹]), que indica la cantidad de soluto que se adsorberá en equilibrio, y por tanto se puede pensar que es una medida de una "porosidad" accesible por el soluto. Como vemos el significado físico es similar al que veíamos para difusión en la matriz. La ecuación resultante de transferencia de masa se puede escribir como:

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = k_2 (K_d C_1 - C_2) \tag{16}$$

Consideramos unas condiciones de contorno e iniciales que permitan la analogía con los casos anteriores (ADME y DM). Así, suponemos un medio inicialmente libre de soluto en el que se inyecta instantánea un pulso de concentración. Para obtener los momentos temporales de la curva de llegada buscamos la solución para la transformada de Laplace de la concentración en la fase móvil, $\bar{C}_1(x,s)$, que vendrá dada por:

$$\bar{C}_1(x,s) = \exp\left(-\frac{s}{U_r} x - \frac{\rho_b k_2 k_d}{\phi_r (s + k_2)} s \frac{x}{U_r}\right) \tag{17}$$

donde $U_r = q_r / \phi_r$ representa la velocidad de flujo. Utilizando de nuevo (5) podemos obtener los

momentos temporales de la curva de llegada, cuyas expresiones finales son:

$$T_1(x) = \frac{R\phi_r}{q_r} x \quad (18a)$$

$$\sigma_\tau^2(x) = 2 \frac{\rho_b K_d}{k_2} \frac{x}{q_r} \quad (18b)$$

$$\Sigma_\tau(x) = 6 \frac{\rho_b K_d}{k_2^2} \frac{x}{q_r} \quad (18c)$$

$$M_{4,\tau}(x) = 12 \frac{\rho_b^2 K_d^2}{k_2^2} \frac{x^2}{q_r^2} + 24 \frac{\rho_b K_d}{k_2^3} \frac{x}{q_r} \quad (18d)$$

Donde:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\phi} K_d$$

es el coeficiente de retardo. De (18a) se deduce que el tiempo medio de llegada es igual al correspondiente a un caso de soluto conservativo y porosidad única, pero donde dicha porosidad correspondería al producto del valor real de la porosidad multiplicado por el coeficiente de retardo. Este resultado es independiente del valor del coeficiente de velocidad de reacción.

Otro resultado inmediato de (18) es que, al igual que en los modelos anteriormente presentados, los momentos de segundo y tercer orden son lineales con la distancia recorrida, mientras que el momento de cuarto orden tiene un comportamiento de tipo polinomio de segundo orden sin término independiente. De nuevo, esto permitirá encontrar conjuntos de parámetros para (15-16) y (2) que den lugar a momentos de la curva de llegada casi equivalentes, como veremos posteriormente.

Identificación de parámetros

Identificación de los momentos de la curva de llegada para los casos ADME y DM

El objetivo de esta sección es encontrar la relación entre dos conjuntos de parámetros que permitan obtener momentos estadísticos similares (hasta el máximo orden posible) para las dos primeras formulaciones estudiadas (ADME y DM). En el proceso de identificación es necesario, no obstante, mantener

invariantes algunos valores fundamentales con un claro significado físico. Específicamente, imponemos primero que la porosidad total deba ser igual en ambos modelos, e igual a su vez al valor medido en campo o en laboratorio. Por consiguiente, se debe verificar que:

$$\phi = \phi_m + \phi_f \quad (19)$$

La segunda restricción física es suponer que la velocidad de Darcy es constante en ambas formulaciones:

$$\langle U \rangle \phi = \langle q \rangle = q' = U' \phi_f \quad (20)$$

De (15) y (16) se deduce inmediatamente la igualdad en el primer momento temporal (7a y 14a para cada uno de los dos modelos).

Si imponemos ahora la igualdad en los momentos de segundo y tercer orden, es decir las ecuaciones (7b,c) por un lado y (14 b,c) por el otro, podremos identificar:

$$\phi_m = \frac{F}{3E^2} \phi \quad (21a)$$

$$D'_m = \frac{F \langle U \rangle}{6E a_{11}} \quad (21b)$$

Los valores numéricos correspondientes a (17a,b) para cada uno de los modelos de geometría de la matriz se presentan en la Tabla 2, junto con algunas relaciones adicionales de interés entre los parámetros correspondientes a los dos modelos.

Finalmente, el momento de cuarto orden se obtiene sustituyendo en (14d) las expresiones correspondientes a ϕ_m , ϕ_f y D'_m que se recogen en la Tabla 2, resultando:

$$M_{4,\tau}(x) = \frac{4G}{E^2} \frac{a_{11}^2}{\langle U \rangle^4} x^2 + \frac{72EH}{F^2} \frac{a_{11}^3}{\langle U \rangle^4} x \quad (22)$$

Formalmente, (22) y (7d) son similares. Además, para las tres geometrías de matriz estudiadas resulta ser $4G/E^2$ igual a 12. En definitiva, el término en x^2 que se obtiene en (18) resulta ser independiente de la geometría de la matriz y equivalente al que se obtiene en el modelo ADME (ecuación 7b).

El coeficiente de orden x , sin embargo, sí depende de la geometría. Denotando $J=72EH/F^2$, los valores de dicho coeficiente de primer orden para cada geome-

Geom. matriz	ϕ_m	D'_m	ϕ_i	U'	J
Lajas	$\phi_m = \frac{3}{5}\phi$	$D'_m = \frac{1}{5} \frac{\langle U \rangle}{a_{11}}$	$\phi_i = \frac{2}{5}\phi$	$U' = \frac{5}{2} \langle U \rangle$	$\frac{680}{7}$
Cilindros	$\phi_m = \frac{2}{3}\phi$	$D'_m = \frac{1}{12} \frac{\langle U \rangle}{a_{11}}$	$\phi_i = \frac{1}{3}\phi$	$U' = 3 \langle U \rangle$	99
Esferas	$\phi_m = \frac{5}{7}\phi$	$D'_m = \frac{1}{21} \frac{\langle U \rangle}{a_{11}}$	$\phi_i = \frac{2}{7}\phi$	$U' = \frac{7}{2} \langle U \rangle$	$\frac{504}{5}$

Tabla 2. Valores para las relaciones entre los distintos parámetros que llevarían a una perfecta identificación de los tres primeros momentos estadísticos (y del término dominante de cuarto orden) de la curva de llegada

Table 2. Values for the parameters in the different models that would lead to perfect correlation of the first three BTC moments plus the leading term in fourth order

tría se recogen en la Tabla 2. Los valores de J oscilan entre (97,101) para los tres modelos, cuando el mismo valor para el modelo ADME era de 120. Esta similitud en los tres valores de J supone que una misma curva de llegada se podrá interpretar utilizando cualquier geometría y que en un medio real sólo se podrá considerar una geometría u otra en función de datos externos (en general geológicos). Además cuanto mayor sea la distancia recorrida menos importancia tendrá el término lineal, por lo que todos los modelos tenderán a dar valores similares.

Del mismo modo, aunque algo más acusada, es la diferencia con respecto al modelo ADME. Para distancias largas de nuevo el término dominante es el cuadrático, por lo que las curvas de llegada para ADME y difusión en la matriz tenderán a ser similares. Esto no ocurre a cortas distancias, donde el término dominante es el lineal y las curvas son bastante distintas en apariencia, de modo que es imposible igualar los cuatro primeros momentos temporales con un único conjunto de parámetros.

Análisis e interpretación física de los parámetros

El proceso de identificación de momentos temporales nos ha llevado a obtener dos conjuntos de parámetros equivalentes para los modelos ADME y DM. A continuación se presenta una discusión sobre el sentido físico de las relaciones obtenidas.

Como ya se ha comentado antes la equivalencia impuesta en las velocidades de Darcy para ambos modelos supone equivalencia a su vez en los flujos de agua totales. Como parte del soluto se retarda al alcanzar la fracción de porosidad correspondiente a la matriz, en este último caso es necesario seleccionar una velocidad advectiva mayor que la correspondien-

te al valor esperado de la velocidad en el modelo ADME. En la Tabla 2 se muestra el cociente entre las velocidades correspondientes a los dos casos, que oscila entre [5/2, 7/2] según la geometría de matriz adaptada.

Del mismo modo se puede escribir cuál debe ser la fracción correspondiente a la porosidad de la fase móvil respecto al total, con valores que oscilan en el rango [2/5, 2/7]. En consecuencia la porosidad de la fase inmóvil es siempre mayor que la de la fase móvil. El cociente entre ambas porosidades oscila entre [3/5, 5/7].

Por otro lado D'_m es un parámetro de difusión, es decir que indica la facilidad del soluto para moverse por el interior de la matriz y para cambiar de una fase a otra. La ecuación (21b), nos indica que D'_m es inversamente proporcional a a_{11} , y directamente proporcional a $\langle U \rangle$. Con respecto a esta última relación, el razonamiento físico es que un valor alto de $\langle U \rangle$ hace que el soluto se desplace rápidamente por advección, de modo que no tiene tiempo para difundirse. Por este motivo sólo un pequeño porcentaje del soluto llegará a la zona inmóvil y la varianza decrecerá. Esta relación de proporcionalidad inversa entre D'_m y $\langle U \rangle$ es de una gran importancia. La gran diferencia entre difusión y dispersión es precisamente la dependencia de esta última en la velocidad. Por ejemplo, la difusión sería sensible a los cambios de gradiente (más gradiente supone más velocidad y menos tiempo para difundirse). Sin embargo la dispersión sería insensible a los cambios de velocidad; una velocidad doble supondría que el penacho se mueve el doble de rápido, pero también se dispersa el doble, por lo que la dispersión no varía. Por este motivo, en ocasiones se ha considerado que el ajuste de una curva con parámetros de difusión no es más que un método de conveniencia, sin ningún sentido físico, dando lugar entonces a modelos sin capacidad de predicción. Nuestros resultados, en cambio, indican que los parámetros ajustados con un modelo DM tendrían capacidad de predicción si se mantiene la proporcionalidad del parámetro de difusión con la velocidad del agua.

Respecto a la proporcionalidad inversa que se obtiene entre D'_m y a_{11} , la razón se explica al analizar los resultados correspondientes al momento de segundo orden. Un valor de a_{11} alto implica un aumento en la dispersión de la cola de llegada. El efecto es el opuesto para D'_m , pues un valor alto tiende a homogeneizar las concentraciones en las fases móvil e inmóvil, con un comportamiento muy próximo al de un soluto no conservativo sometido a reacciones de adsorción de equilibrio instantáneo reversible. Este comportamiento tiende a homogeneizar la

llegada y reducir la dispersión en la curva de llegada, lo que se observa en un aumento del momento de primer orden, pero una reducción de todos los demás momentos.

Identificación de los momentos de la curva de llegada para los casos ADME y CIN

El proceso se repite ahora para encontrar la relación entre los parámetros del modelo ADME y el CIN. De nuevo planteamos unos invariantes con sentido físico idénticos a los correspondientes a la analogía anterior: porosidad total observada por el soluto y flujo total (representado por la velocidad de Darcy) deben ser iguales en ambos modelos. Por consiguiente, se deben verificar las siguientes expresiones:

$$\phi = R\phi_r \quad (23)$$

$$\langle U \rangle \phi = \langle q \rangle = q = U_r \phi_r \quad (24)$$

con lo que resulta $\langle U \rangle = U_r/R$. De (23) y (24) se deduce inmediatamente la igualdad en el primer momento temporal (7a y 18a para cada uno de los dos modelos).

Si imponemos ahora la igualdad en los momentos de segundo y tercer orden, es decir las ecuaciones (7b,c) por un lado y (18 b,c) por el otro, podremos identificar los parámetros del modelo CIN en función de los correspondientes al modelo ADME:

$$\rho_b K_d = \frac{1}{2} \phi \quad (25a)$$

$$k_2(x) = \frac{\langle U \rangle}{2a_{11}} \quad (25b)$$

Finalmente, el momento de cuarto orden se obtiene sustituyendo en (18d) las expresiones (25a,b), resultando:

$$M_{4,\tau}(x) = 12 \frac{a_{11}^2}{\langle U \rangle^4} x^2 + 96 \frac{a_{11}^3}{\langle U \rangle^4} x \quad (26)$$

De nuevo el término en x^2 que se obtiene en (26) resulta ser equivalente al que se obtiene en el modelo ADME (ecuación 7d), como ya sucedía en el modelo DM.

El coeficiente de orden x , sin embargo, es un 20%

menor (96 frente a 120). Nótese que para el modelo de lajas-DM el valor que se obtenía en la analogía era de 97, por lo que la conclusión inmediata es que los modelos de lajas y CIN dan lugar a curvas de llegada prácticamente idénticas, hecho que ya se había comentado por Selroos y Cvetkovic, 1992 y por Haggerty y Gorelick, 1995. Por este motivo todas las conclusiones realizadas con el modelo DM se pueden trasladar directamente al caso CIN.

Como interpretación física adicional a esta segunda analogía presentada, notar que de nuevo, como parte del soluto se retarda al quedar adsorbido, en el modelo CIN es necesario seleccionar una velocidad advectiva mayor que la correspondiente al valor esperado de la velocidad en el modelo ADME. La relación es el coeficiente de retardo que, a partir de (25a) y tras manipulación se comprueba que tiene un valor $R=2$.

Finalmente, k_2 tiene de nuevo un sentido de parámetro de difusión. De hecho formalmente las expresiones (25b) y (21b) son idénticas excepto por un factor. Por tanto, k_2 es formalmente inversamente proporcional a a_{11} y directamente proporcional a $\langle U \rangle$. Los mismos razonamientos sobre las implicaciones físicas que se realizaron para el modelo DM siguen siendo válidas en el modelo CIN.

Conclusiones

La conclusión principal de este trabajo es que el proceso de macrodispersión Fickiana puede representarse alternativamente con bastante precisión mediante un término que exprese un intercambio de soluto entre una fase móvil y una fase inmóvil. Esta representación alternativa incluida en una ecuación de transporte permite reproducir exactamente los tres primeros momentos estadísticos de las correspondientes curvas de llegada. Respecto al momento de cuarto orden la aproximación va desde un mínimo del 80-85% (según el modelo alternativo que se considere, bien de adsorción con cinética química bien de difusión en la matriz y, en este último caso, según la geometría de la matriz que se considere) para distancias muy cortas y va creciendo para distancias intermedias hasta alcanzarse la reproducción del valor exacto para muy largas distancias.

Por tanto, en principio sería indiferente utilizar cualquiera de los tres modelos ADME, DM o CIN para representar el proceso de macrodispersión en un acuífero dado. El uso de un modelo DM (o CIN) como sustitución del habitual ADME permite representar mejor algunos aspectos del transporte de solutos observados en acuíferos reales. Por ejemplo, estos

modelos alternativos dan lugar a penachos asimétricos con el frente desplazado en la dirección del flujo. Además permite reducir la dispersión a pequeña distancia de la fuente a la dispersión local, por lo que no se produce el indeseado efecto de ADME de dispersión hacia aguas arriba.

Sin embargo existen una serie de problemas que los modelos alternativos tampoco resuelven (al igual que no lo hace el ADME). Por ejemplo, ninguno de los tres modelos permite reproducir convenientemente la evolución temporal del momento de segundo orden ni los efectos de escala de la dispersividad. Por ello en un medio real sería necesario utilizar unos parámetros dependientes temporalmente, al igual que se hace con la ecuación ADE (ADME es precisamente la ecuación que se obtiene a partir de ADE para largas distancias).

Los resultados también se pueden contemplar desde otro punto de vista más práctico. Cuando se interpretan curvas de llegada en ensayos de trazadores los hidrogeólogos deben afrontar el problema de tener que inferir los procesos físico-químicos a que ha estado sometido el soluto durante su recorrido por el subsuelo. La posibilidad de ajustar una misma curva con modelos conceptuales tan distintos como ADME, DM y CIN indica que utilizar la curva de llegada no es suficiente y que siempre será necesario disponer de un modelo conceptual a priori basado en información independiente.

Referencias

- Barker, J.A., y Foster, S.S.D. 1981. A diffusion exchange model for solute movement in fissured porous rock, *Q. J. Eng. Geol.*, v. 14, 17.
- Carrera, J. 1993. An overview of uncertainties in modelling groundwater solute transport, *J. Contaminant Hydrology*, 13, 23-48.
- Carrera, J., Samper, J., Galarza, G. y Medina, A. 1990. An approach to process identification: Application to solute transport through clays, *ModelCARE90: Calibration and Reliability in Groundwater Modelling, IAHS Publ.* 195, p. 231-240.
- Carrera, J., Sánchez-Vila, X., Benet, I., Medina, A., Galarza, G. y Guimerà, J. 1998. On matrix diffusion: formulations, solution methods and qualitative effects, *Hydrogeology Journal*, 6, 178-190.
- Cunningham, J.A., Werth, C.J. Reinhard, M. y Roberts, P.V. 1997. Effects of grain-scale mass transfer on the transport of volatile organics through sediments. 1. Model development, *Water Resour. Res.*, 33(12), 2713-2726.
- Cushman, J.H. y Ginn, T.R. 1993. Nonlocal dispersion in porous media with continuously evolving scales of heterogeneity, *Transp. Porous Media*, 13, 123-138.
- Cvetkovic, V., Cheng, H. y Wen, X.-H. 1996. Analysis of nonlinear effects on tracer migration in heterogeneous aquifers using Lagrangian travel time statistics. *Wat. Resour. Res.*, 32(6), 1671-1680.
- Dagan, G. 1984. Solute transport in heterogeneous porous formations, *Journal of Fluid Mechanics*, 14, 151-177.
- Dagan, G. 1987. Theory of solute transport by groundwater, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 19, 183-215.
- Dagan, G. 1988. Time-dependent macrodispersion for solute transport in anisotropic heterogeneous aquifers, *Water Resour. Res.*, 24, 1491-1500.
- Dagan, G. 1989. *Flow and Transport in Porous Formations*, Springer-Verlag, New York, pp. 465.
- Dagan, G. y Neuman, S.P. 1991. Nonasymptotic behavior of a common Eulerian approximation for transport in random velocity fields, *Water Resour. Res.*, 27(12), 3249-3256.
- Dentz, M., Kinzelbach, H., Attinger, S. y Kinzelbach, W. 2000. Temporal behavior of a solute cloud in a heterogeneous porous medium. 1. Point-like injection, *Water Resour. Res.*, 36(12), 3591-3604.
- Gelhar, L.W. y Axness, C.L. 1983. Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers, *Water Resour. Res.*, 19(1), 161-180.
- Gradshteyn, I.S. y Ryzhik, I.M. 1980. *Table of integrals, series, and products*, Academic Press, San Diego, pp. 1160.
- Haggerty, R. y Gorelick, S.M. 1995. Multiple-rate mass transfer for modeling diffusion and surface reactions in media with pore-scale heterogeneity, *Water Resour. Res.*, 31(10), 2383-2400.
- Haggerty, R. y Gorelick, S.M. 1998. Modeling mass transfer processes in soil columns with pore-scale heterogeneity, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62(1), 62-74.
- Harvey, C.F. y Gorelick, S.M. 1995. Temporal moment-generating equations: Modeling transport and mass transfer in heterogeneous aquifers, *Water Resour. Res.*, 31(8), 1895-1912.
- Jaekel, U. y Vereecken, H. 1997. Renormalization group analysis of macrodispersion in a directed random flow, *Water Resour. Res.*, 33, 2287-2299.
- Kennedy, C. y Lennox, W.C. 2001. A stochastic interpretation of the tailing effect in solute transport, *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 15, 325-340.
- Matheron, G. 1971. *The theory of regionalized variables and its applications*, Les Cahiers du CMM, Fasc. No. 5 ENSMP, Paris, pp. 211.
- McKenna, S.A., Meigs, L.C. y Haggerty, R. 2001. Tracer tests in a fractured dolomite. 3. Double-porosity, multiple-rate mass transfer processes in convergent flow tracer tests, *Water Resour. Res.*, 37(5), 1143-1154.
- Neretnieks, I. 1980. Diffusion in rock matrix: An important factor in radionuclide retardation? *J. Geo. Res.*, 85(B8), 4379-4397.
- Neuman, S.P., Winter, C.L. y Newman, C.M. 1987. Stochastic theory of field-scale Fickian dispersion in anisotropic porous media, *Water Resour. Res.*, 23(3), 453-466.
- Neuman, S.P. y Zhang, Y.K. 1990. A quasi-linear theory of non-Fickian subsurface dispersion. Theoretical analysis with application to isotropic media, *Water Resour. Res.*,

26, 887-902.

- Rasmuson, A. 1984. The influence of particle shape on the dynamics of fixed beds, *Chem. Eng. Sc.*
- Rasmuson, A. y Neretnieks, I. 1981. Migration of radionuclides in fissured rocks - the influence of micropore diffusion and longitudinal dispersion, *J. Geo. Res.*, 86, 3749-3758.
- Rubin, Y. 2003. *Applied Stochastic Hydrogeology*, Oxford University Press.
- Sánchez-Vila, V. 1995. *On the geostatistical formulations of the groundwater flow and solute transport equations*, Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 121p.
- Selroos, J-O. y Cvetkovic, V. 1992. Modeling solute advection coupled with sorption kinetics in heterogeneous formations, *Water Resour. Res.*, 28(5), 1271-1278.
- Shapiro, A.M. 2001. Effective matrix diffusion in kilometer-scale transport in fractured crystalline rock, *Water Resour. Res.*, 37(3), 507-522.
- Sposito G., White, R.E., Darrah, P.R. y Jury, W.A. 1986. A transfer function model of solute transport through soil. 3. The convection-dispersion equation, *Water Resour. Res.*, 22(2), 255-262.
- UPC-UPM. 1991. *Síntesis de estudios hidrogeológicos para la modelación del flujo del agua subterránea en el entorno de las instalaciones de El Cabril*, informe para Enresa, UPC, Barcelona.
- Wood W.W., Kraemer, T.F. y Hearn, P.P. 1990. Intergranular diffusion: an important mechanism influencing solute transport in classic aquifers? *Science*, 247, 1569-1572.
- Wörman, A., Xu, S. y Dverstorp, B. 2003. Kinematic analysis of solute mass flows in rock fractures with spatially random parameters, *J. Contaminant Hydrology*, 60, 163-191.
- Zhang, D. 2002. *Stochastic Methods for Flow in Porous Media: Coping with Uncertainties*, Academic Press.

Recibido: Mayo 2003

Aceptado: Septiembre 2003