

## APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE INTERRUPCIÓN DE FLUJO AL ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE SOLUTOS EN COLUMNAS DE SUELO

J. Álvarez-Benedí<sup>1</sup>, D. García-Sinovas<sup>1</sup>, R. Muñoz-Carpena<sup>2</sup>, S. Bolado<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Servicio de Investigación y Tecnología Agraria, Junta de Castilla y León, Apdo 172. 47080. Valladolid.

<sup>2</sup> Instituto Canario de Investigaciones Agrarias, Apdo. 60, 38200 La Laguna, Tenerife

<sup>3</sup> Dep. Ingeniería Química, Universidad de Valladolid, prado de la Magdalena s/n, 47011 Valladolid.

**RESUMEN.** Durante el transporte de agua y solutos en suelos, se originan gradientes de concentración entre las regiones en las que el agua se mueve rápidamente y aquellas en las que se encuentra prácticamente estancada. Cuando se opera bajo flujo estacionario de agua, advección y dispersión mecánica son los mecanismos de transporte dominantes. Sin embargo, ante un régimen de riego periódico, la difusión de soluto entre las diferentes regiones del agua del suelo se convierte en el mecanismo de transporte dominante, desenmascarando así eventuales procesos de no-equilibrio. En este trabajo se presenta la aplicación de esta técnica en una columna de suelo (0.3 m. diámetro y 1 m. profundidad), llevando a cabo un experimento consistente en 8 eventos de riego después de una aplicación de ácido pentafluorobenzóico como trazador. Las perturbaciones generadas en las curvas de ruptura por la interrupción son cuantificadas. De los resultados obtenidos pueden extraerse conclusiones prácticas para el desarrollo y la aplicación de modelos así como conclusiones metodológicas a la hora de abordar un cambio de escala de experimentos en columnas con flujo estacionario a experimentos en campo.

**ABSTRACT.** During soil solute transport events, preferential flow paths generate gradient concentrations between fast and slow moving regions dominated by different pore water velocities. Under stationary water flow conditions, advection and mechanical dispersion are the controlling mechanisms. Under a periodic irrigation regime, amid irrigation events, water flow decreases and solutes become more uniformly distributed through the soil regions due to diffusion. In this work, a leaching experiment is carried out, consisting of 8 short irrigation events after application of Pentafluoro-Benzoic acid as a non-sorbable tracer. Effluent composition and volumes are used to study the concentration perturbations in the breakthrough curve. Results obtained with the application of this technique can give practical conclusions on model development and application, as well as methodological conclusions in scale change from column to field experiments.

Richards para la representación del flujo de agua. En su planteamiento más sencillo, el suelo se considera como un único dominio homogéneo, de forma que el agua que se infiltra va reemplazando a otra, sin que tenga lugar un proceso de "bypass" o flujo preferencial. También se ha extendido la simplificación de no tener en cuenta histéresis en la curva característica de retención de agua del suelo. Sin embargo, la experimentación demuestra que estos fenómenos son la regla, más que la excepción (Flury et al., 1993). Un problema adicional de la descripción del transporte de solutos en medios porosos es la incertidumbre de los parámetros de entrada en los modelos (Zurmühl, 1998; Goltz y Roberts, 1998): las medidas de muestras de suelo en laboratorio no son necesariamente representativas de los valores en campo debido a heterogeneidad espacial y a errores introducidos por los propios métodos.

Los estudios a diferentes escalas han constituido una herramienta de trabajo que ofrece más posibilidades para avanzar en la modelización del transporte de agua y solutos en suelos. Así, ha adquirido importancia el estudio del papel relativo de los diferentes mecanismos de transporte, realizando la experimentación en condiciones estacionarias de flujo a escala de laboratorio. Utilizando estas condiciones, las ecuaciones que describen el transporte se simplifican notablemente y no es necesario resolver las ecuaciones de flujo de agua.

Sin embargo, a pesar de las ventajas que llevan consigo estas simplificaciones, la reducción del problema puede a la vez introducir algunos errores en las conclusiones. Por ejemplo, el movimiento de agua en suelos raramente obedece a un flujo estacionario. Algunos mecanismos de transporte que no tienen importancia en condiciones estacionarias pueden, sin embargo, tener una contribución sustancial bajo un régimen de riego periódico o ante un cambio de escala. Así, la dispersión y su dependencia de la escala de trabajo es un área de investigación muy activa tanto en condiciones saturadas como subsaturadas. El principal inconveniente a la extrapolación de la Dispersión ante un cambio de escala reside fundamentalmente en que en ella confluyen varios mecanismos cuya importancia relativa depende de la naturaleza del soluto, velocidad intersticial del fluido, tortuosidad del medio, etc. (Flury et al., 1998; Fried y Combarous, 1971).

La primera necesidad que surge, a la vista de este planteamiento es la de cubrir estadios intermedios entre la experimentación a escala de laboratorio más simplificada y los estudios a escala de campo. Dadas las diferencias

### 1.- Introducción

El planteamiento más utilizado para describir el transporte de solutos en medios porosos es la resolución de la ecuación de advección-dispersión acoplada con la ecuación de

entre las condiciones de flujo estacionarias y no estacionarias, es interesante el desarrollo de dispositivos experimentales que permitan llevar a cabo experimentos en una y otra condición y evaluar la importancia relativa de la difusión molecular y de los procesos de no equilibrio en el transporte de solutos en columnas de gran tamaño.

Por otro lado, el problema de la determinación de valores de Dispersión ha sido el objeto de anteriores trabajos impulsados a solventar la limitación que supone la estimación de parámetros a la hora de aplicar modelos de transporte de agua y solutos a diferentes escalas (Álvarez-Benedí et al., 1998, 1999). En dichos trabajos, con condiciones estacionarias de flujo hemos encontrado que de todos los componentes de la dispersión hidrodinámica, la dispersión mecánica es el mecanismo predominante en el intervalo de velocidades de flujo intersticial utilizado en los experimentos en columnas (trabajando en condiciones de humedad a saturación). Sin embargo, ya hemos mencionado cómo algunos de los mecanismos que pueden ser despreciados en condiciones estacionarias, pueden ser importantes en condiciones no estacionarias como es bajo un régimen periódico de riego.

En condiciones de flujo preferencial, se establecen gradientes de concentración diferentes en las regiones con también diferente velocidad de flujo intersticial, o dicho en otras palabras, se establece un proceso de no-equilibrio entre dominios con diferentes velocidades intersticiales de agua (Reedy et al., 1996). La velocidad de transferencia de materia entre esas regiones es el factor limitante que contribuye a magnificar o enmascarar el efecto aparente del no-equilibrio. En condiciones de velocidades de flujo muy bajas, la difusión molecular puede hacerse un mecanismo de transporte dominante y su efecto será tanto más evidente cuanto mayor sea la diferencia entre las concentraciones de las diferentes regiones. Dejando actuar a este mecanismo, cuyo motor es el potencial químico, las concentraciones en las diferentes regiones tienden a igualarse (se alcanza el equilibrio).

En virtud de este proceso, la interrupción del flujo de agua en un experimento (eliminando en lo posible la componente advectiva) permite evaluar la existencia de fenómenos de no-equilibrio durante el transporte. Otra información que ofrece esta técnica es la diferenciación entre procesos puramente convectivos y difusivos, ya que durante la interrupción del flujo los procesos difusivos continúan, introduciendo un cambio en la concentración del efluente cuando el flujo se reestablece. Brusseau et al. (1989) y Koch y Flühler (1993) utilizaron esta técnica para estudiar los mecanismos de transporte de solutos en suelos. Jardine et al (1998) revisan algunas aplicaciones para confirmar y cuantificar procesos de no equilibrio. Esta técnica tiene, además, aplicaciones fuera del estudio de mecanismos en condiciones controladas, siendo de aplicación práctica en procesos de descontaminación de suelos y en la optimización de la aplicación de fertilizantes y fitosanitarios en campo. Así, se ha comprobado que la dispersión es mucho mayor en riego intermitente que en un régimen continuo (Vanderborgh et al., 2000). Por otro lado, Cote et al. (1999) encontraron que el lixiviado de solutos es mayor

utilizando una larga serie de eventos cortos de elución separados por periodos secos, que cuando se utiliza un número pequeño de eventos de elución prolongados.

Teniendo en cuenta la aportación que la técnica de interrupción de flujo puede hacer a los cambios de escala en estudios del transporte de solutos y las posibilidades que ofrecen los dispositivos experimentales que puedan aplicarla, los objetivos de este trabajo fueron:

- 1) presentar un dispositivo experimental que permita el trabajo con columnas de gran tamaño en condiciones de flujo estacionario y no estacionario, con seguimiento automático de la concentración y volumen del efluente.
- 2) discutir el papel del flujo preferencial y la difusión molecular bajo un régimen periódico de riego, como aplicación práctica de la técnica de flujo interrumpido.

## 2.- Materiales y Métodos

En este estudio se ha utilizado un dispositivo experimental preparado para trabajar con columnas de PVC (los diámetros utilizados han sido 250 y 300 mm, aunque existen mayores en el mercado), con 6 mm. de grosor de pared. Este material ha mostrado un buen comportamiento en la extracción de monolitos de suelo inalterado, ya que tiene una densidad relativamente baja (aptitud para el transporte), admite un mecanizado relativamente fácil y puede pegarse y sellarse químicamente de manera sencilla. Las dimensiones corresponden a medidas comerciales de material extensamente utilizado en conducciones hidráulicas, por lo que es relativamente barato y fácil de conseguir en el mercado. Convenientemente biselado en el extremo a introducir en el suelo, ha permitido la extracción de monolitos de suelo inalterado de 1 m de profundidad con ayuda del mecanismo hidráulico de un tractor. El prototipo utilizado en este estudio fue, sin embargo, relleno con suelo alterado, puesto que su objeto era estudiar los mecanismos en un sistema lo más isotrópico posible, evitando en lo posible el flujo preferencial en macroporos y en el posible flujo en las paredes de la columna.

Se utilizó un suelo franco arenoso, obtenido del horizonte A de un *Typic Xerofluvent* en la finca experimental de Zamadueñas (Valladolid). Se siguió el proceso descrito por Corwin (2000), para ello el relleno se realizó en varias etapas, utilizando ciclos de humedecido y secado en cada etapa como ayuda a la compactación. Para disminuir el flujo preferencial por las paredes de la columna se instalaron tres anillos de 1,5 cm de anchura que actuaban como deflectores a 10, 30 y 50 cm. por debajo de la superficie del suelo.

En la parte inferior de la columna se instaló una placa de cerámica porosa de 1 bar de presión de burbujeo y 50 mL/h/cm<sup>2</sup>/14.7 psi (Soilmoisture Equipment Corp., Santa Barbara CA), aunque en diseños posteriores se ha recurrido a arena sintética de tamaño de partícula

aproximado 73  $\mu\text{m}$  (Eijkelkamp, Giesbeck, Holanda), debido principalmente a la fragilidad que muestran las placas en columnas de este radio. La placa va apoyada sobre una rejilla metálica a su vez asentada en una pieza mecanizada en nylon, con sección interior cónica conectada al sistema de colección de efluente.

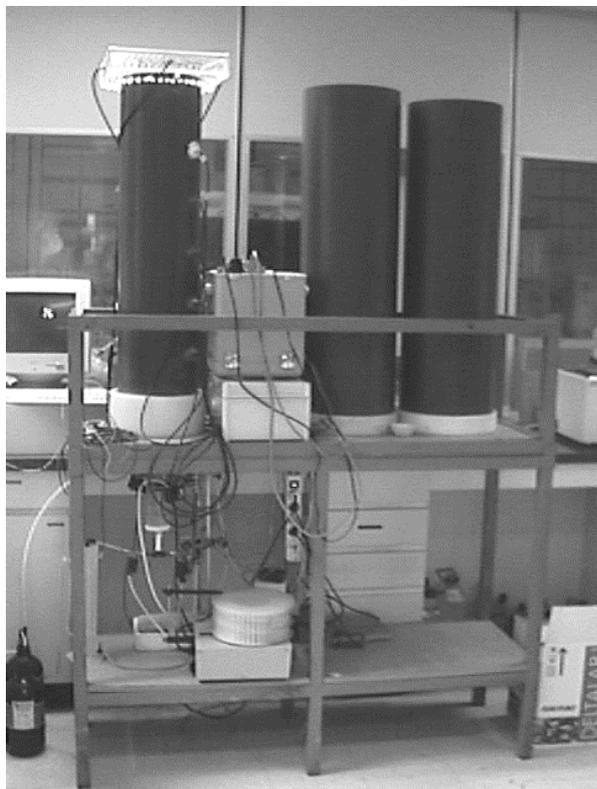


Fig. 1. Bancada con tres columnas de suelo. La de la izquierda muestra el dispositivo experimental presentado.

El sistema de colector de efluente consta de una cámara de recogida de lixiviado con tres conexiones gestionadas por electroválvulas: 1) una línea de vacío (que establece la succión), 2) una entrada de aire (para despresurización), 3) una toma al sistema de colección de fracciones y 4) una salida de desagüe para el sistema de medición de volúmenes. Todo ello gestionado desde un programa de ordenador. La cámara de recogida del lixiviado va conectada al soporte y se trata de un cilindro de metacrilato con conexiones al sistema de toma de muestras, al sistema de vacío y a la entrada de aire. Las tres conexiones están controladas por electroválvulas cuya secuencia de operación permite la toma de muestra del efluente para su posterior cuantificación de volumen y análisis químico.

La línea de vacío está compuesta por dos depósitos de seguridad que previenen que el líquido llegue a la bomba. El vacío es generado por una bomba de paletas GAST 0523-101Q-G21DX (Haskel Ibérica, España), emplazada tras una pantalla fonoabsorbente para disminuir el ruido.

El sistema de toma de muestras es un colector de fracciones de cromatografía (Micron Analítica, Madrid) que permite programación por tiempos o gestión desde el

ordenador. Dispone de un carro con 136 tubos de 9 mL de capacidad que toman muestras alícuotas del efluente periódicamente. Un programa de ordenador se encarga de gestionar la posición del plato giratorio del colector de fracciones y electroválvulas.

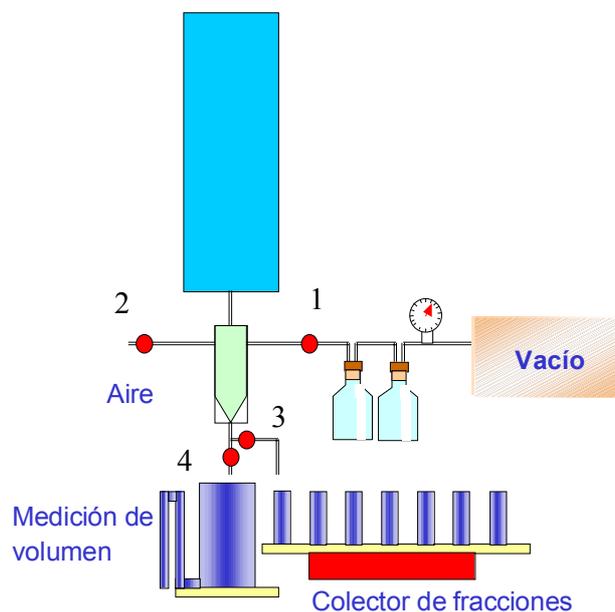


Fig 2. Esquema del sistema de colección de fracciones y medida de volúmenes eluidos.

El volumen es recogido en un depósito de 1 litro de capacidad con un transductor de presión que opera en el intervalo 0-1 PSI actuando de sensor de nivel (previamente calibrado) y conectado al programa de adquisición de datos. El depósito lleva instalado un sifón que evita posible rebose del efluente recogido, vaciando el depósito cuando el contenido alcanza 1 L (Fig 2). El vaciado es registrado por el sensor de nivel de forma que el programa de ordenador lleva registro del volumen total lixiviado aunque éste supere con creces la capacidad del depósito. El programa de adquisición de datos desarrollado permite además la conexión de un sistema TRASE con multiplexor, y cualquier otro sensor con señal electrónica (tensiómetros, sondas de temperatura, etc.).

En la parte superior de la columna, tal como se aprecia en la Fig. 1, está instalado un sistema de aplicación de agua (y disoluciones en general) diseñado en el I.C.I.A. para optimizar la homogeneidad en la distribución de la cantidad de agua aplicada. Este sistema consta de una caja de metacrilato alimentada por una bomba (peristáltica o de cromatografía) que permite regular un amplio intervalo de caudales (0-14 L/día aprox.) y que utiliza una matriz de agujas para la aplicación homogénea en la parte superior de la columna (Fig. 3).

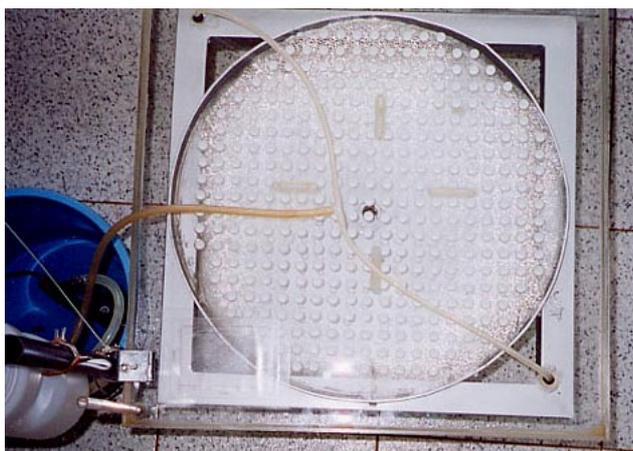


Fig. 3. Sistema de aplicación homogénea de agua en la parte superior de la columna.

El experimento se inició partiendo del suelo saturado y aplicando 2700 mL de una solución de 100 µg/g de ácido pentafluorobenzóico utilizado como trazador no reactivo y no adsorbido en el suelo. Las siguientes aplicaciones de agua sin trazador (eventos 2 a 9) tuvieron lugar a 0.7, 1.6, 2.4, 5.2, 5.8, 6.7, 7.8 y 8.7 días respecto del inicio del experimento. Las muestras de efluente fueron recogidas a intervalos variables dependiendo del volumen esperado, que depende del tiempo transcurrido desde la aplicación. Así, las muestras eran tomadas a intervalos de 0,2 horas (aproximadamente) durante la primera hora, a intervalos de 0,5 durante las 5 – 6 horas siguientes y a intervalos de una hora hasta el siguiente evento de riego.

La concentración de PFB fue determinada *off-line*: una fracción de las muestras tomadas en cada intervalo (unos 3 cm<sup>3</sup> era filtrada a través de un filtro acuoso de 0,45 µm y almacenada en viales para su análisis por HPLC utilizando una columna C18 Prodigy 5µ ODS (3) 100, a una Longitud de onda de detección de 220nm (ultravioleta) y empleando como fase móvil AcN: H<sub>2</sub>O en proporción de 80:20 y 1.2 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

### 3.- Resultados y Discusión.

La Figura 4 muestra la evolución de la concentración del efluente µg/g y el flujo estimado en mL/h. Los círculos representan las concentraciones de los viales analizados a lo largo del experimento y los puntos unidos por una línea representan el flujo, que fue calculado a partir de la relación (volumen efluente)/(tiempo desde el último muestreo).

Después de cada aplicación de agua se observa un pico en el efluente que puede ser atribuido a la contribución de la macroporosidad al flujo total. Claramente se observan los picos correspondientes a la aplicación inicial y a los ocho eventos de riego descritos en la sección anterior de este trabajo. El tiempo transcurrido fue superior entre el tercer y cuarto evento de riego, lo que provocó una disminución del

contenido de humedad en el suelo de la columna (en la figura puede observarse que, aunque a niveles bajos, el flujo se mantiene prácticamente los tres días). Probablemente consecuencia de ello es que el pico del volumen del efluente es menos pronunciado después de ese evento.

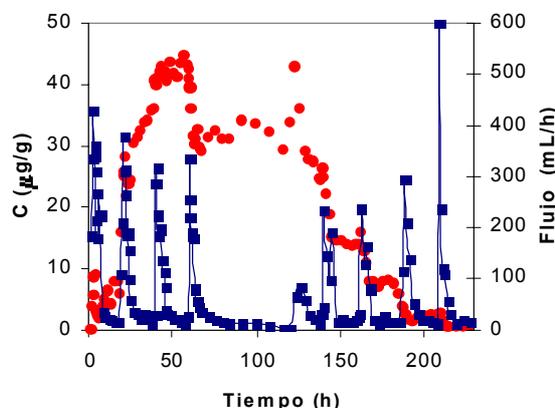


Fig. 4. Evolución de la concentración y volumen del efluente durante el experimento (8 eventos de riego)

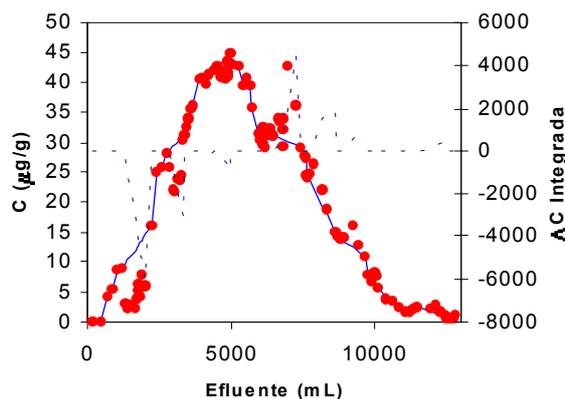


Fig. 5. Evolución de la concentración frente al volumen del efluente durante el experimento.

Respecto a la concentración de trazador, se observa un incremento durante las primeras aplicaciones como tendencia general, aunque las concentraciones descienden ligeramente después de cada evento de riego, respondiendo a un efecto de “lavado” del soluto contenido en las regiones de macroporosidad.

La Figura 5 muestra una forma alternativa para la discusión de resultados, representando concentración frente a volumen del efluente. Los puntos discretos representan los valores de concentración (equivalentes a los representados en la Figura 4), mientras que la línea continua ha sido obtenida excluyendo los datos correspondientes a las perturbaciones en la concentración generadas por la interrupción del flujo entre eventos de riego. Así, la desviación de la curva de ruptura experimental (puntos discretos) de la línea continua, constituye una forma de valorar las perturbaciones

originadas por la interrupción de flujo. La línea discontinua representa las diferencias entre el área de las curvas de ruptura con y sin perturbaciones, expresadas en unidades aproximadas de masa ( $\mu\text{g}/\text{mg} \times \text{mL} \approx \mu\text{g}$ , suponiendo la densidad de la disolución  $\approx 1 \text{ mg}/\text{mL}$ ). Esta figura muestra cómo claramente las perturbaciones en la curva de ruptura del trazador que han de ser atribuidas a procesos de no-equilibrio durante el transporte de solutos.

En la zona de inyección de trazador (parte de la curva en la que aumenta la concentración del efluente), el flujo a través de macroporos es predominante y las concentraciones de PFB en los macroporos son superiores a la concentración en la matriz del suelo. Al producirse una interrupción del flujo, tiene lugar una difusión del soluto desde los macroporos a la matriz del suelo, de forma que la cantidad de trazador en los macroporos disminuye. Al reestablecerse el flujo (cuando tiene lugar una nueva aplicación), la concentración observada en el efluente disminuye en comparación con la esperada para un flujo estacionario.

En la zona de la curva que corresponde al desplazamiento del soluto (cuando disminuye la concentración) el proceso es inverso: la concentración en los macroporos es inferior y aumenta debido a los procesos de difusión que tienen lugar en cada interrupción del flujo. Ante un nuevo evento de riego, la concentración del efluente experimenta una desviación positiva respecto de la curva esperada en condiciones estacionarias de flujo.

La existencia de estas perturbaciones evidencia tanto la presencia de un no-equilibrio durante el transporte del soluto, como la existencia de procesos difusivos entre las regiones de macro y microporosidad. La Figura 6 muestra los valores absolutos de las perturbaciones calculadas en unidades de masa aproximadas, como se ha comentado anteriormente. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta el tiempo transcurrido entre los eventos tercero y cuarto, tres veces más que en el resto. Por tanto, el tiempo se muestra como un factor para que pueda completarse la transferencia de materia cuando la difusión se convierte en el mecanismo dominante después de una disminución o cese del flujo advectivo. A partir de estos datos, puede concluirse que se requiere un tiempo considerable (superior a 3 días) para alcanzar el equilibrio entre las regiones de macro y microporosidad en el suelo.

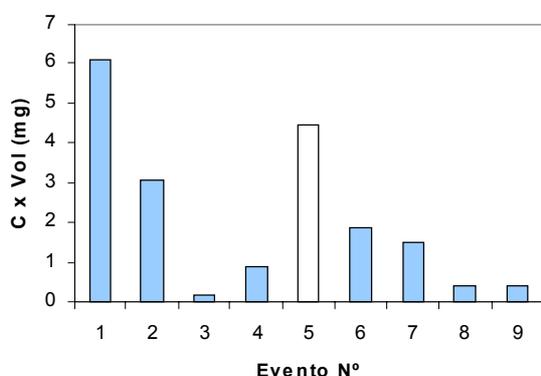


Fig. 6. Magnitud de las perturbaciones tras cada uno de los 9 eventos de

riego. En distinto color el evento tras una interrupción tres veces más prolongada)

Aparentemente en contra de los resultados aquí presentados, variando el tiempo de la interrupción Lafrance y Laponte (1998) no encontraron diferencias en la perturbación, concluyendo que los procesos de no equilibrio en el transporte de pireno en experimentos de descontaminación. Sin embargo, los intervalos estudiados no sobrepasaron las 15 h, tiempo muy inferior al utilizado en nuestros experimentos (en los que hemos alcanzado hasta 72 horas aproximadamente).

Lejos de este punto de equilibrio (en interrupciones de duración menor a un día), las perturbaciones en la concentración también son observadas. En nuestras condiciones experimentales, la magnitud de la perturbación dependió de la posición a lo largo de la curva de ruptura. Este efecto puede ser atribuido a la presencia de otros mecanismos como dispersión axial (Brusseau, 1989), aunque la explicación más probable es que la transferencia de materia es de esperar que sea proporcional a las diferencias de concentración entre las regiones. Así, la magnitud de la perturbación ha de ser mayor cuando la pendiente de la curva es mayor (ya sea aumentando o disminuyendo), para un mismo intervalo de tiempo en la interrupción.

#### 4.- Conclusiones

La primera conclusión práctica de este trabajo ha de referirse al dispositivo experimental que se presenta. Este sistema resultó una herramienta de trabajo muy útil para la generación de condiciones de flujo de muy diversa índole, desde el estado estacionario hasta la simulación de situaciones de riego periódico, con las ventajas de un seguimiento automatizado del volumen y concentración del efluente (mediante muestreo de fracciones). El dispositivo experimental presentado ha mostrado su capacidad para proporcionar información valiosa del movimiento de solutos en cualquier medio, y en monolitos de suelo en particular.

El flujo en macroporos que tuvo lugar después de cada evento de riego originó gradientes de concentración entre diferentes regiones del suelo. Esta transferencia de materia fue el mecanismo de transporte dominante entre eventos de riego, resultando en perturbaciones en la curva de ruptura después de cada aplicación.

La magnitud de la perturbación decreció con la pendiente de la curva, revelando que la transferencia de materia es la causa más probable de la perturbación. Además, la magnitud de la perturbación incrementó cuando aumentó el tiempo entre eventos, indicando que se requieren tiempos elevados (superiores a tres días) para alcanzar el equilibrio. En la práctica, estos resultados muestran que el flujo intermitente produce un lixiviado menor durante la inyección, pero un lavado más eficiente durante la elución del soluto.

**Agradecimientos.** Este estudio se ha llevado a cabo dentro del proyecto IDEASS (SC99-024-C2), financiado por el Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA), que cuenta, además, con financiación F.E.D.E.R.

## 5.- Referencias

- Álvarez-Benedí J., Muñoz-Carpena R., Herguedas A., Bolado S., y A.R. Socorro., 1998, Estimación de la dispersividad en un suelo sorribado en experimentos de transporte en columnas. En A. González Martínez, D.L.Orihuela Clavo, E. Romero Macías, R. Garrido Morillo (eds.), *Progresos en la Investigación en Zona No Saturada*. Universidad de Huelva, Publicaciones, 129-147.
- Álvarez-Benedí J., T. Isla, A. Cartón, S. Bolado, 1999. Efecto de la velocidad de flujo en los parámetros de transporte de solutos. En: Muñoz-Carpena R., Ritter A., Tascón C., (eds.) *Estudios de la Zona no Saturada del Suelo*, ICIA, Tenerife. Pp:157-161.
- Brusseau M.L., P.S.C. Rao, R.E. Jessup, J.M. Davidson, 1989. Flow interruption: a method for investigating sorption nonequilibrium. *J. Contam. Hydrol.*, 423-240.
- Cote C., P. Ross and K. Bristow, 1999, Solute transport in structured soils: exchange between fast and slow moving regions. WISPAS newsletter. May 1999, Publ. HortScience, New Zealand.
- Corwin D.L., 2000, Evaluation of a simple lysimeter-design modification to minimize sidewall flow, *J. Contam. Hydrol.* 42:35-49.
- Flury M., H. Flüher, W.A. Jury, J. Leuenberger, J., 1993, Susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study. *Water Resour. Res.* 30:1945-1954.
- Flury M., W.A. Jury, E.J. Klodivko, 1998, Field-Scale Solute Transport in the vadose zone: experimental observations and interpretation. In Selim H.M. y Ma L., (eds): *Physical nonequilibrium in soils: modeling and application*. Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan. Pp:349-369.
- Fried J. J., M. A. Combarous, 1971, Dispersion in porous media. In Ven Te Chow (ed): *Advances in hydroscience n° 7*. Academic Press, New York. Pp:169-282.
- Goltz M.N., P.V. Roberts, 1988. Simulations of physical nonequilibrium solute transport models: Application to a large-scale field experiment. *J. Contam. Hydrol.* 3:37-63.
- Jardine P.M., R. O'Brien, G.V. Wilson, J.P. Gwo, 1998, Experimental Techniques for confirming and quantifying physical nonequilibrium processes in soils. In Selim H.M. y Ma L., (eds): *Physical nonequilibrium in soils: modeling and application* Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan. Pp:243-271.
- Koch S., H. Flüher, 1993, Non-reactive solute transport with micropore diffusion in aggregated porous media determined by a flow-interruption method, *J. Contam. Hydrol.* 14:39-54.
- Lafrance P. Lapointe M., 1998, Mobilization and co-transport of pyrene in the presence of *Pseudomonas aeruginosa* UG2 biosurfactants in sandy soil columns. *Ground Water Monitoring & Remediation.* 18(4):139-147.
- Reedy, O.C., P.M. Jardine, G.V. Wilson, and H.M. Selim. 1996. Quantifying the diffusive mass transfer of nonreactive solutes in columns of fractured saprolite using flow interruption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60:1376-1384.
- Vanderborght J., A. Timmerman, J. Feyen, 2000, Solute Transport for Steady-State and Transient Flow in Soils with and without macropores. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:1305-1317.
- Zurmühl T., 1998, Capability of convection-dispersion transport models to predict transient water and solute movement in undisturbed soil columns. *J. Contam. Hydrol.* 30:101-128.