



Universidad Nacional de La Plata  
Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas

**MODELOS DE FLUJO DE AGUA Y DE EXCESO DE  
DENSIDAD DE CARGA ELÉCTRICA EN MEDIOS  
POROSOS DE SATURACIÓN VARIABLE**

por

Geof. Mariangeles Soldi

Director: Dr. Luis Guerracino  
Codirector: Dr. Damien Jougnot

Tesis presentada para obtener el grado académico de  
Doctora en Geofísica

LA PLATA, ARGENTINA  
- ABRIL DE 2020 -



# **MODELOS DE FLUJO DE AGUA Y DE EXCESO DE DENSIDAD DE CARGA ELÉCTRICA EN MEDIOS POROSOS DE SATURACIÓN VARIABLE**

## **Autora**

Geof. Mariangeles Soldi

## **Directores**

Dr. Luis Guerracino  
Director de tesis

Dr. Damien Jougnot  
Codirector de tesis

## **Miembros del Jurado**

Dra. Claudia Ravazzoli

Dr. Sebastián Dietrich

Dr. Germán Rubino

Dra. Claudia Ravazzoli  
Presidenta del Jurado



*A mis padres*



# Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a la Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas de la Universidad Nacional de La Plata por brindarme el lugar y el soporte para realizar este trabajo.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por la financiación de mi formación de posgrado.

Al Ministerio de Educación y Deportes de la República Argentina, al Ministerio de Asunto Exteriores y Desarrollo Internacional de la República Francesa, y al Laboratorio UMR 7619 METIS por financiar mis estadías de investigación en Francia. También quiero agradecer a la Universidad Sorbonne (antes Universidad Pierre y Marie Curie) por haberme dado el lugar de trabajo en aquel país y a Campus France por su valiosa ayuda con la organización y gestión administrativa.

A quienes me acompañaron día a día durante toda esta etapa.

A mis directores el Dr. Luis Guerracino y el Dr. Damien Jougnot, gracias por su paciencia, por brindarme sus conocimientos, por guiarme y motivarme a superarme cada día. Gracias por todo el tiempo que dedicaron para que esta Tesis se materialice.

A los miembros del jurado, la Dra. Claudia Ravazzoli, el Dr. Germán Rubino y el Dr. Sebastián Dietrich. Gracias por dedicar su tiempo a la lectura de este trabajo, por sus valiosas sugerencias y correcciones que hicieron de ésta una mejor Tesis.

A mis amigos y compañeros del “Obser”, por los almuerzos compartidos, los mates y las charlas para descontracturar y calmar los nervios y la ansiedad que surgían en distintos momentos de esta etapa.

Y a mi familia, tanto de sangre como del corazón, que es la fuerza que me impulsa a seguir adelante y me apoya incondicionalmente para continuar mi formación. En especial quiero agradecer a mi mamá por preocuparse y ocuparse, por estar atenta y por hacer de soporte tantas veces y en particular en este último trayecto del Doctorado. A mis padres dedico esta Tesis, y dedicaré todo mi trabajo, hoy y siempre.



# Resumen

En numerosos problemas de hidrogeofísica se estudian fenómenos y propiedades a escala macroscópica que tienen su origen en procesos de flujo que ocurren a escala microscópica. Para mejorar la comprensión y la modelización de estos fenómenos resulta necesario contar con una precisa descripción del flujo a escala microscópica para luego mediante técnicas de upscaling obtener una descripción a escala macroscópica. En particular, las irregularidades que presenta el espacio poral son una de las causas del fenómeno de histéresis que se observa en el flujo de agua en condiciones de saturación parcial. Por otro lado, el fenómeno de arrastre de cargas eléctricas a nivel poral debido al movimiento del agua genera una diferencia de potencial medible en la superficie del terreno. La medición de este potencial electrocinético se considera el único método geofísico capaz de caracterizar al flujo de agua de manera no invasiva. En ese contexto, en el presente trabajo de Tesis se desarrollaron modelos analíticos para describir el movimiento de agua y la densidad del exceso de carga eléctrica en medios porosos bajo condiciones de saturación parcial. En primer lugar, se desarrolló un modelo constitutivo que permite estimar la saturación y la conductividad hidráulica considerando el fenómeno de histéresis. Para la deducción del modelo, el espacio poral se representó mediante tubos capilares con constrictividades periódicas lo que permitió obtener una caracterización del flujo en la microescala. Luego, para la descripción del medio a escala macroscópica, se consideró una ley fractal de distribución de tamaño de poros y propiedades físicas obteniéndose expresiones analíticas cerradas para la saturación y la conductividad hidráulica en función de la altura de presión. En segundo lugar, se derivó un modelo para determinar la densidad del exceso de carga eléctrica que es arrastrado por el flujo de agua. En este caso, la geometría adoptada para representar al medio poroso es de tubos capilares tortuosos no constrictivos. A partir de esa geometría y de la descripción del flujo se obtuvo una expresión analítica cerrada que permite estimar la densidad del exceso de carga eléctrica en función de la saturación, la permeabilidad, parámetros petrofísicos y propiedades químicas del agua. Finalmente, con el objetivo de analizar el efecto de histéresis en la densidad del exceso de carga eléctrica se consideró el modelo constitutivo desarrollado en la primera etapa de este trabajo de Tesis, las expresiones analíticas resultantes son cerradas y describen en forma explícita el fenómeno de histéresis. Este modelo constituye un avance significativo en el estudio del arrastre de cargas eléctricas en medios parcialmente saturados pues es el primer modelo analítico que considera efectos histeréticos. Todos los modelos desarrollados en la presente Tesis fueron testeados con datos experimentales, de laboratorio y de campo, y comparados con modelos previos de la literatura, obteniéndose excelentes ajustes. Los aportes realizados en este trabajo de Tesis evidencian la importancia de una precisa caracterización en la microescala para la determinación de propiedades medibles en la macroescala. Asimismo, los resultados obtenidos sientan las bases para una mayor comprensión de los fenómenos de histéresis y del arrastre de densidad de carga eléctrica en medios porosos parcialmente saturados que resulta fundamental para la utilización del potencial electrocinético como herramienta de monitoreo de aguas subterráneas.



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	vii
<b>Resumen</b>	ix
<b>1. Introducción</b>	1
1.1. Generalidades . . . . .	1
1.2. Flujo no saturado . . . . .	8
1.2.1. Descripción del flujo en la microescala . . . . .	8
1.2.2. Descripción del flujo en medios porosos . . . . .	11
1.2.3. Modelos constitutivos clásicos . . . . .	15
1.3. Potencial electrocinético . . . . .	19
1.3.1. Distribución de cargas eléctricas en el agua poral . . . . .	20
1.3.2. Descripción macroscópica del fenómeno electrocinético . .	23
1.4. Estructura del trabajo de Tesis . . . . .	32
<b>2. Histéresis en el modelado de flujo no saturado</b>	35
2.1. Introducción . . . . .	35
2.2. Descripción de los contenidos del artículo científico . . . . .	39
2.2.1. Desarrollo del modelo . . . . .	39
2.2.2. Principales aportes . . . . .	48
2.3. Artículo publicado . . . . .	49
<b>3. Modelo de la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva</b>	65
3.1. Introducción . . . . .	65
3.2. Descripción de los contenidos del artículo científico . . . . .	68
3.2.1. Desarrollo del modelo . . . . .	68
3.2.2. Comparación con datos experimentales . . . . .	74
3.2.3. Principales aportes . . . . .	76
3.3. Artículo publicado . . . . .	77
<b>4. Histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva</b>	93
4.1. Introducción . . . . .	93
4.2. Descripción de los contenidos del artículo científico . . . . .	95
4.2.1. Desarrollo del modelo . . . . .	96
4.2.2. Análisis del modelo y comparación con datos . . . . .	101

## **ÍNDICE GENERAL**

---

4.2.3. Principales aportes . . . . .	105
4.3. Artículo en revisión . . . . .	106
<b>5. Conclusiones</b>	<b>141</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>147</b>

# Capítulo 1

## Introducción

En este Capítulo se plantea la importancia de estudiar los recursos hídricos subterráneos y procesos asociados al movimiento de agua en el suelo. Se detallan brevemente los conceptos básicos de las propiedades hidráulicas y de los modelos constitutivos. Se hace un particular enfoque al flujo de agua en la zona no saturada del terreno y se introduce el concepto de potencial electrocinético y su relación con el flujo de agua. Finalmente, se realiza una descripción de los contenidos de la presente Tesis.

### 1.1. Generalidades

La zona que se encuentra próxima a la superficie de la Tierra comprendida entre el límite inferior del agua subterránea hasta la parte superior de la vegetación se denomina *zona crítica*. En 2001, el Comité de Oportunidades de Investigación Básica en Ciencias de la Tierra del Consejo Nacional de Investigación de los Estados Unidos señaló la importancia a futuro de este concepto como integrador de disciplinas y necesario para abordar problemas interconectados (National Research Council, 2001). El mencionado Consejo definió la zona crítica como “el entorno heterogéneo, cercano a la superficie, en el cual las interacciones complejas que involucran rocas, suelo, agua, aire y organismos vivos regulan el hábitat natural y determinan la disponibilidad de recursos para mantener la vida”. En esta zona tienen lugar una serie de complejos procesos físicos, químicos, biológicos y geológicos que controlan los ciclos de energía, agua y carbono, como así también el transporte de nutrientes y contaminantes, y la composición atmosférica (p. ej., Anderson et al., 2007; Chorover et al., 2007). Existen diferentes términos utilizados en la literatura para referirse a la zona crítica que hacen alusión al espesor

## **1. Introducción**

---

de dicha zona, como por ejemplo, “la delgada capa de la superficie de la Tierra y de su entorno cercano” (Guo y Lin, 2016) y “la piel frágil del planeta” (Brantley et al., 2007). Estudios recientes relacionados al espesor de esta zona indican que este varía entre 0.7 m y 223.5 m a nivel mundial, con un valor promedio de 36.8 m en las áreas continentales (Xu y Liu, 2017).

El vínculo entre todos los sistemas que componen la zona crítica es el agua ya que ella es la vía que permite los distintos procesos asociados a flujos de energía y material (Giardino y Houser, 2015). Al comparar con el contenido de agua en la atmósfera y con los cuerpos de agua superficiales, el agua subterránea representa el mayor volumen de este recurso y el componente activo de esta zona con mayores interacciones con los procesos de la superficie terrestre (p. ej., Leung et al., 2011; Lin et al., 2011). Este recurso constituye el 62 % del volumen de agua dulce disponible en el planeta, lo que significa cuatro órdenes de magnitud más que las aguas superficiales (United Nations, 2006). Asimismo, se estima que los sistemas de aguas subterráneas en todo el mundo proporcionan del 25 al 40 % del agua potable (Morris et al., 2003) y que alrededor del 60 % del agua subterránea extraída se usa para sostener la agricultura en climas áridos y semiáridos (United Nations, 2006).

El término agua subterránea hace referencia al agua del terreno que se encuentra por debajo del nivel freático en suelos y formaciones geológicas completamente saturadas. Sin embargo, existe una zona del subsuelo por encima del nivel freático donde también puede encontrarse agua circulando por los poros, pero en este caso el espacio poral está parcialmente ocupado por agua y aire (Bear, 1998). Dentro de la zona crítica pueden definirse entonces dos regiones de particular interés en relación al agua subterránea: la zona saturada y la no saturada. Entre los motivos de interés en estas zonas se destacan que en la zona saturada se almacena el agua explotada para consumo humano y actividades agrícolas, mientras que la zona no saturada es aquella de la que se abastecen de agua tanto la vegetación como los cultivos (salvo aquellos cuya ubicación les permite abastecerse directamente de acuíferos someros), y también, esta zona, cumple el rol de fuente de recarga de acuíferos (Shukla, 2013). Estas importantes funciones de la zona no saturada conlleva a un especial interés en estudiar el flujo de agua en relación al transporte de contaminantes. Además, esta zona resulta de interés para diversas disciplinas en lo concerniente a la investigación de las propiedades de tensión-deformación de los suelos y su dependencia con el contenido de agua en el contexto de la geomecánica y geotécnica, o al estudio del rol del suelo como amortiguador de la erosión y la escorrentía.

Para el estudio del movimiento del agua se distingue que, en la zona saturada, todo el espacio poral que compone al suelo está ocupado por agua resultando entonces en un flujo monofásico. Mientras que en la zona no saturada, el flujo es bifásico ya que el espacio poral está ocupado por agua y aire (Bear, 1998). Bajo ciertas aproximaciones que se detallarán en la siguiente Sección, el estudio del flujo de agua en medios porosos parcialmente saturados puede describirse mediante la ecuación de Richards (1931). Esta ecuación diferencial es altamente no lineal lo que representa un alto grado de complejidad para su resolución. Por ello, para resolver esta ecuación, resulta necesario contar con modelos constitutivos que brindan una caracterización del flujo en medios parcialmente saturados. Estos modelos teóricos definen una respuesta intrínseca generalmente como relaciones entre flujos y las fuerzas que los impulsan. Así pues, los modelos constitutivos permiten relacionar a las distintas variables que caracterizan al flujo de agua entre sí. Es decir que establecen relaciones entre el contenido de agua, la saturación, la conductividad hidráulica y la altura de presión. Por consiguiente, la ecuación de Richards puede expresarse en función de una sola variable permitiendo su resolución.

La caracterización del flujo de agua es fundamental tanto para aplicaciones como estudios hidrológicos, climáticos, agrícolas y domésticos. En el campo de la hidrogeofísica se han desarrollado métodos que permiten caracterizar y medir en forma precisa las propiedades hidráulicas y el flujo para diferentes resoluciones y escalas espacio-temporales de la zona crítica (Rubin y Hubbard, 2005).

El ensayo de bombeo es un experimento de campo clásico en el que se extrae agua de un pozo a un caudal controlado y se mide la respuesta del nivel a la extracción en uno o más pozos de observación cercanos. Opcionalmente también se puede medir en el pozo que se realiza el bombeo, denominado pozo de control. A partir de los datos resultantes que consisten en mediciones en los diferentes pozos utilizando piezómetros, conociendo, además, la tasa de bombeo y el caudal extraído, se estiman las propiedades hidráulicas de la zona de estudio (p. ej., Rovey y Cherkauer, 1995; Butler Jr y Healey, 1998; Ha et al., 2019). Este método insume mucho tiempo de trabajo tanto desde la planificación como durante la adquisición cuando se deben medir y controlar los caudales, y eliminar el agua bombeada. Además, este método resulta altamente invasivo por los volúmenes de agua que se extraen.

El método del georadar (GPR<sup>1</sup>) se basa en transmitir pulsos de energía electromagnética de radiofrecuencia que se propagan a través del suelo hasta reflejarse

---

<sup>1</sup>Por sus siglas en inglés, *ground penetrating radar*.

## **1. Introducción**

---

debido a un cambio en las propiedades dieléctricas del mismo. La cantidad de energía reflejada depende del contraste de permitividad dieléctrica relativa que, a su vez, se relaciona con el contenido de agua en el suelo (Annan, 2005). El equipamiento necesario para implementar este método geofísico no invasivo es un radar portátil y una antena receptora. A partir de mediciones periódicas de GPR en una sección del terreno, se obtienen imágenes tomográficas del subsuelo que pueden utilizarse para caracterizar variaciones espacio-temporales del nivel freático y patrones de flujo de agua subterránea (p. ej., Gish et al., 2002; Doolittle et al., 2006). Las imágenes que brinda este método pueden alcanzar los primeros 30 m del subsuelo en algunos casos y aportan información cualitativa de la dirección del flujo de agua. Sin embargo, si se requieren datos sobre la velocidad del mismo será necesario contar con algún pozo cercano y un piezómetro para medirla y complementar la información.

El método gravimétrico constituye otra herramienta para detectar variaciones de contenido de agua en el suelo. Esto se debe a que un cambio en el contenido de agua genera un cambio en la densidad del suelo, lo que conduce a una variación en la aceleración gravitacional local. Los gravímetros superconductores actuales cuentan con una alta precisión que permite detectar variaciones de gravedad de pequeña magnitud (p. ej., Christiansen et al., 2011). Las variaciones observadas pueden brindar información sobre la trayectoria del flujo de agua en el suelo (p. ej., Chapman et al., 2008). No obstante, una cuantificación de la velocidad del flujo requerirá la incorporación de un método complementario como sucede con la técnica de GPR.

La caracterización del flujo mediante pruebas con trazadores se basa en inyectar un volumen conocido de agua, que contenga a la sustancia trazadora, en la zona de interés y monitorear su evolución espacio-temporal. Estas pruebas se pueden realizar a partir de un único o múltiples pozos, y entre los marcadores comúnmente utilizados se encuentran los químicos y el calor (p. ej., Wagner et al., 2014; Doro et al., 2015). Los experimentos con un solo pozo permiten identificar zonas de alto flujo en un perfil vertical (p. ej., Maurice et al., 2011). A partir de esas pruebas se obtienen resultados que son representativos en una zona reducida a las cercanías de la perforación utilizada, mientras que los experimentos con una mayor cantidad de pozos posibilitan el estudio de una zona mayor (p. ej., Ptak y Teutsch, 1994). En ambos casos, estos métodos permiten monitorear el contenido de agua, así como también estimar la conductividad hidráulica y estudiar la dispersión en la zona de interés (p. ej., Binley et al., 2002; Alumbaugh et al., 2002; Mosthaf et al., 2018). Entre los diferentes trazadores químicos que suelen

utilizarse se pueden mencionar los denominados trazadores ambientales, como por ejemplo el tritio o gases nobles, y trazadores radiactivos como por ejemplo el  $^{131}\text{I}$  que tiene un tiempo de desintegración muy corto (p. ej., Yang et al., 2001; Wang et al., 2008). Estos trazadores no presentan peligro alguno para las zonas de estudio, sin embargo, se debe tener en consideración que existen otros trazadores artificiales que representan potenciales riesgos ambientales debido a su alta persistencia en el medio poroso.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es un prometedor método para investigaciones hidrogeofísicas. Este método se basa en medir una señal de resonancia magnética generada por la excitación de las moléculas de agua al aplicar un campo magnético en la superficie del suelo. Cabe resaltar que esa señal de resonancia sólo tiene lugar si hay agua presente en los poros del suelo (Legchenko y Valla, 2002). Esta característica ha motivado el desarrollo de relaciones que vinculen los parámetros de la RMN con los parámetros hidráulicos obteniéndose así información del contenido de agua y del tamaño de los poros a partir de la amplitud de dicha señal y del tiempo que tarda en relajarse (p. ej., Plata y Rubio, 2011; Gao y Li, 2015). Las limitaciones para la utilización de la RMN, en particular para la zona no saturada, son que la cantidad de agua sea suficiente para que la amplitud de la señal sea superior al ruido electromagnético ambiental y al umbral instrumental, y por otra parte, que el tiempo de relajación de la señal sea superior al tiempo de retardo instrumental y no esté distorsionado por la presencia de minerales magnéticos (Uriarte Blanco, 2011). Por estos motivos, a pesar de ser un método prometedor, aún se necesita mejorar la relación señal-ruido de la señal de RMN para que este método resulte más eficaz.

Los métodos eléctricos han sido ampliamente utilizados para el estudio de la zona no saturada y la caracterización hidráulica de los acuíferos. Estos métodos consisten en inyectar una corriente eléctrica en el suelo a través de dos electrodos de corriente y medir las diferencias de potencial eléctrico generadas utilizando un segundo par de electrodos (Orellana, 1982). Los sondeos eléctricos verticales permiten realizar estudios 1D, en profundidad, mientras que las tomografías eléctricas permiten una caracterización 2D del suelo a partir de una medición sucesiva de SEV en la superficie del terreno. En todos los casos, las medidas del potencial eléctrico están directamente relacionadas con la resistividad eléctrica. Esta propiedad petrofísica depende del contenido de agua, de la conductividad eléctrica del agua y del tipo de litología del suelo. Para modelizar el comportamiento de la resistividad eléctrica se han propuesto numerosas relaciones tanto teóricas como empíricas que describen a esa propiedad en función de los paráme-

## **1. Introducción**

---

tros mencionados, como por ejemplo las desarrolladas por Archie (1942) y Rubin y Hubbard (2005). La implementación de los métodos eléctricos ha permitido monitorear la variación del contenido de agua del suelo y brindar estimaciones de la conductividad hidráulica (p. ej., Amidu y Dunbar, 2007; Niwas et al., 2011; Dietrich et al., 2014). Sin embargo, para obtener una cuantificación de la velocidad del flujo en el suelo, estos métodos eléctricos resultan más eficaces al combinarlos con otros métodos geofísicos como ocurre con algunos de los métodos descritos previamente.

El método del potencial espontáneo resulta una alternativa de gran utilidad frente a los métodos previamente descriptos ya que es un método geofísico pasivo basado en la medición de diferencias de potencial eléctrico natural. Una de las contribuciones a la señal medida es la debida al potencial electrocinético que se origina principalmente por el movimiento de agua en el subsuelo, en particular en la zona no saturada. Este fenómeno se debe a que el flujo de agua produce el arrastre de una densidad de carga eléctrica presente en el agua que ocupa el espacio poral lo que genera una diferencia de potencial observable a escala macroscópica (Revil et al., 2006). Este método es altamente sensible a cambios en el flujo de agua (p. ej., Thony et al., 1997; Perrier y Morat, 2000; Doussan et al., 2002; Maineult et al., 2004) y al transporte de solutos por lo que es una valiosa herramienta para el estudio de dispersión de contaminantes en la zona crítica (p. ej., Maineult et al., 2005, 2006). Para su implementación sólo requiere de la utilización de electrodos no-polarizables y un voltímetro para efectuar las mediciones de las diferencias de potencial. Sin embargo, para la utilización de este método también es necesario conocer y modelar el potencial electrocinético para lograr una correcta interpretación de la señal medida. Las ventajas operativas, el bajo costo económico y el hecho de no invadir el medio hacen de este método una alternativa muy prometedora.

La capacidad de traducir las propiedades geofísicas medidas a partir de los métodos previamente mencionados en los parámetros hidrogeológicos de interés es de crucial importancia para obtener una caracterización hidráulica del subsuelo a partir de la utilización de esos métodos. Por este motivo resulta fundamental contar con buenas relaciones petrofísicas que permitan una correcta interpretación de la información brindada por las observaciones. Estos modelos relacionan variables que son observables a una escala macroscópica como puede ser una zona del terreno o muestras de laboratorio. Sin embargo, numerosos procesos observables en esa escala tienen su origen en procesos de flujo en la escala poral (Bear, 1998). Esto se debe a que los suelos son uno de los sistemas más complejos de la

naturaleza como resultado de cambios tanto físicos como químicos y biológicos. En la presente Tesis las escalas de poro y la representativa de una muestra de suelo se denominarán microscópica y macroscópica, respectivamente. La intrincada geometría que pueden presentar los componentes del suelo en la escala microscópica dan lugar a fenómenos como, por ejemplo, la adsorción de agua y productos químicos, la capilaridad, la histéresis, y el arrastre de cargas eléctricas. Este último fenómeno es la fuente generadora de la señal de potencial electrocinético y resulta de interés para la aplicación del método del potencial espontáneo como se mencionó previamente. En consecuencia, una precisa descripción del flujo a escala microscópica es indispensable para mejorar la comprensión y la modelización del flujo de agua y de las propiedades hidráulicas a escala macroscópica para luego poder vincularlas con alguna propiedad geofísica observada. En las siguientes Secciones se tratarán los principios teóricos para caracterizar el flujo de agua en la zona no saturada y para describir el potencial electrocinético y su relación con el movimiento del agua en los suelos tanto a escala de poro como a escala representativa de una muestra de suelo.

En la actualidad, la comunidad científica interesada en la zona crítica está abocada al desarrollo de dos ejes centrales. El primero de los ejes se basa en desarrollar nuevas estrategias de trabajo que vinculen los diferentes procesos que ocurren en la zona no saturada tales como el transporte de sustancias, la erosión del subsuelo o la absorción de agua de las raíces. El segundo de los ejes se basa en mejorar la comprensión de la conexión que existe entre procesos que tienen origen en la superficie con los originados en el subsuelo, como por ejemplo la lluvia y la infiltración. Con esos objetivos, se destaca que por un lado, resulta necesario contar con modelos que caractericen los procesos que ocurren en la zona no saturada a diferentes escalas, para lograr así describirlos y comprenderlos con mayor precisión. Asimismo, estos modelos pueden utilizarse en modelos globales o acoplados de la zona crítica que vinculen diferentes procesos de esta zona y que son afectados entre sí directa o indirectamente. En particular, en esta Tesis se dedica especial atención a las propiedades hidráulicas y al acoplamiento electrocinético, y contar con modelos que describan a estas propiedades y a este fenómeno resulta una valiosa contribución a los objetivos de los estudios de la zona crítica, tanto para el estudio de la zona no saturada como para su implementación en modelos acoplados.

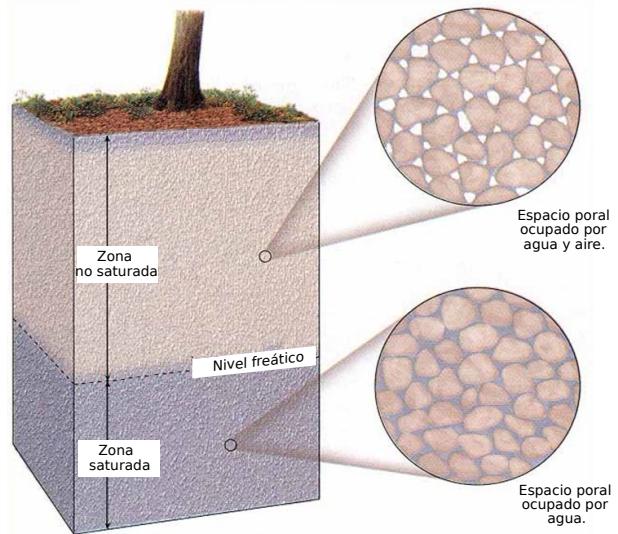
## 1.2. Flujo no saturado

Un medio poroso como el suelo está constituido por una matriz sólida y espacios vacíos, que conforman el espacio poral, los cuales pueden estar ocupados por uno o más fluidos. No obstante, una matriz con espacios vacíos aislados no es un ejemplo factible si se desea definir a un medio poroso en relación al flujo que circula por el mismo. En este caso resulta necesario que los poros estén interconectados, de manera que existan caminos continuos por los cuales los fluidos puedan desplazarse. El flujo no saturado que tiene lugar en el suelo es un caso especial de flujo multifásico a través de medios porosos donde las fases que lo componen son dos: aire y agua (ver Figura 1.1). Cabe aclarar que el agua que fluye por los poros es, desde un punto de vista químico, una solución (agua con una o más sustancias disueltas). No obstante, por razones de índole práctica suele referirse a esta fase como agua.

Las dos fases presentes en el flujo no saturado coexisten en el espacio poral y para una gran parte de los escenarios de interés de la hidrogeofísica pueden ser consideradas como un ejemplo de flujo bifásico inmiscible, es decir que los fluidos se desplazan entre sí sin mezclarse (Bear, 1998). Asimismo, las fracciones de agua y aire contenidas en el espacio poral varían temporal y espacialmente dando lugar a un flujo macroscópico que será influenciado por la estructura y textura del suelo, es decir, por el tamaño y la forma de los poros. Por ejemplo, los suelos arenosos generalmente tienen poros más grandes por lo que el agua fluye con mayor facilidad en comparación a un suelo con mayor contenido de arcilla el cual tendrá poros más pequeños. Por este motivo, para abordar el estudio del movimiento del agua en la zona no saturada, resulta necesario contar con una descripción rigurosa del medio que permita caracterizar en forma precisa al flujo en la macroescala para los distintos tipos de texturas.

### 1.2.1. Descripción del flujo en la microescala

En un medio poroso, el agua se desplaza por los conductos vacíos que se forman entre las paredes sólidas de la matriz. Las fuerzas que gobiernan este flujo son las fuerzas capilares, viscosas y de gravedad que actúan sobre el agua. Sin embargo, la contribución principal al movimiento del agua a escala microscópica es debida a las fuerzas capilares y viscosas (Bear, 1998). Por otra parte, otro factor fundamental para describir el perfil de velocidad del agua a escala de poro es la interacción que se establece entre las paredes sólidas de la matriz y la fase líquida dado que la misma determina la condición de borde entre las dos fases.



**Figura 1.1:** Esquema representativo de un medio poroso indicando las distintas zonas y los fluidos que ocupan el espacio poral. Figura tomada y adaptada de Tarbuck et al. (2005).

Como resultado de esas interacciones se obtiene que la velocidad del agua varía significativamente tanto dentro de un mismo camino interconectado como entre los diferentes caminos que se establecen en el espacio poral (Hillel, 1980).

La teoría de la mecánica de fluidos permite caracterizar las propiedades físicas tanto dinámicas como cinemáticas de un fluido cuando este se trata como un continuo a escala microscópica. Bajo esta consideración, la descripción del flujo de agua en un medio poroso requiere entonces la resolución de la ecuación de Navier-Stokes (Bear, 1998). De esta manera, se obtiene una descripción del perfil de velocidades del agua en el espacio poral. Para resolver esta ecuación es necesario introducir la condición de no desplazamiento en la interfase fluido-matriz, es decir que la velocidad del agua es nula en esta interfase. La aplicación de esta condición de borde se basa en contar con una parametrización de la geometría del medio, sin embargo, esto es prácticamente imposible al considerar lo compleja que puede ser la geometría de un medio poroso real. Por este motivo, los modelos conceptuales de medios porosos que se basan en una representación simplificada del espacio poral son una herramienta muy útil para la descripción del flujo (Kutílek y Nielsen, 1992).

Una de las características esenciales de un medio poroso, en relación al flujo de un fluido, es que limita la circulación del mismo a caminos bien definidos e interconectados. Debido a la presencia inmediata de las paredes de la matriz, la velocidad del fluido en un punto del espacio poral es esencialmente en la dirección

## 1. Introducción

---

paralela a las paredes, y no normal a ellas (Bear, 1998). En consecuencia, considerar esta característica para el desarrollo de modelos es fundamental para la correcta descripción del flujo. Si bien diferentes geometrías pueden considerarse para representar al espacio poral que cumplen con esa condición, la conceptualización de un poro como un tubo capilar cilíndrico simplifica enormemente el modelado y la parametrización del flujo. Asimismo, la principal ventaja que presenta esta geometría es que permite resolver la ecuación de Navier-Stokes de manera exacta.

El trabajo de Poiseuille (1838) estableció las bases para la descripción del flujo de un fluido viscoso en un capilar bajo la hipótesis de flujo en estado estacionario. A partir de considerar un fluido incompresible, como es el caso del agua, que circula por un tubo cilíndrico de radio  $R$  y longitud  $L$  debido a la existencia de una diferencia de presión  $\Delta P$  entre los extremos del tubo, se resuelve la ecuación de Navier-Stokes obteniendo una expresión analítica que describe la distribución de velocidad  $v$  dentro del tubo capilar (Bear, 1998):

$$v(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L} (R^2 - r^2), \quad (1.1)$$

donde  $r$  es la distancia al eje del cilindro y  $\eta$  es la viscosidad dinámica del agua. El flujo volumétrico de agua  $q$  se obtiene a partir de considerar el volumen de agua que circula por una superficie por unidad de tiempo y se expresa como:

$$q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta L}. \quad (1.2)$$

Esta ecuación se denomina ley de Poiseuille y establece que el caudal volumétrico es proporcional a la diferencia de presión y al radio del tubo. Sin embargo, se puede observar que el exponente del radio es igual a 4 de modo que la disminución del radio del capilar afecta significativamente al flujo volumétrico. Cabe mencionar que las ecuaciones (1.1) y (1.2) son válidas para flujos de régimen laminar que se producen a velocidades de flujo relativamente bajas y en tubos estrechos. Es importante resaltar que este tipo de régimen predomina en los procesos de flujo de agua que tienen lugar en los suelos (p. ej., Bear, 1998; Hillel, 2003). Estas ecuaciones constituyen la base de las ecuaciones que se utilizarán para describir el flujo a escala microscópica en el desarrollo del modelo analítico del Capítulo 3.

Finalmente, cabe resaltar que salvo casos en los que la geometría poral sea sencilla, la descripción rigurosa de la velocidad y del flujo de agua a esa escala

resulta demasiado compleja. Por ello, a continuación se describirá la dinámica de fluidos en medios porosos utilizando la aproximación del continuo. Un rasgo importante de destacar es que esta aproximación caracteriza al medio poroso a partir de valores medios de las propiedades hidráulicas a escala macroscópica.

### 1.2.2. Descripción del flujo en medios porosos

Como se mencionó en la Sección precedente, el alto grado de irregularidad que puede presentar un medio poroso real conlleva a que la descripción matemática del flujo sea inviable a escala poral. Por otra parte, los flujos a escala de poro son prácticamente imposibles de medir experimentalmente con la tecnología actual. Por este motivo, la descripción de un medio poroso suele abordarse empleando una formulación de medio continuo a escala macroscópica (Bear, 1998). De acuerdo con esta formulación, el medio poroso real se reemplaza por un medio continuo ficticio en el que a cualquier punto matemático del mismo se le asignan valores promedios de las diferentes variables y parámetros de interés. Estos valores representan a las variables de macroescala definidas a partir de volúmenes de muestra específicos. Es decir, si el valor medio de una variable se mantiene constante al aumentar el volumen de observación significa que la influencia de los elementos de la estructura microscópica puede describirse mediante esa propiedad macroscópica media (Bear, 1998). El mínimo volumen para el cual se obtuvo el valor estable de la variable se denomina *volumen elemental representativo* (REV<sup>1</sup>). La Figura 1.2 muestra en forma esquemática la elección del REV para una variable genérica de interés como por ejemplo la porosidad. Este concepto es necesario para poder vincular las variables de interés observables en la macroescala con los fenómenos que tienen lugar en la microescala.

Si bien, como se ha mencionado previamente, en la zona no saturada el flujo resulta bifásico, una aproximación que suele considerarse para esta zona es que el aire se mantiene a presión constante e igual a la presión atmosférica. Bajo esta aproximación, el problema del flujo bifásico se reduce a considerar solamente la fase líquida, y la ecuación que se utiliza para describir el flujo de esa fase es la ecuación de Richards (1931). Esta ecuación se obtiene a partir de combinar la ecuación de continuidad con la ecuación de flujo de Darcy (1856) adaptada para la zona no saturada, comúnmente conocida como ecuación de Buckingham-Darcy (1907).

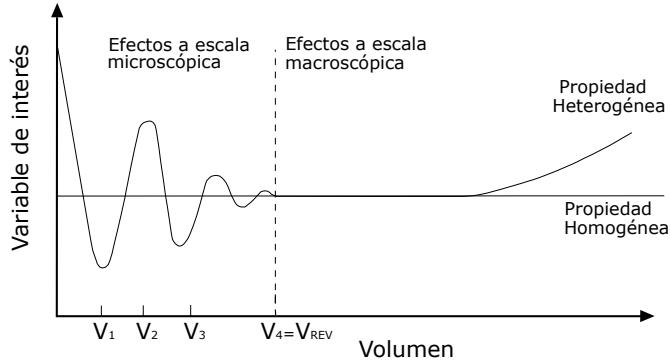
La ecuación de continuidad establece el cambio en el contenido de agua en un

---

<sup>1</sup>Por sus siglas en inglés, *representative elementary volume*.

## 1. Introducción

---



**Figura 1.2:** Esquema de la elección de un volumen elemental representativo para una variable de interés. Figura tomada y adaptada de Bear (1998).

volumen dado de suelo debido a los cambios espaciales en los flujos de agua, y las posibles fuentes y sumideros dentro de ese volumen de suelo. Si se considera que tanto la densidad del agua como la porosidad del medio no varían con el tiempo, la ecuación de continuidad de la masa tiene la siguiente expresión (Bear, 1998; Richards, 1931):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + F, \quad (1.3)$$

donde  $\theta$  es el contenido volumétrico de agua definido como el cociente entre el volumen de agua y el volumen del medio,  $\mathbf{q}$  es el vector flujo de agua que se define como la velocidad del flujo de agua por unidad de área, y  $F$  representa a una fuente o sumidero, un ejemplo típico de sumidero son las raíces de las plantas.

Si bien la ecuación de continuidad expresada en función del contenido volumétrico de agua suele ser la expresión más utilizada en el área de hidrogeología, la misma puede reescribirse en función de la saturación de agua, variable de interés en el estudio de los medios porosos. Considerando la relación que existe entre el contenido volumétrico de agua  $\theta$  y la saturación  $S$  dada por (p. ej., Bear, 1998):

$$\theta = \phi S, \quad (1.4)$$

donde  $\phi$  es la porosidad del medio, la ecuación de continuidad (ecuación (1.3)) puede expresarse como:

$$\phi \frac{\partial S}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + F. \quad (1.5)$$

Notar que para obtener esta ecuación se considera que el medio es no deformable.

Como se ha mencionado, la ecuación de Buckingham-Darcy (Buckingham, 1907) describe el flujo de agua en medios porosos parcialmente saturados y se

expresa como:

$$\mathbf{q} = -\mathbf{K}(h)\nabla(h + z), \quad (1.6)$$

donde  $h$  es la altura de presión que es una medida relacionada con la presión del agua y puede ser interpretada en términos de energía como la altura de una columna de agua equivalente,  $z$  es la coordenada vertical en un sistema de referencia cuyo eje vertical coincide con la dirección de la gravedad y  $\mathbf{K}(h)$  es el tensor conductividad hidráulica. La altura de presión  $h$  se relaciona con la presión del agua  $p$  a través de  $h = p/\rho g$  siendo  $\rho$  la densidad del agua y  $g$  la aceleración de la gravedad.

La expresión de la ley de flujo no saturado (1.6) es análoga a la ley de Darcy, con la salvedad de que la conductividad hidráulica  $\mathbf{K}$  es una función de la altura de presión  $h$ . En este caso, este parámetro hidráulico se puede expresar como:

$$\mathbf{K}(h) = \mathbf{K}^{sat} K_{rel}(h), \quad (1.7)$$

donde  $\mathbf{K}^{sat}$  es la conductividad hidráulica saturada y  $K_{rel}(h)$  es la conductividad hidráulica relativa cuyos valores varían en el rango entre 0 y 1. La función  $K_{rel}(h)$  depende entonces del estado de saturación del suelo y alcanza su valor máximo cuando el medio está completamente saturado, en este caso, la ecuación (1.6) coincide con la ley de Darcy.

Finalmente, la ecuación de Richards (1931) en función de la altura de presión se obtiene de la combinación de las ecuaciones (1.5) y (1.6):

$$\phi \frac{\partial S(h)}{\partial t} - \nabla \cdot [\mathbf{K}(h)\nabla(h + z)] = F(h). \quad (1.8)$$

La validez de esta ecuación se verifica para medios porosos que puedan considerarse indeformables y siempre que la densidad del agua se mantenga constante. Esta ecuación diferencial es altamente no lineal y para resolverla es necesario contar con relaciones constitutivas que vinculen las distintas variables que caracterizan al flujo no saturado de agua. Es decir, modelos que definan el comportamiento macroscópico de la conductividad hidráulica, la saturación y la altura de presión. Cabe destacar que la hipótesis comúnmente empleada para el estudio del flujo no saturado es suponer que el medio poroso es isótropo, en este caso, la conductividad hidráulica se caracteriza por una magnitud escalar  $K$ .

En numerosos trabajos y modelos constitutivos se suele utilizar a la saturación efectiva  $S_e$  en lugar de la saturación  $S$ . Esto se debe a que experimentalmente

## 1. Introducción

---

se ha comprobado que, dada una muestra de un medio poroso, no es posible extraer todo su contenido de agua. Una posible explicación para este hecho es, por ejemplo, la adsorción de una capa de agua sobre la matriz (Bear, 1998). Por esta razón, la saturación de agua resulta siempre mayor o igual a un valor mínimo llamado saturación residual  $S_r$ . Luego, la relación entre estas variables queda definida mediante:

$$S_e = \frac{S - S_r}{S_s - S_r}, \quad (1.9)$$

donde  $S_s$  es el valor máximo que puede alcanzar la saturación que en la mayoría de los casos se asume igual a 1. Así, mientras que la saturación varía en el rango comprendido entre  $S_r$  y  $S_s$ , la saturación efectiva varía entre 0 y 1. En la siguiente Sección se presentarán los modelos clásicos para vincular a la saturación con la altura de presión.

La relación entre la conductividad hidráulica  $K$  y la altura de presión  $h$  es la otra relación que completa la base de los modelos constitutivos para caracterizar al flujo en la zona no saturada. Cabe recordar que  $K$  es un parámetro que representa la facilidad de un fluido para circular por una matriz porosa, por lo que depende tanto de las propiedades de la matriz como del fluido. En general, para los estudios de flujo resulta conveniente utilizar una variable que sea independiente del fluido que ocupa el espacio poroso. Por ello, suele utilizarse la permeabilidad  $k$  que puede expresarse en términos de la conductividad hidráulica (Bear, 1998; Novák y Hlaváčiková, 2019):

$$k = \frac{\eta K}{\rho g}. \quad (1.10)$$

Análogamente a lo que ocurre con la conductividad hidráulica, la permeabilidad en el caso más general se trata de un tensor, pero para medios isótropos puede caracterizarse por un escalar. Esta variable también puede expresarse como el producto de un término saturado  $k^{sat}$  y uno relativo  $k_{rel}$ , siendo el rango de variación de  $k_{rel}$  entre 0 y 1.

Los valores de los términos correspondientes al estado de saturación total del medio,  $K^{sat}$  o  $k^{sat}$ , pueden obtenerse a partir de experimentos de laboratorio, por ejemplo, el método de altura de presión constante y variable (p. ej., Klute y Dirksen, 1986; Fwa et al., 1998), como también mediante relaciones petrofísicas. Una de las relaciones petrofísicas ampliamente utilizada es la propuesta por Kozeny (1927) y más tarde modificada por Carman (1937) que establece una relación entre la permeabilidad y las propiedades del espacio poroso. Esta ecuación es

comúnmente conocida como la ecuación de Kozeny-Carman y puede expresarse como:

$$k^{sat} = \frac{1}{C\tau^2 A_s^2} \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2}, \quad (1.11)$$

donde el parámetro  $C$  es un coeficiente empírico que depende de la geometría poral,  $\tau$  es la tortuosidad y  $A_s$  es la superficie específica interna de los poros. Es interesante destacar que esta relación resulta eficiente para describir las propiedades petrofísicas de medios porosos con texturas como las arenas. Sin embargo, al considerar arcillas, esta relación no proporciona buenas estimaciones de las propiedades (p. ej., Chapuis y Aubertin, 2003). En el Capítulo 2 de esta Tesis se derivará una expresión analítica que vincula a la permeabilidad con la porosidad que será comparada con la ecuación (1.11). Un rasgo importante de resaltar es que la relación propuesta puede aplicarse a texturas arcillosas.

Por otra parte, la medición de la conductividad hidráulica relativa  $K_{rel}$  o de la permeabilidad relativa  $k_{rel}$  en forma experimental insume mucho tiempo y se puede realizar solo para un rango limitado de valores de altura de presión  $h$ . Esto se debe a que para una baja saturación de agua, el flujo correspondiente es pequeño y resulta difícil de medir (Novák y Hlaváčiková, 2019). Por esta razón es que suelen utilizarse relaciones constitutivas que establecen la dependencia de  $k_{rel}$  con  $h$ . Asimismo, dado que la saturación efectiva  $S_e$  también se relaciona con  $h$ , es frecuente en la literatura expresar a  $k_{rel}$  en términos de  $S_e$  y estimar sus valores a partir de esta relación. En la siguiente Sección se presentan las relaciones clásicas entre estas variables. Por último, cabe mencionar que la variación de  $K_{rel}$  en función de  $h$  se encuentra de manera sencilla a partir de la relación existente entre  $k$  y  $K$ .

### 1.2.3. Modelos constitutivos clásicos

Como se ha mencionado previamente, para la resolución de la ecuación de Richards es necesario contar con modelos matemáticos que describan las relaciones existentes entre la saturación efectiva y la permeabilidad (o conductividad hidráulica) con la altura de presión. En la literatura existen varios modelos que permiten describir estas relaciones, sin embargo, los más comúnmente utilizados son los de Brooks y Corey (1964) y van Genuchten (1980).

El modelo empírico propuesto por Brooks y Corey (1964) se basa en el análisis estadístico de una numerosa cantidad de muestras de suelo. Este modelo vincula la saturación efectiva con la altura de presión a través de una relación de potencia que resulta conveniente para obtener expresiones cerradas de  $k_{rel}(h)$ . La expresión

## 1. Introducción

---

del modelo para estimar la saturación efectiva es:

$$S_e(h) = \begin{cases} \left(\frac{h_e}{h}\right)^\lambda & \text{si } h \geq h_e \\ 1 & \text{si } h < h_e, \end{cases} \quad (1.12)$$

donde  $h_e$  es el valor de la altura de presión de entrada de aire y  $\lambda$  un parámetro de ajuste. La altura de presión  $h_e$  representa el valor de la altura de presión que debe alcanzarse para desplazar al agua, mientras que  $\lambda$  es un parámetro que caracteriza la distribución de tamaño de poros en el medio. En el modelo constitutivo que se desarrollará en el Capítulo 2 se obtendrá una expresión para la relación entre  $S_e$  y  $h$  que dependerá de parámetros con significados análogos a los propuestos por Brooks y Corey (1964).

Asimismo, a partir de considerar el modelo predictivo de Burdine (1953), Brooks y Corey (1964) obtuvieron una relación que permite vincular la permeabilidad relativa con la altura de presión:

$$k_{rel}(h) = \begin{cases} \left(\frac{h_e}{h}\right)^{2+3\lambda} & \text{si } h \geq h_e \\ 1 & \text{si } h < h_e. \end{cases} \quad (1.13)$$

El otro modelo constitutivo clásico es el de van Genuchten (1980), este modelo empírico relaciona la altura de presión con la saturación efectiva:

$$S_e(h) = [1 + (\alpha h)^n]^{-m}, \quad (1.14)$$

donde  $\alpha$ ,  $n$  y  $m$  son los parámetros del modelo. El parámetro  $\alpha$  se relaciona con el valor de altura de presión que se debe alcanzar para que comience el desplazamiento del agua, mientras que los parámetros  $m$  y  $n$  están vinculados a la geometría del medio y son los que caracterizan la forma de la curva (Guarracino, 2007). El parámetro  $m$  suele expresarse en función del parámetro  $n$  mediante la relación  $m = 1 - 1/n$ . Por otra parte, cabe mencionar que existen diferentes relaciones que permiten vincular los parámetros de los modelos de Brooks y Corey y van Genuchten, como por ejemplo las propuestas por Lenhard et al. (1989) y Morel-Seytoux et al. (1996).

Utilizando el modelo predictivo de Mualem (1976b), van Genuchten (1980) encontró una relación entre la permeabilidad relativa y la altura de presión que

puede expresarse como:

$$k_{rel}(h) = \frac{\{1 - (\alpha h)^{n-1}[1 + (\alpha h)^n]^{-m}\}^2}{[1 + (\alpha h)^n]^{m/2}}. \quad (1.15)$$

Las Figuras 1.3(a) y 1.3(b) muestran el comportamiento de la saturación efectiva  $S_e$  y de la permeabilidad relativa  $k_{rel}$  en función de la altura de presión  $h$  para los modelos de Brooks y Corey (ecuaciones (1.12) y (1.13)) y de van Genuchten (ecuaciones (1.14) y (1.15)) para una arena. Puede observarse que la magnitud de ambas variables  $S_e$  y  $k_{rel}$  disminuye al aumentar el valor de la altura de presión, exhibiendo su principal diferencia en la forma de las curvas. El modelo de Brooks y Corey presenta un cambio abrupto cerca del valor de la presión de entrada mientras que el de van Genuchten muestra un cambio más gradual.

Para muchas aplicaciones prácticas de estos modelos resulta conveniente contar con expresiones que relacionen explícitamente a la permeabilidad relativa con la saturación efectiva. Combinando las ecuaciones (1.12) y (1.13) se obtiene la relación  $k_{rel}(S_e)$  asociada al modelo de Brooks y Corey (1964):

$$k_{rel}(S_e) = S_e^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}}. \quad (1.16)$$

De forma análoga, considerando las ecuaciones (1.14) y (1.15), se obtiene la expresión entre  $k_{rel}$  y  $S_e$  para el modelo de van Genuchten (1980):

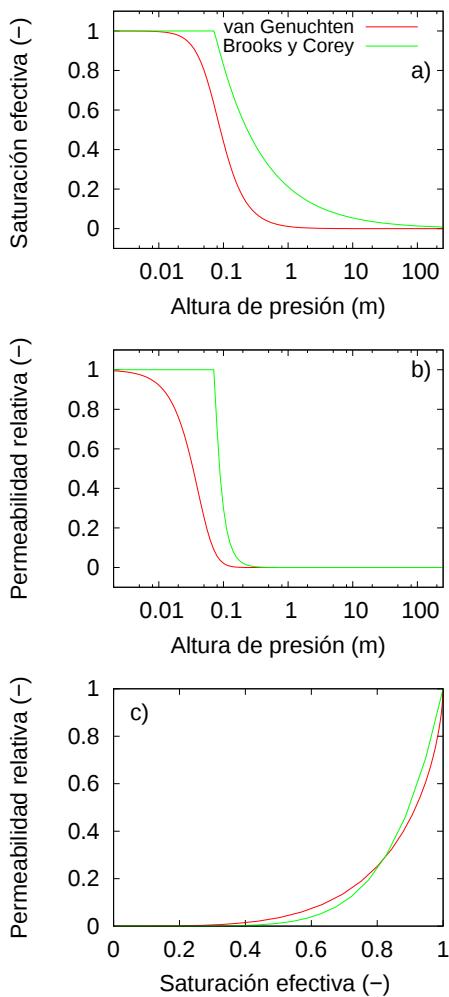
$$k_{rel}(S_e) = S_e^{1/2} [1 - (1 - S_e^{1/m})^{-m}]^2. \quad (1.17)$$

La Figura 1.3(c) muestra el comportamiento típico de las ecuaciones (1.16) y (1.17) para una arena.

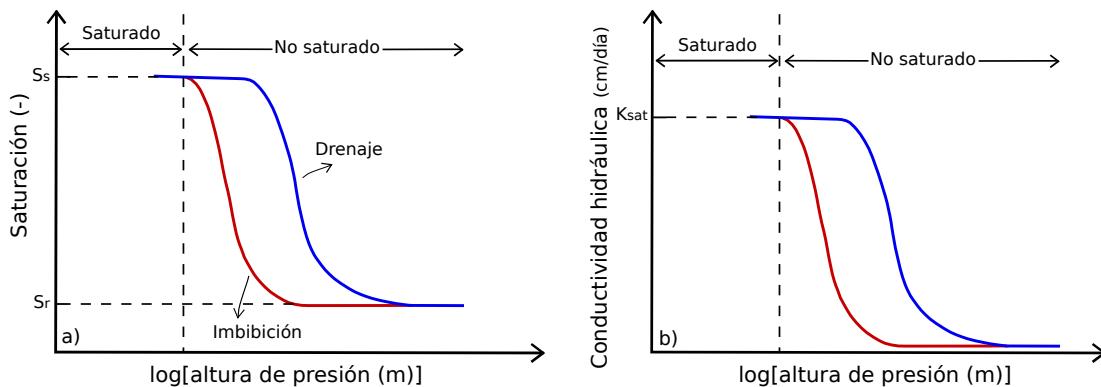
Los modelos previamente mencionados tienen la limitación de no considerar explícitamente el fenómeno de histéresis. La presencia de este fenómeno tanto en la relación entre la saturación y la altura de presión  $S(h)$  como en la relación entre la permeabilidad (o conductividad hidráulica) y la altura de presión  $k(h)$  (o  $K(h)$ ) implica que las mismas no son únicas (ver Figura 1.4), sino que dependen de la historia del flujo en el medio considerado (p. ej., Mualem y Dagan, 1975; Poulovassilis y Tzimas, 1975). Esto significa que, si se tiene un medio completamente saturado al que se le aplica una tensión para drenarlo, se obtendrán curvas de  $S(h)$  y  $k_{rel}(h)$  que resultan diferentes a las que se obtienen de considerar al medio inicialmente seco y embeberlo gradualmente con agua (Bear, 1998). Una característica importante de destacar es que el fenómeno de histéresis en la per-

## 1. Introducción

---



**Figura 1.3:** Curvas típicas para los modelos de Brooks y Corey (1964) y van Genuchten (1980) para: (a) la saturación efectiva y (b) la permeabilidad relativa en función de la altura de presión, y (c) la permeabilidad relativa en función de la saturación efectiva. Los parámetros utilizados corresponden a una arena y fueron tomados de Brakensiek y Rawls (1992) y Carsel y Parrish (1988) para los modelos de van Genuchten y Brooks y Corey, respectivamente.



**Figura 1.4:** Curvas típicas del fenómeno de histéresis en las curvas de: (a) saturación y (b) conductividad hidráulica en función de la altura de presión.

meabilidad (o conductividad hidráulica) se observa al expresarla en función de la altura de presión, sin embargo, este fenómeno es despreciable en la relación  $k_{rel}(S)$  (o  $K_{rel}(S)$ ) (p. ej., Topp y Miller, 1966; Mualem, 1986).

En el Capítulo 2 se desarrollará un modelo constitutivo que describe el fenómeno de histéresis en las curvas de  $S_e(h)$  y  $K_{rel}(h)$  y que evidencia la ausencia del mismo en la relación  $K_{rel}(S_e)$ . Se abordará más detalladamente el fenómeno de histéresis en medios de saturación variable destacando los factores que lo generan, las observaciones experimentales que reportan este fenómeno y modelos previos.

### 1.3. Potencial electrocinético

En términos generales, los fenómenos electrocinéticos se originan cuando existe un movimiento relativo entre una fase líquida y una sólida, ambos cargados eléctricamente. Los dos casos típicos que se encuentran en la literatura ocurren cuando un flujo hidrodinámico transporta una densidad de corriente eléctrica en un material poroso, o cuando un campo eléctrico es aplicado a dicho material produciendo un transporte del fluido que contiene (p. ej., Hunter, 1981; Masliyah y Bhattacharjee, 2006). El primer caso es el que resulta de interés para analizar y caracterizar el flujo de agua a través de un medio poroso. Esto se debe a que la circulación del agua a través del medio arrastra las cargas eléctricas presentes en el agua poral, generando una diferencia de potencial que produce a su vez la aparición de un campo eléctrico (Quincke, 1859). Por la naturaleza de su origen, a ese potencial eléctrico se lo denomina *potencial electrocinético*. Las diferencias de este potencial son una variable observable a escala macroscópica que resulta sensible a la velocidad del flujo de agua, tanto en magnitud como en dirección.

## **1. Introducción**

---

Por consiguiente, a partir de las mediciones de este potencial se podrá obtener en forma indirecta una descripción del flujo de agua de manera no invasiva. Para lograr una mejor comprensión de las observaciones es necesario analizar los fenómenos que tienen lugar a escala poral ya que estos son los que originan los fenómenos observables a escala macroscópica.

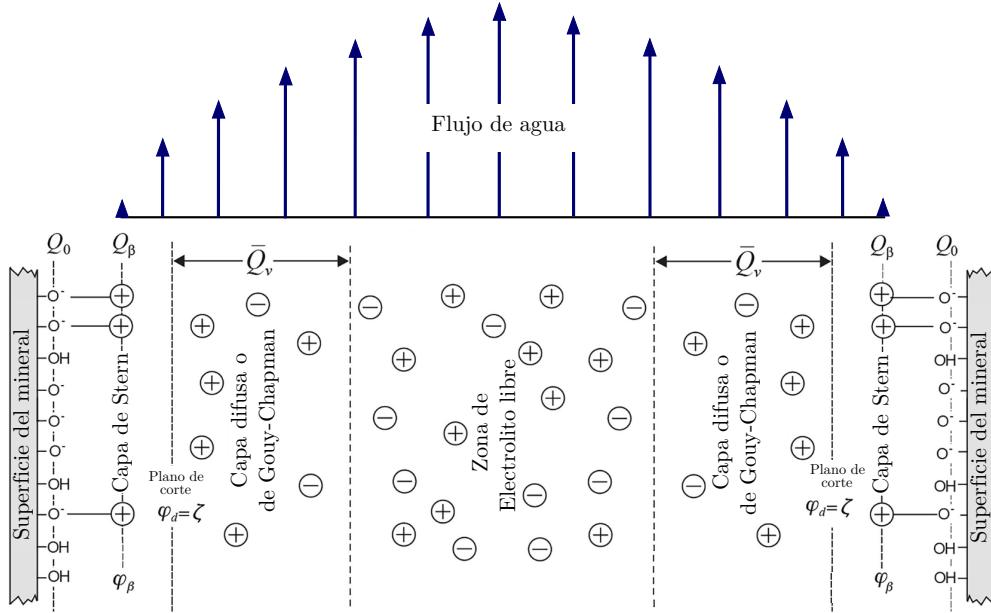
### **1.3.1. Distribución de cargas eléctricas en el agua poral**

El conocimiento de la distribución de las cargas eléctricas en el espacio poral resulta fundamental para comprender el fenómeno de arrastre de cargas que da lugar a la generación del campo eléctrico. La fase sólida de un medio poroso está formada por granos minerales, como por ejemplo silicatos, óxidos, carbonatos, y el fluido que ocupa los poros puede contener cargas eléctricas libres de moverse. En estos casos al fluido se lo denomina electrolito, como por ejemplo el cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) o cloruro de potasio ( $\text{KCl}$ ). La estabilidad electrostática del sistema sólido-fluido se alcanza por las fuerzas electrostáticas que actúan entre la superficie cargada de los granos minerales y una distribución definida de las partículas cargadas presentes en el electrolito (p. ej., Jacob y Subirm, 2006; Masliyah y Bhattacharjee, 2006). Esta carga superficial repele los iones en el electrolito cuyas cargas tienen el mismo signo que la carga superficial (llamados “coiones”) y atrae iones cuyas cargas tienen el signo opuesto (llamados “contraiones”). Por ejemplo, para el caso de una arcilla, la carga superficial del mineral se compone de iones negativos también denominados aniones atrayendo a los iones positivos o cationes del electrolito (p. ej., Revil y Jardani, 2013). Sin embargo, si se considera un carbonato, se obtendrá una carga superficial compuesta por cationes que atrae a los aniones del electrolito (p. ej., Alameri et al., 2014). Por lo que el signo de la carga superficial dependerá del mineral, y aún para un mismo mineral puede variar según el pH del electrolito (p. ej., Gallez et al., 1976; Hunter, 1981; Revil et al., 1999a). En todos los casos, la existencia de esa carga superficial conduce a la distribución de carga conocida como la doble capa eléctrica (EDL<sup>1</sup>), concepto que fue desarrollado por Helmholtz (1879) y von Smoluchowski (1903). En la Figura 1.5 se ilustra la EDL que está formada por la denominada capa de Stern, donde los contraiones se adsorben en la superficie y permanecen inmóviles debido a la fuerte atracción electrostática, y la capa difusa o de Gouy-Chapman, donde los iones son móviles. La superficie que separa a las cargas inmóviles de la capa de Stern de la zona difusa donde se produce el flujo de cargas suele representarse

---

<sup>1</sup>Por sus siglas en inglés, *electrical double layer*.

mediante un plano que se denomina plano de corte (ver Figura 1.5). La zona que limita con la capa difusa y ocupa la región más alejada de las paredes de los minerales se denomina zona de electrolito libre. En esta zona, el número de iones es igual al de contraiones, por lo que el electrolito libre resulta eléctricamente neutro.



**Figura 1.5:** Representación esquemática de la distribución de cargas eléctricas a escala de poro. Figura tomada y adaptada de Revil et al. (2003).

La distribución de cargas y de potencial eléctrico dentro de la capa difusa obedecen a la ecuación de Poisson-Boltzmann que establece el equilibrio entre las fuerzas de difusión electrostáticas y térmicas (Hunter, 1981):

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\bar{Q}_v}{\epsilon}, \quad (1.18)$$

donde  $\psi$  es la distribución de potencial eléctrico local,  $\bar{Q}_v$  es la densidad del exceso de carga eléctrica que se define como la cantidad total de exceso de carga presente en la capa difusa por unidad de volumen, y  $\epsilon$  es la permitividad del electrolito. Resulta importante destacar que la cantidad  $\bar{Q}_v$  representa a la densidad del exceso de carga presente en el espacio poral bajo condiciones estáticas, es decir que el fluido se encuentra en reposo.

La aproximación lineal de Debye-Hückle considera que el potencial eléctrico en la superficie del mineral alcanza pequeñas magnitudes y que el espesor de la capa de Stern es despreciable (p. ej., Hunter, 1981; Masliyah y Bhattacharjee, 2006).

## 1. Introducción

---

Bajo esta aproximación y considerando que tanto la pared del mineral como las superficies que separan a la capa de Stern de la difusa pueden considerarse como planos, el potencial  $\psi$  presenta un perfil que decae de forma exponencial con la distancia a la pared del mineral y se expresa como (Hunter, 1981):

$$\psi(r) = \zeta \exp\left(-\frac{r}{l_D}\right), \quad (1.19)$$

donde  $r$  es la distancia a la pared del mineral,  $l_D$  es la longitud de Debye y  $\zeta$  es el potencial eléctrico en un plano de referencia.

El potencial zeta  $\zeta$  corresponde al potencial que se encuentra en el plano de corte. Este potencial depende de distintos parámetros entre los que se incluyen la composición mineral de los medios porosos, las especies iónicas que están presentes en el fluido, el pH, la conductividad eléctrica y la temperatura del fluido (p. ej., Davis et al., 1978; Hunter, 1981). La mayoría de los minerales que componen los medios porosos tienen una carga superficial negativa y un potencial zeta  $\zeta$  negativo cuando están en contacto con el agua subterránea (Hase et al., 2003).

La longitud de Debye  $l_D$  depende fuertemente de la concentración iónica del electrolito como puede observarse de su definición (Hunter, 1981; Masliyah y Bhattacharjee, 2006):

$$l_D = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{2N_A I e_0^2}} \quad (1.20)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $I$  es la fuerza iónica,  $e_0$  es la carga del electrón,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura. Esta longitud está relacionada con el espesor de la EDL ( $\sim 3l_D$ ) y suele ser del orden de unos pocos nanómetros para combinaciones de minerales y electrolitos típicos (Hunter, 1981).

La fuerza iónica  $I$  de una solución electrolítica es una función de la concentración de todos los iones presentes en ella:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i C_i^0, \quad (1.21)$$

donde  $n$  es la cantidad total de especies iónicas,  $z_i$  es la valencia del ion de especie  $i$ , y  $C_i^0$  es la concentración del ion  $i$  en el electrolito libre. Bajo la condición de equilibrio de las fuerzas de difusión y considerando una EDL plana, es decir que el espesor de la capa difusa se considera mucho más pequeño que los radios de curvatura local de la superficie mineral, la concentración iónica de cada especie  $C_i(r)$  obedece a una distribución estadística de Boltzmann (p. ej., Overbeek, 1952;

Pride, 1994; Revil y Glover, 1998), y puede expresarse como (Hunter, 1981):

$$C_i(r) = C_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e_0 \psi(r)}{k_B T}\right). \quad (1.22)$$

La distribución de la densidad del exceso de carga eléctrica  $\bar{Q}_v(r)$  presente en la capa difusa del espacio poroso se puede expresar a partir de la suma de las concentraciones iónicas de cada especie:

$$\bar{Q}_v(r) = N_A \sum_{i=1}^n z_i e_0 C_i(r). \quad (1.23)$$

Notar que al aumentar la distancia a la pared del mineral el potencial eléctrico local disminuye (ecuación (1.19)) produciendo un decaimiento exponencial tanto de la concentración iónica de cada especie  $C_i$  como de la distribución de las cargas eléctricas  $\bar{Q}_v$  como puede observarse en las ecuaciones (1.22) y (1.23). Este hecho guarda relación tanto con la distribución del potencial eléctrico local  $\psi$  como así también con la longitud de Debye  $l_D$  que caracteriza el espesor de capa difusa correspondiente a la fracción del espacio poroso para la cual la densidad del exceso de carga no puede despreciarse.

Cabe resaltar que la distribución de densidad del exceso de carga  $\bar{Q}_v(r)$  representa la cantidad de carga presente en el espacio poroso por unidad de volumen. Sin embargo, esta cantidad no es la densidad del exceso de carga arrastrada por el flujo de agua que resulta de interés para estudiar el flujo y los fenómenos electrocinéticos en medios porosos. Esto se debe a que  $\bar{Q}_v(r)$  es una magnitud estática, mientras que la densidad de carga asociada a los procesos de interés está relacionada a la velocidad del agua de los poros. Para poder caracterizar esta densidad de carga de naturaleza dinámica resulta entonces fundamental considerar el flujo de agua a nivel poroso para obtener una descripción de la densidad de carga que es efectivamente arrastrada por ese flujo. En los Capítulos 3 y 4 se desarrollarán expresiones para esa densidad del exceso de carga a escala microscópica que serán esenciales para describir la densidad del exceso de carga a escala macroscópica.

### 1.3.2. Descripción macroscópica del fenómeno electrocinético

Una de las consecuencias fundamentales asociadas a la existencia de la EDL es que el agua de los poros nunca es eléctricamente neutra. La corriente asociada

## 1. Introducción

---

con el arrastre de la densidad del exceso de carga por el flujo de agua corresponde a un flujo advectivo de cargas eléctricas. Por definición, el desplazamiento de una carga eléctrica neta en un marco fijo, en este caso representado por las paredes de los minerales, constituye una densidad de corriente. Sin embargo, es importante mencionar que una corriente de conducción se genera para compensar la corriente eléctrica generada por el flujo de agua lo que conserva la neutralidad eléctrica del sistema mineral-electrolito.

La densidad de corriente eléctrica total representa al flujo de cargas eléctricas, es decir, la cantidad de carga eléctrica que pasa a través de una sección transversal del medio poroso por unidad de tiempo. En su expresión más general, esta densidad de corriente  $\mathbf{J}$  está dada por la suma de dos términos, una densidad de corriente de conducción (descrita por la ley de Ohm clásica) y una densidad de corriente de flujo (Revil y Jardani, 2013):

$$\mathbf{J} = -\sigma \mathbf{E} + \mathbf{J}_s, \quad (1.24)$$

donde  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico (en el límite cuasiestático de las ecuaciones de Maxwell), siendo  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ , donde  $\varphi$  es el potencial eléctrico,  $\sigma$  es el tensor de conductividad eléctrica del medio, y  $\mathbf{J}_s$  es una densidad de corriente de flujo asociada con cualquier perturbación que pueda afectar el movimiento de las cargas.

En el límite magnetocuasi-estático de las ecuaciones de Maxwell, la corriente de desplazamiento puede despreciarse obteniéndose la ecuación de continuidad para la densidad de corriente total:

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (1.25)$$

La ecuación (1.25) representa la conservación de la densidad de corriente total.

### Coeficiente de acoplamiento electrocinético

Las ecuaciones más generales que describen el acoplamiento de diversos flujos pueden expresarse según las formulaciones desarrolladas, como por ejemplo, por Onsager (1931); Marshall y Madden (1959) o Nourbehecht (1963), donde los flujos se relacionan con diferentes fuerzas (o gradientes) a través de coeficientes de acoplamiento. Considerando estas formulaciones, las ecuaciones que describen el acoplamiento entre el campo eléctrico y el flujo de agua a escala macroscópica

pueden expresarse como:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = -\mathbf{L} \begin{bmatrix} \nabla \varphi \\ \nabla p \end{bmatrix}, \quad (1.26)$$

donde  $\nabla p$  es el gradiente de presión que genera el flujo y  $\mathbf{L}$  es la matriz de acoplamiento definida como:

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{L}_{12} \\ \mathbf{L}_{21} & \frac{\mathbf{k}}{\eta} \end{bmatrix} \quad (1.27)$$

siendo  $\mathbf{k}$  el tensor de permeabilidad y  $\eta$  la viscosidad dinámica del agua definidas en la Sección 1.2.1. De acuerdo con el trabajo de Onsager (1931), el teorema de reciprocidad establece que los dos términos no diagonales deben ser iguales por lo que  $\mathbf{L}_{12} = \mathbf{L}_{21}$ . Este término que evidencia la relación entre los fenómenos eléctricos e hidráulicos se expresa como  $\mathbf{L}_{12} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{C}_{EK}$  donde  $\mathbf{C}_{EK}$  es el tensor de acoplamiento electrocinético (p. ej., Sill, 1983; Revil et al., 2007). Este tensor puede utilizarse para describir los dos procesos de acoplamiento, tanto el acoplamiento electrocinético como es el caso de un flujo de agua que induce una corriente eléctrica, como el acoplamiento por electro-ósmosis generado por una corriente eléctrica que induce un flujo de agua. En general, al estudiar los fenómenos de acoplamiento, suele denominarse flujo o potencial primario a aquellos que originan a un flujo o potencial que resulta de interés estudiar, denominado secundario. En este trabajo de Tesis, el interés yace en estudiar el acoplamiento electrocinético, cuyo flujo primario es el flujo de agua y que genera el potencial de corriente, como se mencionó al comienzo de la Sección. En este caso, se asume que el efecto de la electro-ósmosis en el flujo de agua es despreciable. Esta hipótesis se utiliza en la mayoría de los trabajos sobre el acoplamiento en medios porosos, a excepción de los que consideran rocas arcillosas compactadas (p. ej., Sill, 1983; Mitchell, 1991; Revil et al., 1999b). Bajo esta consideración, el término  $\mathbf{L}_{21}$  se desestima y la ecuación de flujo de agua se desacopla por lo que el sistema de ecuaciones (1.26) se expresa como:

$$\mathbf{J} = -\boldsymbol{\sigma} \nabla \varphi - \boldsymbol{\sigma} \mathbf{C}_{EK} \nabla p, \quad (1.28)$$

y

$$\mathbf{q} = -\frac{\mathbf{k}}{\eta} \nabla p. \quad (1.29)$$

## 1. Introducción

---

Notar que la ecuación (1.29) es la ley de Darcy que se presentó en la Sección 1.2.1 pero expresada en términos de la permeabilidad y la presión del agua.

Para describir la generación del potencial de corriente, Sill (1983) considera que no existe corriente externa en el sistema, es decir, no hay inyección de corriente y, por lo tanto se verifica la ecuación de continuidad de la carga (ecuación (1.25)). En este caso, la densidad de corriente de flujo debida al gradiente de presión perturba al sistema en su estado eléctricamente neutro lo que induce una corriente eléctrica para restablecer instantáneamente la neutralidad eléctrica. De este hecho resulta que la densidad de corriente de conducción compensa la densidad de corriente de flujo obteniéndose una densidad de corriente total nula,  $\mathbf{J} = \mathbf{0}$ . A partir de esta condición y la ecuación (1.28) se define al tensor de acoplamiento electrocinético  $\mathbf{C}_{EK}$  como el parámetro que relaciona los gradientes de potencial y presión (Sill, 1983):

$$\nabla\varphi = -\mathbf{C}_{EK}\nabla p. \quad (1.30)$$

Cabe mencionar que cuando los medios porosos objeto de estudio se pueden considerar como medios isótropos, el fenómeno de acoplamiento se describe mediante una magnitud escalar  $C_{EK}$ , el coeficiente de acoplamiento electrocinético.

El análisis físico de este potencial electrocinético tiene sus orígenes en el trabajo experimental realizado inicialmente por Quincke (1861). Posteriormente, Helmholtz (1879) y von Smoluchowski (1903) propusieron una descripción teórica de los fenómenos electrocinéticos generados por los fluidos que se mueven a través de medios porosos o capilares dando origen a la conocida ecuación de Helmholtz-Smoluchowski. Utilizando la ecuación de Poisson (1.18), la capa difusa de Gouy-Chapman y el perfil de velocidad del flujo de Poiseuille (1.1), obtuvieron expresiones para la densidad de corriente de conducción  $J_c$  y de flujo  $J_s$  para un tubo capilar dadas por:

$$J_c = -\pi \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta G \Delta p, \quad (1.31)$$

$$J_s = \pi \sigma_w G \Delta \varphi, \quad (1.32)$$

donde  $G$  es un factor geométrico,  $\sigma_w$  es la conductividad eléctrica del electrolito, y  $\Delta p$  y  $\Delta \varphi$  son las diferencias de presión y de potencial eléctrico entre los extremos del capilar, respectivamente. Finalmente, igualando las ecuaciones (1.31) y (1.32), y utilizando la relación del coeficiente  $C_{EK}$  con las variaciones de potencial y

presión (1.30) se obtiene la expresión de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski:

$$C_{EK} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta\sigma_w}. \quad (1.33)$$

La ecuación (1.33) resulta válida bajo las siguientes hipótesis: (1) el flujo del electrolito es laminar, (2) el radio de curvatura del capilar o de los poros es mucho mayor que el espesor de la EDL, y (3) la conductividad que determina la corriente de conducción depende únicamente de la conductividad del electrolito, por lo que la conductividad eléctrica superficial se considera despreciable. Ecuaciones alternativas se han propuesto para estudiar el acoplamiento electrocinético en los casos en que esta última hipótesis no se verifique (p. ej., Revil et al., 1999b; Glover y Déry, 2010).

El uso de la ecuación (1.33) para determinar el coeficiente de acoplamiento electrocinético ha demostrado ser muy útil para una amplia variedad de medios completamente saturados con agua (p. ej., Jouniaux y Pozzi, 1995; Pengra et al., 1999). No obstante, la ecuación (1.33) no puede aplicarse para condiciones parcialmente saturadas. La evolución del coeficiente de acoplamiento cuando disminuye la saturación de agua sigue siendo objeto de importantes debates en la comunidad científica. Numerosos autores, como por ejemplo Wurmstich y Morgan (1994); Guichet et al. (2003); Allègre et al. (2012), han desarrollado modelos para describir la relación entre el coeficiente de acoplamiento y la saturación. Sin embargo, si bien cada uno de estos modelos logra describir el comportamiento de algunos datos experimentales en particular, aún no se ha logrado un consenso sobre un modelo que permita caracterizar en forma generalizada a este coeficiente.

En el caso de tratar con medios parcialmente saturados resulta de utilidad emplear una variable alternativa para describir al fenómeno de acoplamiento. Desde esta formulación, el parámetro que describe el acoplamiento electrocinético es la densidad del exceso de carga que es efectivamente arrastrada por el flujo de agua en el espacio poral.

### Densidad del exceso de carga efectiva

El estudio del fenómeno de acoplamiento electrocinético a partir de la descripción de la densidad del exceso de carga ubicada en la EDL que es arrastrada por el flujo de agua fue primeramente propuesto por Kormiltsev et al. (1998)<sup>1</sup>. En esta nueva formulación, la fuente de la densidad de corriente se define mediante una

---

<sup>1</sup>Cabe aclarar que esta es la primera referencia en inglés a este nuevo enfoque, y que la referencia original es Kormiltsev (1995), en ruso.

## 1. Introducción

---

relación directamente proporcional a la velocidad del flujo de agua en el medio poroso (Jardani et al., 2007; Ahmed et al., 2013):

$$\mathbf{J}_s = \hat{\mathbf{Q}}_v \mathbf{q}, \quad (1.34)$$

donde  $\hat{\mathbf{Q}}_v$  es el tensor de densidad del exceso de carga que resulta efectivamente arrastrada por el flujo de agua en el espacio poroso. Resulta importante destacar que este tensor es una cantidad dinámica, es decir, se define solo bajo condiciones de flujo.

Un hecho interesante de utilizar a  $\hat{\mathbf{Q}}_v$  como variable es la relación que se encuentra entre el flujo de agua y el gradiente de potencial eléctrico. Utilizando las ecuaciones (1.24) y (1.34) bajo la condición de densidad de corriente total  $\mathbf{J}$  nula se obtiene:

$$\nabla \varphi = \boldsymbol{\sigma}^{-1} \hat{\mathbf{Q}}_v \mathbf{q}. \quad (1.35)$$

Esta ecuación constituye una de las principales ventajas de utilizar a la densidad del exceso de carga para el estudio de fenómenos de acoplamiento electrocinético debido a la directa relación que existe entre el potencial eléctrico generado por el arrastre de las cargas y el flujo de agua. Cabe recordar que estas dos magnitudes son observables a escala macroscópica, por lo que contar con modelos de densidad del exceso de carga efectiva contribuirá a una mejor interpretación de tales observaciones.

Por otra parte, reemplazando la ecuación (1.29) en (1.35) se obtiene una expresión que relaciona a los gradientes de potencial eléctrico y de presión que originan el fenómeno electrocinético:

$$\nabla \varphi = -\boldsymbol{\sigma}^{-1} \hat{\mathbf{Q}}_v \frac{\mathbf{k}}{\eta} \nabla p. \quad (1.36)$$

Una relación entre las dos variables de interés para estudiar el acoplamiento electrocinético,  $\mathbf{C}_{EK}$  y  $\hat{\mathbf{Q}}_v$ , se encuentra mediante la comparación de las ecuaciones (1.30) y (1.36):

$$\mathbf{C}_{EK} = -\boldsymbol{\sigma}^{-1} \hat{\mathbf{Q}}_v \frac{\mathbf{k}}{\eta}. \quad (1.37)$$

Es importante resaltar que en este trabajo de Tesis trataremos con medios isótropos, por ello, tanto las propiedades eléctricas como las hidráulicas que describen a los flujos y a los medios podrán caracterizarse por magnitudes escalares. En este caso, la relación entre el coeficiente de acoplamiento y la densidad del exceso

de carga efectiva se expresa como:

$$C_{EK} = -\frac{\hat{Q}_v k}{\sigma \eta}. \quad (1.38)$$

Esta formulación resulta de interés pues relaciona al coeficiente de acoplamiento con la permeabilidad y la conductividad eléctrica del medio, dos cantidades observables a escala macroscópica.

Para la determinación del flujo de agua a partir de las observaciones del potencial espontáneo resulta indispensable contar con modelos para estimar el coeficiente de acoplamiento (ecuación (1.38)). En su esquema de inversión, Jardani et al. (2007) propuso calcular este coeficiente a partir de la estimación empírica de la densidad del exceso de carga efectiva en un medio poroso saturado. La relación empírica propuesta establece el vínculo entre la densidad del exceso de carga efectiva en el medio saturado  $\hat{Q}_v^{sat}$  con su permeabilidad  $k^{sat}$ :

$$\log_{10}(\hat{Q}_v^{sat}) = A + B \log_{10}(k^{sat}) \quad (1.39)$$

donde las constantes  $A = -9.2349$  y  $B = -0.8219$  se obtuvieron del ajuste de datos experimentales para una amplia variedad de litologías y concentraciones iónicas del agua poral. La ecuación (1.39) resulta de mucha utilidad ya que disminuye el número de variables a estimar en los procesos de inversión permitiendo determinar el coeficiente de acoplamiento con dos parámetros ( $k^{sat}$  y  $\sigma^{sat}$ ) que pueden medirse de forma independiente. Además, proporciona buenas estimaciones de la densidad del exceso de carga efectiva para diferentes medios porosos. Esta relación ha sido utilizada en diversos estudios que involucran fenómenos electrocinéticos, como por ejemplo la fuga de presas (p. ej., Bolève et al., 2009; Ikard et al., 2014), la interacción de aguas superficiales y subterráneas (p. ej., Linde et al., 2011), estudios sismoeléctricos (p. ej., Jougnot et al., 2013; Mahardika et al., 2012), la identificación de fracturas activas hidráulicamente (p. ej., Roubinet et al., 2016) y la caracterización de permeabilidades (p. ej., Jardani y Revil, 2009). Cabe mencionar que Guarracino y Jougnot (2018) brindaron una justificación teórica a la relación de Jardani et al. (2007). A partir de conceptos físicos, los autores derivaron la ecuación (1.39) y relacionaron las constantes  $A$  y  $B$  con parámetros electroquímicos del electrolito y geométricos del medio poroso.

En las últimas décadas, Revil et al. (2007) y Linde et al. (2007) ampliaron la formulación de la densidad del exceso de carga efectiva para la descripción del

## 1. Introducción

---

acoplamiento electrocinético en medios parcialmente saturados. Para ello, consideraron la relación entre los diferentes parámetros de los que depende el coeficiente de acoplamiento con la saturación de agua. En ese caso, para condiciones de flujo no saturado y considerando la ecuación (1.38), el coeficiente de acoplamiento puede expresarse como el producto entre el coeficiente de acoplamiento saturado  $C_{EK}^{sat}$  dado por:

$$C_{EK}^{sat} = -\frac{\hat{Q}_v^{sat} k^{sat}}{\sigma^{sat} \eta} \quad (1.40)$$

y el coeficiente de acoplamiento relativo  $C_{EK}^{rel}$ :

$$C_{EK}^{rel}(S) = \frac{\hat{Q}_v^{rel}(S) k_{rel}(S)}{\sigma^{rel}(S)} \quad (1.41)$$

donde  $\hat{Q}_v^{rel}$  es la densidad del exceso de carga en condiciones de saturación parcial. Cabe mencionar que  $\hat{Q}_v^{rel}$  es siempre mayor a uno y puede alcanzar varios órdenes de magnitud (p. ej., Jougnot et al., 2012; Zhang et al., 2017).

Notar que  $C_{EK}^{rel}$  (ecuación (1.41)) puede establecerse en función de tres propiedades diferentes del medio poroso,  $k_{rel}$ ,  $\sigma^{rel}$  y  $\hat{Q}_v^{rel}$ . La permeabilidad y la conductividad eléctrica son dos propiedades ampliamente estudiadas que han demostrado variar órdenes de magnitud para diferentes litologías, pero que también varían con la saturación del agua (p. ej., Archie, 1942; Brooks y Corey, 1964). Por otra parte, la descripción de la variación de la densidad del exceso de carga efectiva con la saturación es un tema de gran interés actual (p. ej., Jackson, 2008; Jougnot et al., 2012; Zhang et al., 2017).

Los modelos tanto de la densidad del exceso de carga efectiva como del coeficiente de acoplamiento resultan de significativa importancia para el estudio del flujo de agua mediante el método de potencial espontáneo (SP<sup>1</sup>). Este hecho se debe a que, como se mencionó en la Sección 1.1, el potencial electrocinético es la contribución a la señal de SP que se origina en la circulación del agua por el medio poroso. Por consiguiente, la implementación de estos modelos en esquemas de inversión basados en las ecuaciones que describen el flujo de agua (ecuación (1.8)) y la conservación de las cargas (ecuación (1.25)) en la zona no saturada del suelo permitirán obtener información sobre el flujo de agua a partir de las mediciones realizadas con el método de SP.

Numerosos estudios se han realizado utilizando el método del potencial espontáneo. Por ejemplo, Revil et al. (2003) analizaron la inversión de anomalías

---

<sup>1</sup>Por sus siglas en inglés, *self-potential*.

de potencial espontáneo lo que conduce a la reconstrucción de la profundidad y la forma del nivel freático. Para ello, utilizaron el coeficiente de acoplamiento electrocinético en la ecuación que relaciona la profundidad de la capa freática con las señales de potencial espontáneo para diversos medios porosos. El flujo de agua subterránea en un paleocanal enterrado fue observado por Revil et al. (2005) mediante el uso de la señal de SP a partir del análisis de las variaciones del coeficiente de acoplamiento en la zona de estudio. Jardani et al. (2007) desarrollaron un algoritmo para interpretar los datos de potencial espontáneo en términos de la distribución del flujo del agua subterránea. Su modelo se basó en la proporcionalidad existente entre la densidad de corriente y el flujo de agua. Jougnot et al. (2012) utilizaron un modelo de exceso de densidad de carga para analizar la señal de potencial espontáneo asociada al proceso de infiltración debido a eventos de lluvia y a la variación del nivel freático. Además de la utilidad de estos modelos para estudiar problemas hidrológicos en la zona no saturada, los mismos también se emplean para caracterizar el fenómeno electrocinético en modelos de procesos más complejos. Entre las aplicaciones de la señal de SP en estos modelos se encuentran la determinación de información estructural en volcanes activos (p. ej., Tort y Finizola, 2005), la identificación de fracturas hidráulicas (p. ej., Byrdina et al., 2003; Pain et al., 2005), la caracterización del movimiento del agua en los suelos debido a procesos de evapotranspiración (p. ej., Voytek et al., 2019) y la determinación del patrón del flujo de agua subglacial (p. ej., Kulessa et al., 2003).

Finalmente, cabe mencionar que el creciente interés por el desarrollo de modelos de la densidad del exceso de carga efectiva radica en las ventajas de esta variable para describir el acoplamiento electrocinético por sobre el parámetro clásico  $C_{EK}$  (Bolève et al., 2007). La principal ventaja de utilizar esta variable yace en la directa relación entre el potencial electrocinético y la velocidad del flujo de agua. Este hecho permite extender el análisis a medios parcialmente saturados de manera más sencilla que el parámetro clásico, derivando en importantes aplicaciones prácticas del uso del método del potencial espontáneo en esta zona del terreno. Recientemente, a partir de leyes físicas y conceptos geométricos, Guerracino y Jougnot (2018) derivaron un modelo analítico que estima la densidad del exceso de carga efectiva en medios porosos saturados. La expresión resultante del modelo es cerrada y depende de las propiedades hidráulicas del medio y de los parámetros electroquímicos del electrolito. Considerando la base teórica desarrollada por Guerracino y Jougnot (2018), en los Capítulos 3 y 4 de la presente Tesis se desarrollarán dos modelos cuya finalidad es contribuir a mejorar la descripción y comprensión de la densidad del exceso de carga efectiva que produce el poten-

## **1. Introducción**

---

cial electrocinético en medios porosos. En particular, se destaca que el modelo del Capítulo 3 caracteriza la densidad del exceso de carga efectiva en condiciones de saturación parcial, y el modelo del Capítulo 4 incorpora el fenómeno de histéresis en la descripción de la densidad del exceso de carga efectiva.

### **1.4. Estructura del trabajo de Tesis**

El objetivo principal del presente trabajo de Tesis es el desarrollo de modelos que describan el flujo de agua y la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva en medios porosos bajo condiciones de saturación parcial. La hipótesis de trabajo bajo la cual se realiza esta Tesis es que contar con esos modelos y las relaciones petrofísicas que de ellos se derivan permitirá extraer información de interés hidrogeofísico del método del potencial espontáneo. El resultado final de estos modelos son expresiones analíticas cerradas que permiten estimar la saturación efectiva, la conductividad hidráulica y la densidad del exceso de carga efectiva en función de la altura de presión. Estas relaciones incluyen el fenómeno de histéresis lo que brinda una descripción más realista del flujo de agua. A partir de las expresiones de los modelos se han encontrado también relaciones analíticas entre variables petrofísicas y electrocinéticas que son consistentes con las relaciones empíricas de Brooks y Corey, Kozeny-Carman, y la relación de densidad del exceso de carga efectiva-permeabilidad presentadas en las Secciones precedentes. En todos los casos, los modelos desarrollados fueron comparados tanto con datos experimentales como con modelos previos.

En el Capítulo 2 se presenta una breve reseña del fenómeno de histéresis y de los modelos constitutivos que incluyen a este fenómeno en su formulación. A continuación se describe el modelo analítico propuesto, se especifican las hipótesis consideradas, la geometría adoptada para representar al medio poroso a escala microscópica y la ley de distribución de tamaño de poros considerada para realizar una descripción a escala macroscópica. Las relaciones constitutivas resultantes son curvas de saturación efectiva y conductividad hidráulica relativa en función de la altura de presión para los casos de drenaje e imbibición. En este Capítulo, también se desarrolla una expresión analítica que permite estimar la permeabilidad a partir de la porosidad. Esta relación resulta consistente con la ecuación de Kozeny-Carman presentada en la Sección 1.2.2. Las expresiones del modelo desarrollado se compararon con relaciones constitutivas previas y datos experimentales de la literatura obteniéndose buenos ajustes.

En el Capítulo 3 se realiza una breve reseña de los modelos previos desarrollados para explicar el acoplamiento electrocinético en medios porosos parcialmente saturados. Luego se introduce el nuevo modelo de densidad del exceso de carga efectiva desarrollado para describir el fenómeno de acoplamiento electrocinético. Se plantean la descripción del medio poroso a escala microscópica, las hipótesis y las leyes físicas consideradas para la derivación del modelo. La expresión resultante establece una relación directa entre la densidad del exceso de carga efectiva, la saturación efectiva y la permeabilidad relativa del medio. Asimismo, esta expresión también depende de las propiedades químicas del agua y de los parámetros petrofísicos del medio. Este modelo constituye la generalización a medios porosos parcialmente saturados del modelo desarrollado por Guerracino y Jougnot (2018). A partir de las expresiones del modelo también se deriva una relación entre la densidad del exceso de carga efectiva y la permeabilidad que en condiciones de saturación total es consistente con la relación empírica de Jardani et al. (2007) presentada en la Sección 1.3.2. El modelo propuesto se comparó tanto con datos experimentales como con modelos previos.

En el Capítulo 4, se presenta un modelo analítico que describe el efecto del fenómeno de histéresis en las estimaciones de la densidad del exceso de carga efectiva en medios porosos parcialmente saturados. En primer lugar, se realiza una breve reseña de los estudios experimentales que evidencian el fenómeno de histéresis. En segundo lugar, se introducen las bases para el desarrollo del nuevo modelo donde se consideró la geometría poral utilizada para el modelo constitutivo desarrollado en el Capítulo 2. Asimismo, bajo las mismas hipótesis en que fue desarrollado ese modelo se plantean las leyes físicas que se asumen en la derivación del nuevo modelo. Las expresiones analíticas resultantes permiten estimar la densidad del exceso de carga efectiva en función de la altura de presión para los casos de drenaje e imbibición. La capacidad del modelo para estimar la densidad del exceso de carga efectiva se testeó mediante la comparación con los escasos datos experimentales disponibles.

Finalmente, en el Capítulo 5 se establecen las conclusiones de este trabajo de Tesis destacándose los aportes y contribuciones más importantes.



# Capítulo 2

## Histéresis en el modelado de flujo no saturado

En este Capítulo se presenta la derivación de un modelo constitutivo con histéresis válido para la caracterización del flujo de agua en medios porosos de saturación variable. En primer lugar, se profundiza el concepto de histéresis para flujo no saturado, se introducen los distintos efectos que pueden darle origen y el tratamiento que tuvo este fenómeno en la literatura. Posteriormente se incluye como parte de este Capítulo el trabajo “A simple hysteretic constitutive model for unsaturated flow”, publicado en Transport in Porous Media (2017) y cuyos autores son Soldi, M., Guerracino, L. y Jougnot D. El modelo constitutivo desarrollado asume que el espacio poroso del medio puede representarse mediante un conjunto de tubos capilares con constrictividades periódicas. A partir de la consideración de relaciones capilares clásicas y leyes de flujo se derivan expresiones analíticas cerradas para la saturación efectiva y la conductividad hidráulica relativa del agua que incluyen el fenómeno de histéresis. La evaluación del desempeño del modelo para estimar las propiedades hidráulicas se lleva a cabo mediante el ajuste con datos experimentales. Asimismo del desarrollo del modelo se obtuvieron dos relaciones entre variables petrofísicas, permeabilidad-porosidad y conductividad hidráulica-saturación efectiva. Estas relaciones fueron comparadas con modelos previos y con datos experimentales.

### 2.1. Introducción

El comportamiento y modelado del flujo de agua en medios porosos parcialmente saturados son significativamente más complicados que para medios satu-

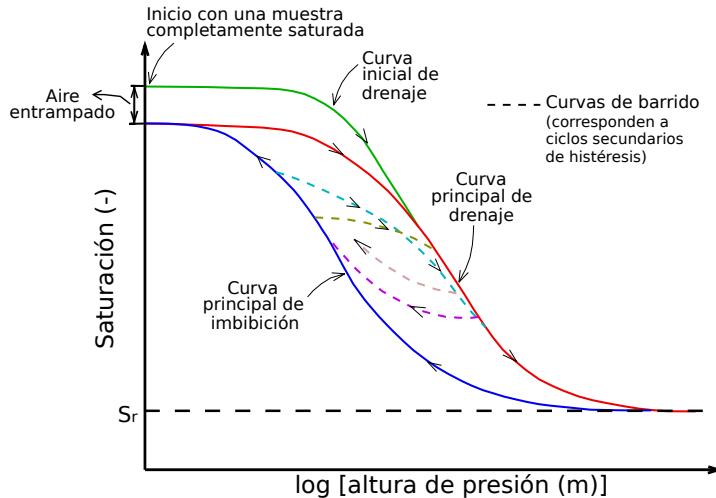
## 2. Histéresis en el modelado de flujo no saturado

---

rados debido principalmente a la no unicidad que existe en las relaciones entre saturación y altura de presión, y entre conductividad hidráulica y altura de presión. Este comportamiento de las propiedades hidráulicas se denomina *fenómeno de histéresis* y está estrechamente vinculado a la inversión en la dirección del flujo de agua. Poulovassilis (1962) describió este fenómeno en los siguientes términos físicos generales: “si una propiedad física  $X$  depende de una variable independiente  $Y$ , puede ocurrir que la relación entre  $X$  e  $Y$  sea única y, en particular, independiente del aumento o disminución de  $X$ . En ese caso, la relación resultante entre las variables es reversible. Sin embargo, muchas propiedades físicas son irreversibles, e incluso cuando los cambios de  $X$  se hacen muy lentamente, la curva obtenida para el crecimiento de  $X$  no coincide con la de decrecimiento, produciéndose el llamado fenómeno de histéresis”.

Los resultados de las mediciones de la saturación y el flujo no saturado de agua en laboratorio y en el campo evidencian este comportamiento de las propiedades hidráulicas demostrando que la caracterización del flujo no solo depende de su estado actual sino también de su historia (p. ej., Haines, 1930; Miller y Miller, 1956; Poulovassilis, 1962; Davis et al., 2009; Mualem y Beriozkin, 2009). El fenómeno de histéresis se puede observar en el flujo natural del agua subterránea, como por ejemplo durante las variaciones de la capa freática o la infiltración del agua de precipitación en la zona no saturada (p. ej., Stauffer et al., 1992), así como en varias aplicaciones técnicas como la inyección de  $\text{CO}_2$  en formaciones geológicas profundas (p. ej., Flett et al., 2007), esquemas de remediación para eliminar líquidos de fase no acuosa del subsuelo (p. ej., Fagerlund et al., 2008) y uso de desechos y cubiertas de rellenos sanitarios o revestimientos de base (p. ej., Lee, 2007).

Las evidencias experimentales, de laboratorio y de campo, muestran que la relación entre la saturación  $S$  y la altura de presión  $h$  depende del proceso de imbibición o de drenaje aplicado durante la prueba (ver Figura 2.1). De estos experimentos se desprende que cuando la saturación de agua aumenta monótonamente desde un estado relativamente seco, como por ejemplo durante un episodio de infiltración, la relación  $S - h$  puede describirse mediante una función única. De manera similar, cuando la saturación disminuye monótonamente en situaciones como, por ejemplo, durante la evaporación o el drenaje por gravedad, la relación  $S - h$  también puede describirse mediante otra función única. Sin embargo, estas dos funciones pueden ser bastante diferentes: para una altura de presión dada, el valor de la saturación de agua es típicamente menor durante el proceso de imbibición que durante el de drenaje (Bear, 1998). Un comportamiento similar



**Figura 2.1:** Curvas esquemáticas del fenómeno de histéresis en la curva de saturación-altura de presión.

presenta la relación entre la conductividad hidráulica y la altura de presión.

Para comprender las curvas de histéresis en el caso más general, puede considerarse como estado inicial, una muestra que está completamente saturada. Luego, a medida que el agua se desplaza lentamente se seguirá la curva de drenaje (ver Figura 2.1). Una cierta cantidad de agua permanece en la muestra incluso para altos valores de altura de presión, este valor de saturación se asocia a una saturación residual (Bear, 1998). Si ahora se comienza el experimento a partir de una muestra con este valor de saturación, y se la embebe se obtendrá la curva de imbibición. En este caso, puede ocurrir que la saturación máxima de la muestra sea menor al de su estado previo al experimento de drenaje. Esto indica que cierta cantidad de aire ha quedado atrapado en la muestra.

También es posible iniciar el proceso de imbibición desde cualquier punto de la curva de drenaje, o iniciar el proceso de drenaje desde cualquier punto de la curva de imbibición, las curvas que se obtienen en estos casos se denominan curvas de barido de drenaje y de imbibición (ver Figura 2.1). De esta manera, la evolución de la saturación de la muestra depende no solo de su valor en un determinado instante, sino también del historial de saturación de la muestra particular que se considere (Bear, 1998).

En líneas generales se considera que las principales causas del fenómeno de histéresis son la no uniformidad geométrica de los poros, la diferencia de ángulo de contacto líquido-sólido entre los procesos de imbibición y drenaje, y el efecto de entrampamiento de aire (Hillel, 1980; Jury et al., 1991; Klausner, 1991; Naasz et al., 2008).

## 2. Histéresis en el modelado de flujo no saturado

---

El efecto de la morfología del espacio poral produce el denominado efecto de “cuello de botella” o, más conocido por su término en inglés, “*ink-bottle*”. Este efecto se debe a la forma y tamaño irregular de los poros que resulta del intercambio de pasajes estrechos (constrictividades) y anchos (Hillel, 1980). Este tipo de estructura que alterna el tamaño del diámetro de los poros permite que existan meniscos que tienen el mismo radio de curvatura pero en diferentes posiciones del poro, lo que produce diferentes saturaciones de agua para la misma altura de presión (Bear, 1998).

El ángulo de contacto líquido-sólido varía según la dirección en la que se desplaza el agua. Este ángulo es mayor cuando los poros se están saturando que cuando se están vaciando (Klausner, 1991). La histéresis de ángulo de contacto puede surgir debido a la rugosidad de los minerales que componen la superficie, la presencia y distribución de impurezas adsorbidas en la superficie sólida y el mecanismo por el cual las moléculas líquidas se adsorben o desorben cuando se desplaza el agua (Hillel, 1980).

El entrampamiento de aire ocurre durante el proceso de imbibición, cuando las “burbujas” de aire pueden quedar atrapadas dentro de algunos de los poros más grandes. Transcurrido el tiempo suficiente, el aire atrapado será removido por el mismo flujo de agua (Bear, 1998).

Diferentes enfoques se han desarrollado para describir el fenómeno de histéresis en las propiedades hidráulicas del suelo. Entre ellos se encuentran el modelado mediante fórmulas empíricas y semiempíricas (p. ej., Feng y Fredlund, 1999; Karube y Kawai, 2001) y modelos basados en leyes físicas (p. ej., Poulovassilis, 1962; Topp y Miller, 1966; Mualem, 1976b). Estos últimos modelos han dado lugar a herramientas predictivas eficientes con una sólida base teórica y validación experimental. Sin embargo, los mismos presentan ciertas dificultades para su implementación entre las que se destacan la gran cantidad de datos necesarios para calibrar los modelos y la complejidad de las soluciones numéricas para describir el flujo no saturado (Mualem y Klute, 1984; Klausner, 1991).

En la siguiente Sección se presenta un modelo con histéresis que se desarrolla a partir de considerar leyes físicas de capilaridad y de flujo, y propiedades geométricas del espacio poral y de la distribución de poros. Para incluir el fenómeno de histéresis en el modelo resulta fundamental contar con una descripción del flujo de agua en la microescala. A partir de esa consideración, la derivación del modelo se realiza en dos etapas. Primero se determinan las propiedades hidráulicas en la microescala y luego en la macroescala, obteniéndose finalmente relaciones entre la conductividad hidráulica, la saturación efectiva y la altura de presión.

## **2.2. Descripción de los contenidos del artículo científico**

El presente Capítulo, al igual que los Capítulos 3 y 4, se estructuran a partir de publicaciones científicas que han sido desarrolladas durante el Doctorado. Estas publicaciones forman parte del manuscrito de la Tesis ya que el Artículo N° 27 del Reglamento N° 18 de la Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas de la Universidad Nacional de La Plata establece que se podrán incluir copias de publicaciones científicas (en inglés o en castellano) como capítulos, secciones o apéndices de la Tesis. En tales casos, deberá agregarse una descripción del contenido de dichas publicaciones, detallando los fundamentos básicos, las herramientas utilizadas, y demás aspectos de las publicaciones que sean pertinentes a la Tesis.

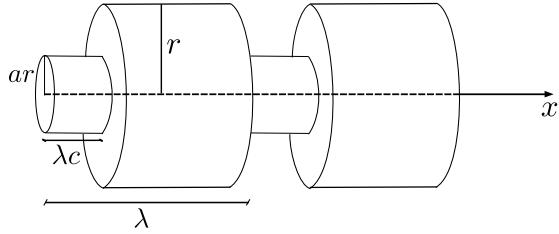
En particular, en este Capítulo se incluye el artículo “A simple hysteretic constitutive model for unsaturated flow”, publicado en *Transport in Porous Media* (2017) y cuyos autores son Soldi, M., Guaracino, L. y Jougnot, D.

### **2.2.1. Desarrollo del modelo**

En la presente Sección se desarrolla un nuevo modelo constitutivo que permite describir el flujo de agua en medios porosos no saturados. Este modelo analítico incluye el fenómeno de histéresis en las curvas de saturación efectiva y de conductividad hidráulica relativa en función de la altura de presión. El modelo se basa en considerar al suelo como un medio isótropo cuyo espacio poral puede describirse mediante un conjunto de tubos capilares con constrictividades periódicas. Estas reducciones del radio capilar permiten introducir el fenómeno de histéresis de manera sencilla en el modelo.

En primer lugar, se define la geometría poral que caracteriza a cada tubo capilar. En el presente modelo un poro se conceptualiza como un tubo cilíndrico de radio  $r$  y longitud  $L$  con constrictividades periódicas representadas por un segmento del tubo con un radio menor  $ar$  donde el factor  $a$  se denomina *factor radial*, como se muestra en la Figura 2.2.

Asumiendo que la geometría del poro tiene una longitud característica  $\lambda$  y que el tubo contiene un número entero  $M$  de longitudes características, el radio



**Figura 2.2:** Representación esquemática de la geometría de un poro de radio  $r$ .

del poro puede describirse como<sup>1</sup>:

$$r(x) = \begin{cases} ar & \text{si } x \in [0 + \lambda n, \lambda c + \lambda n) \\ r & \text{si } x \in [\lambda c + \lambda n, \lambda + \lambda n) \end{cases} \quad (2.1)$$

donde  $c$  es el *factor longitudinal* que indica la fracción de la longitud característica que presenta constrictividad y  $n = 0, 1, \dots, M - 1$ . Notar que tanto el factor radial  $a$  como el longitudinal  $c$  varían entre 0 y 1.

Bajo las hipótesis previas, se calculan las propiedades hidráulicas a escala microscópica, obteniéndose así el volumen  $V_p(r)$  y el flujo volumétrico  $q_p(r)$  para un poro de radio  $r$ . Considerando las contribuciones de los volúmenes de los segmentos con distinto radio a lo largo de todo el tubo capilar, se obtiene la siguiente expresión para  $V_p(r)$ :

$$V_p(r) = \pi r^2 L f_v(a, c) \quad (2.2)$$

donde

$$f_v(a, c) = a^2 c + 1 - c. \quad (2.3)$$

Para obtener el flujo volumétrico  $q_p(r)$  a través de un poro se asume que el flujo es estacionario, que presenta un régimen laminar, y que el radio de los poros es mucho menor a su longitud (i.e.  $r \ll l$ ). Bajo estas hipótesis, cuando un poro varía su dimensión en la dirección del flujo, la resistencia de un fluido a circular por un diferencial de longitud de poro  $dx$  es inversamente proporcional a la cuarta potencia del radio del poro (Bousfield y Karles, 2004). Considerando los trabajos propuestos por Burdine (1953), Reis y Acock (1994) y Czachor (2006) para estimar el flujo en capilares de dimensiones variables a partir de una resistencia equivalente, el flujo volumétrico  $q_p(r)$  para un poro se obtiene calculando una promediación de las contribuciones de las resistencias de todos los diferenciales

---

<sup>1</sup>El radio del poro de este modelo constitutivo debe representarse mediante la Ec. (2.1), debido a que la Ec. (1) en el artículo tiene un error de tipografía.

## 2.2. Descripción de los contenidos del artículo científico

---

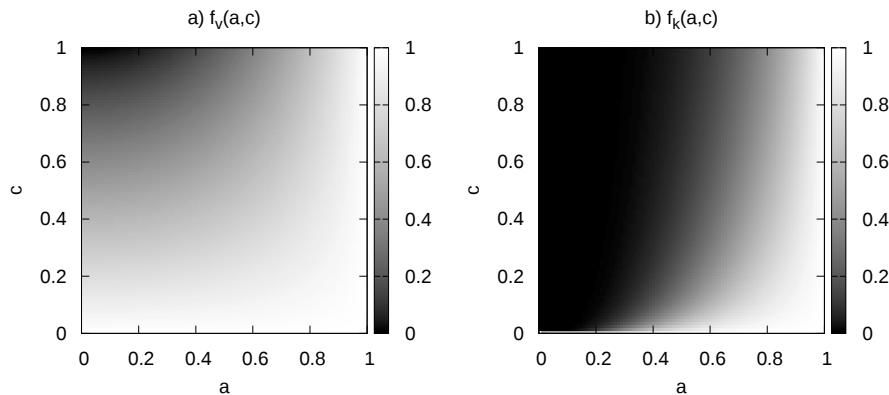
de longitud  $dx$  a lo largo del poro cuya expresión resulta:

$$q_p(r) = \frac{\rho g}{\eta} \frac{\pi r^4}{8} \frac{\Delta h}{L} f_k(a, c) \quad (2.4)$$

donde  $\rho$  es la densidad del agua,  $g$  la aceleración de la gravedad,  $\eta$  la viscosidad dinámica del agua,  $\Delta h$  la diferencia de presión entre los extremos del poro, y  $f_k$  un factor dado por:

$$f_k(a, c) = \frac{a^4}{c + a^4(1 - c)}. \quad (2.5)$$

De las expresiones resultantes para  $V_p(r)$  y  $q_p(r)$  (ecuaciones (2.2) y (2.4)) puede observarse que ambas cantidades son afectadas por dos factores que dependen de los parámetros  $a$  y  $c$  del modelo. El factor denominado  $f_v$  cuantifica la reducción producida en el volumen de un poro debido a las constrictividades con respecto al volumen de un poro de radio constante. Mientras que el factor  $f_k$  cuantifica la disminución en el flujo volumétrico de agua en un poro a causa de la presencia de las constrictividades. Es interesante destacar que si  $a = 1$  o  $c = 0$ ,  $f_v = f_k = 1$  y las expresiones (2.2) y (2.4) corresponden al volumen y flujo volumétrico de un poro de radio constante (sin constrictividad). La Figura 2.3 muestra el comportamiento de ambos factores en función de la variación de los parámetros  $a$  y  $c$ . De la comparación de ambas figuras puede observarse que los valores de los parámetros afectan en forma diferente al volumen y al flujo en un poro. Por ejemplo, para valores pequeños de  $a$  y  $c$ , el volumen de un poro es levemente modificado mientras que el efecto sobre el flujo volumétrico de agua es significativamente mayor.



**Figura 2.3:** Factores  $f_v(a, c)$  y  $f_k(a, c)$ . Estos factores controlan el volumen de poro y el flujo volumétrico de agua a escala microscópica, y la porosidad y la conductividad hidráulica saturada a escala macroscópica.

Para derivar las propiedades hidráulicas a escala macroscópica se considera un

## 2. Histéresis en el modelado de flujo no saturado

---

volumen elemental representativo (REV) de medio poroso conceptualizado por un cilindro de radio  $R$  y longitud  $L$ . El espacio poral del REV se representa mediante un conjunto de tubos capilares como los descriptos anteriormente cuyos radios varían entre un valor mínimo  $r_{mín}$  y un valor máximo  $r_{máx}$ , y se utilizan conceptos de geometría fractal para representar la distribución de tamaño de tubos capilares en el REV. Si bien existen diferentes enfoques para representar distribuciones de tamaño de poro, como por ejemplo, distribuciones multimodales, fractales y gaussianas (p. ej., Poulovassilis, 1962; Rubin, 1967; Topp, 1971; Jerauld y Salter, 1990; Xu y Torres-Verdín, 2013; Guerracino et al., 2014), las distribuciones fractales de tubos capilares han demostrado ser útiles para caracterizar a los medios porosos debido a su simplicidad y su capacidad para describir diversos procesos hidrológicos y texturas del suelo (p. ej., Tyler y Wheatcraft, 1990; Yu y Li, 2001; Yu et al., 2003; Ghanbarian-Alavijeh et al., 2011).

El número total de poros  $N$  del REV con radio mayor a  $r$  se asume que cumple la siguiente ley (p. ej., Tyler y Wheatcraft, 1990; Yu et al., 2003; Guerracino et al., 2014):

$$N(r) = \left(\frac{r}{R}\right)^{-D} \quad (2.6)$$

donde  $D$  ( $1 < D < 2$ ) es la *dimensión fractal*. Luego, el número de poros que se encuentra en el rango  $(r, r + dr)$  se obtiene diferenciando la ecuación (2.6) con respecto a  $r^1$ :

$$-dN(r) = DR^D r^{-D-1} dr, \quad (2.7)$$

donde el signo negativo en la ecuación (2.7) implica que la cantidad de poros disminuye con el aumento del tamaño del radio (p. ej., Yu et al., 2003; Yu, 2008). Esta distribución fractal constituye un patrón geométrico donde se encuentra una menor cantidad de poros con radios mayores y una mayor cantidad de tubos capilares con radios menores.

La porosidad  $\phi$  del REV se calcula a partir de su definición obteniéndose la siguiente expresión:

$$\phi = f_v \phi^{ST} \quad (2.8)$$

donde

$$\phi^{ST} = \frac{D}{R^{(2-D)}(2-D)} \left[ r_{máx}^{2-D} - r_{mín}^{2-D} \right] \quad (2.9)$$

---

<sup>1</sup>Notar que  $dN$  como está definido en la publicación científica adjunta en este Capítulo es una cantidad negativa. Sin embargo, esta variable representa el número de poros en un dado rango de radios, que debiese ser una cantidad positiva, por este motivo para los cálculos desarrollados es adecuado utilizar la notación  $-dN$ . Cabe aclarar que más allá de esta nota, esta aclaración se tuvo en cuenta en el desarrollo del modelo y las expresiones derivadas no deben ser modificadas.

## 2.2. Descripción de los contenidos del artículo científico

---

es la porosidad de un REV con tubos capilares sin constrictividades.

Para obtener la conductividad hidráulica saturada  $K^{sat}$  a escala de REV, se calcula el flujo volumétrico a partir de las contribuciones de cada uno de los poros (escala microscópica). Por otra parte, el flujo volumétrico se puede calcular a partir de la ley de Darcy (escala macroscópica, ecuación (1.6)). Mediante la comparación de ambas expresiones es posible obtener la siguiente expresión para  $K^{sat}$ :

$$K^{sat} = f_k K_s^{ST} \quad (2.10)$$

donde

$$K_s^{ST} = \frac{\rho g}{\eta} \frac{1}{8} \frac{D}{R^{(2-D)}(4-D)} \left[ r_{máx}^{4-D} - r_{mín}^{4-D} \right] \quad (2.11)$$

es la conductividad hidráulica saturada que corresponde a un REV de tubos capilares no constrictivos.

Las ecuaciones (2.8) y (2.10) se derivaron en el contexto de los modelos de tubos capilares por lo que no se ha considerado que exista una interconexión entre los poros. Esto significa que no hay intersección entre los capilares y que todos ellos son paralelos entre sí. Por este motivo, tanto la porosidad como la conductividad hidráulica obtenidas pueden considerarse como propiedades efectivas del medio pues se describen solo en base a los poros disponibles para contribuir al flujo de agua a través del medio.

Para la mayoría de los medios porosos se observa que  $r_{mín}/r_{máx} \approx 10^{-2}$  (p. ej., Yu et al., 2003), lo que permite asumir que  $r_{mín} \ll r_{máx}$ . Bajo esta hipótesis, las ecuaciones (2.8) y (2.10) pueden combinarse en una única relación que permite estimar a la permeabilidad saturada  $k^{sat}$  a partir de la porosidad  $\phi$ :

$$k^{sat}(\phi) = C \phi^{\left(\frac{4-D}{2-D}\right)} \quad (2.12)$$

donde

$$C = \frac{DR^2}{8(4-D)} f_k \left[ \frac{2-D}{Df_v} \right]^{\left(\frac{4-D}{2-D}\right)}. \quad (2.13)$$

Es interesante destacar que, analizando el rango de variación de la dimensión fractal ( $1 < D < 2$ ), el exponente de la ecuación (2.12) resulta siempre mayor a 3. En el caso límite de un exponente cúbico la ecuación (2.12) resulta similar a la ecuación de Kozeny-Carman (Kozeny, 1927; Carman, 1937), ver ecuación (1.11).

La capacidad de la ecuación (2.12) para estimar  $k^{sat}$  en función de  $\phi$  fue evaluada por medio de la comparación con datos experimentales correspondientes a diferentes texturas de sedimentitas. Para ello se seleccionaron cuatro series de

## 2. Histéresis en el modelado de flujo no saturado

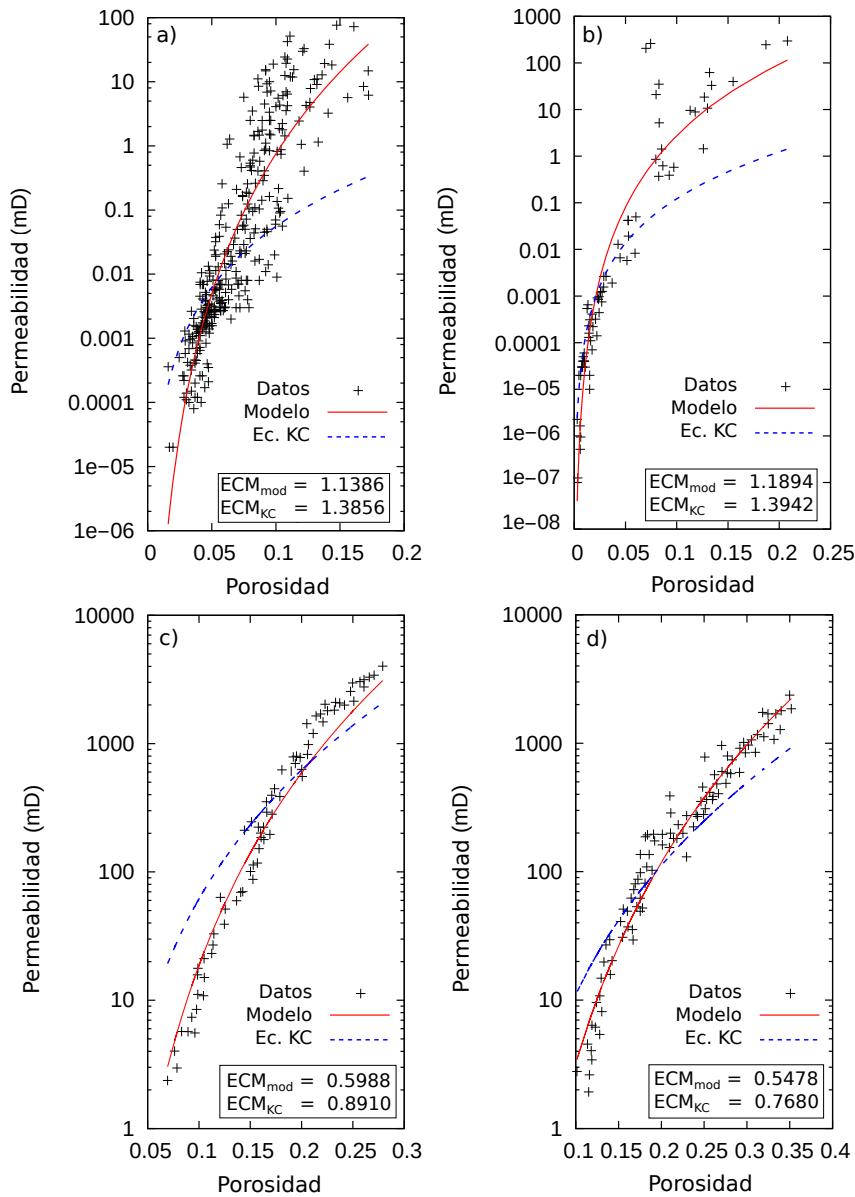
---

datos de los trabajos de Chilindar (1964), Luffel et al. (1991) y Hirst et al. (2001). Los datos de Chilindar (1964) corresponden a una arenisca limosa y una arenisca de grano fino, mientras que los datos de Luffel et al. (1991) y Hirst et al. (2001) corresponden a una arenisca fluvial y a una arenisca “tight gas”, respectivamente. En la Figura 2.4 se muestran los ajustes obtenidos con la ecuación (2.12) y se incluyen los valores de los errores cuadráticos medios (ECM) obtenidos para cada ajuste. Puede observarse que los datos de las areniscas fluvial y “tight gas” (Figuras 2.4(a) y (b)) presentan una menor dispersión que los datos de las areniscas limosa y de grano fino (Figuras 2.4(c) y (d)). Desde un punto de vista petrofísico, esto se debe a que los sedimentos de las areniscas limosa y de grano fino presentan granos mejor seleccionados (es decir, granos de tamaños similares), en cambio, los sedimentos de las areniscas fluvial y “tight gas” no están bien seleccionados. Más allá de esta dispersión en los datos, resulta importante destacar que la relación propuesta logra predecir los valores medidos de permeabilidad para un rango de 4 a 10 órdenes de magnitud. Por otra parte, notar que la relación de Kozeny-Carman logra ajustar los datos experimentales solo para determinados rangos de variación de la porosidad, mientras que la relación propuesta logra un ajuste satisfactorio para todo el rango de porosidad de las distintas texturas de sedimentitas. Este hecho se observa también al analizar los valores de los ECM calculados, el ECM obtenido para la relación propuesta es menor que el que se obtiene para la ecuación de KC para todas las series de datos.

Las curvas principales de saturación efectiva y conductividad hidráulica relativa en función de la altura de presión se obtienen a partir de la definición de saturación efectiva y de leyes de flujo no saturado que fueron presentadas en el Capítulo 1. Para la derivación de las curvas, en el caso de drenaje, se considera que el REV está inicialmente completamente saturado y se aplica una tensión para drenarlo. Para un tubo capilar de radio constante, la altura de presión  $h$  puede relacionarse con el radio del poro  $r_h$  mediante la siguiente expresión (Bear, 1998):

$$h = \frac{2T_s \cos(\beta)}{\rho g r_h} \quad (2.14)$$

donde  $T_s$  es la tensión superficial y  $\beta$  el ángulo de contacto. Notar que un tubo se drenará si el radio de la constrictividad  $ar$  es mayor que el radio correspondiente a esa tensión  $r_h$ . Luego, resulta razonable considerar que los poros con radios entre  $r_{\min}$  y  $r_h/a$  permanecerán completamente saturados. Análogamente, se obtienen las curvas principales para el caso de imbibición, asumiendo que la muestra está



**Figura 2.4:** Comparación entre el modelo propuesto para la relación entre permeabilidad y porosidad, y la ecuación de Kozeny-Carman para datos experimentales de: (a) arenisca fluvial del Cretácico temprano y de canales deltaicos (datos de Luffel et al., 1991), (b) arenisca “tight gas” de la Cuenca del Timimoun carbonífero y devónico (datos de Hirst et al., 2001), (c) arenisca de grano fino y (d) arenisca limosa (datos de Chilindar, 1964). En la Figura se incluyen los valores de los ECM obtenidos para el ajuste de cada modelo.

## 2. Histéresis en el modelado de flujo no saturado

---

initialmente seca y es saturada con una tensión  $h$ . En este caso, solo los tubos con radio  $r$  menor al radio  $r_h$  estarán completamente saturados.

Bajo estas consideraciones se obtienen las siguientes expresiones para la saturación efectiva en el caso de drenaje ( $S_e^d$ ) e imbibición ( $S_e^w$ ):

$$S_e^d(h) = \begin{cases} 1 & \text{si } h < \frac{h_{mín}}{a} \\ \frac{(ha)^{D-2} - h_{máx}^{D-2}}{h_{mín}^{D-2} - h_{máx}^{D-2}} & \text{si } \frac{h_{mín}}{a} \leq h \leq \frac{h_{máx}}{a} \\ 0 & \text{si } h > \frac{h_{máx}}{a}, \end{cases} \quad (2.15)$$

$$S_e^w(h) = \begin{cases} 1 & \text{si } h < h_{mín} \\ \frac{h^{D-2} - h_{máx}^{D-2}}{h_{mín}^{D-2} - h_{máx}^{D-2}} & \text{si } h_{mín} \leq h \leq h_{máx} \\ 0 & \text{si } h > h_{máx} \end{cases} \quad (2.16)$$

donde  $h_{mín}$  y  $h_{máx}$  corresponden a los valores de altura de presión máximo y mínimo que quedan definidos a partir de considerar  $r_{máx}$  y  $r_{mín}$  en la ecuación (2.14), respectivamente.

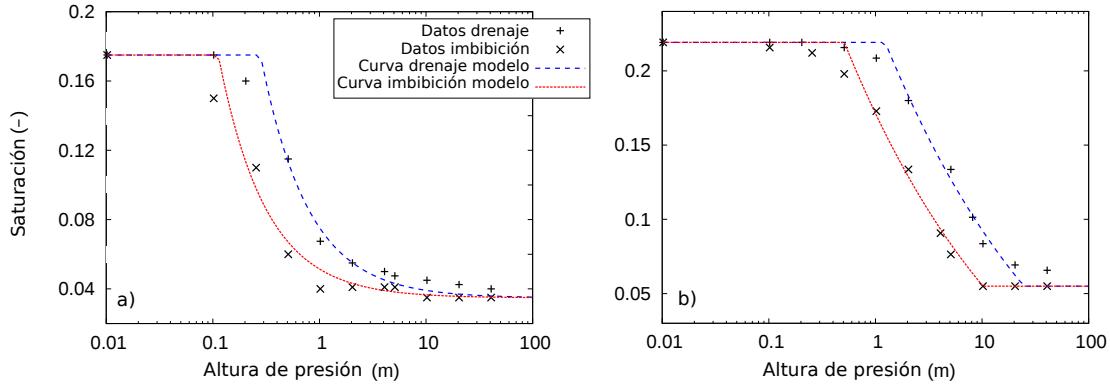
Realizando un análisis similar, se obtienen las siguientes curvas principales de conductividad hidráulica relativa resultantes para el caso de drenaje ( $K_{rel}^d$ ):

$$K_{rel}^d(h) = \begin{cases} 1 & \text{si } h < \frac{h_{mín}}{a} \\ \frac{(ha)^{D-4} - h_{máx}^{D-4}}{h_{mín}^{D-4} - h_{máx}^{D-4}} & \text{si } \frac{h_{mín}}{a} \leq h \leq \frac{h_{máx}}{a} \\ 0 & \text{si } h > \frac{h_{máx}}{a}, \end{cases} \quad (2.17)$$

y para el caso de imbibición ( $K_{rel}^w$ ):

$$K_{rel}^w(h) = \begin{cases} 1 & \text{si } h < h_{mín} \\ \frac{h^{D-4} - h_{máx}^{D-4}}{h_{mín}^{D-4} - h_{máx}^{D-4}} & \text{si } h_{mín} \leq h \leq h_{máx} \\ 0 & \text{si } h > h_{máx}. \end{cases} \quad (2.18)$$

Cabe resaltar que las ecuaciones (2.15), (2.16), (2.17) y (2.18) tienen expresiones



**Figura 2.5:** Datos experimentales ajustados con el modelo propuesto: (a) arena Beaver Creek y (b) limo procesado (datos de Pham et al., 2005).

analíticas cerradas y dependen de cuatro parámetros independientes ( $a$ ,  $D$ ,  $h_{mín}$  y  $h_{máx}$ ) que poseen significado físico o geométrico.

El modelo con histéresis propuesto se comparó con datos experimentales correspondientes a curvas de saturación efectiva medidas por Pham et al. (2003) para dos texturas de suelo. En la Figura 2.5 se muestran los resultados del ajuste donde se observa que el modelo propuesto logra estimar satisfactoriamente los valores experimentales para la arena y el limo, reproduciendo el fenómeno de histéresis que evidencian los datos. En la Sección 2.3 pueden encontrarse los valores de los parámetros del modelo ajustados y mayores detalles del ajuste realizado.

La conductividad hidráulica relativa  $K_{rel}$  suele expresarse también en función de la saturación efectiva  $S_e$ . En este caso, el modelo desarrollado establece una única relación  $K_{rel}(S_e)$  tanto para el experimento de drenaje como el de imbibición:

$$K_{rel}(S_e) = \frac{\left\{ S_e \left[ \left( \frac{h_{mín}}{h_{máx}} \right)^{D-2} - 1 \right] + 1 \right\}^{\frac{D-4}{D-2}} - 1}{\left( \frac{h_{mín}}{h_{máx}} \right)^{D-4} - 1}. \quad (2.19)$$

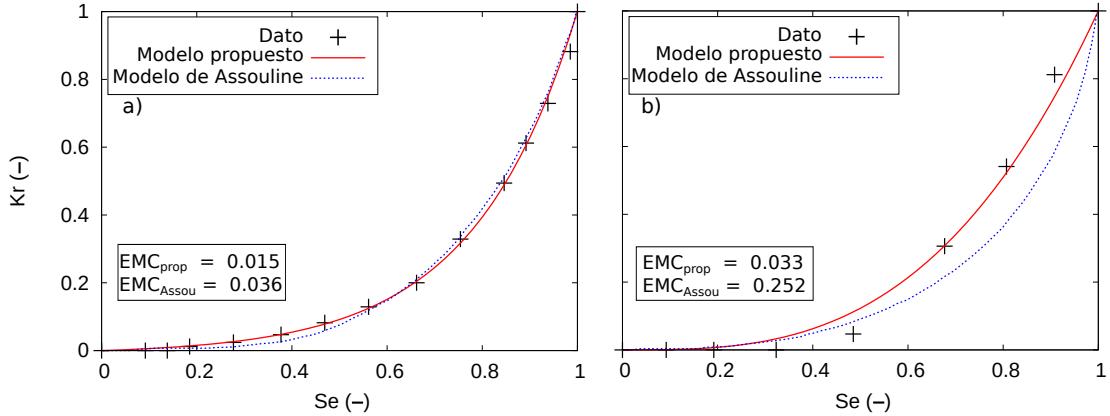
Resulta importante destacar la ausencia de histéresis cuando la conductividad hidráulica relativa se expresa en términos de la saturación efectiva. Este resultado teórico es consistente con observaciones experimentales realizadas por Topp y Miller (1966), van Genuchten (1980) y Mualem (1986).

Bajo la hipótesis de  $h_{mín} \ll h_{máx}$ , la relación  $K_{rel}(S_e)$  puede reducirse a la siguiente expresión:

$$K_{rel}(S_e) = S_e^{\frac{D-4}{D-2}} \quad (2.20)$$

que es similar a la expresión del modelo de Brooks y Corey (1964), presentado

## 2. Histéresis en el modelado de flujo no saturado



**Figura 2.6:** Comparación entre las estimaciones de conductividad hidráulica relativa del modelo (ecuación (2.20)), el modelo de Assouline (2001) y datos experimentales: (a) arena de río y (b) marga arenosa (datos de Mualem, 1976a). En la Figura se incluyen los valores de los ECM obtenidos para el ajuste de cada modelo.

en el Capítulo 1 (ver ecuación (1.16)). Notar que el parámetro  $\lambda$  del modelo de Brooks y Corey que caracteriza la distribución de tamaño de poros se relaciona con la dimensión fractal  $D$ .

La capacidad de la relación propuesta para estimar la conductividad hidráulica relativa en función de la saturación efectiva (ecuación (2.19)) se evaluó mediante el ajuste de ocho series de datos experimentales del catálogo de Mualem (1976a). Asimismo, la relación  $K_{rel}(S_e)$  se contrastó con el modelo de Assouline (2001) quien utilizó esas series de datos para testear su modelo que predice valores de  $K_{rel}$  a partir de la curva de saturación. En la Figura 2.6 se muestran dos de las texturas utilizadas, una arena de río y una marga arenosa, donde puede observarse que la relación propuesta produce un buen ajuste de los datos experimentales para ambas texturas. Además, de la comparación de los ajustes de ambos modelos se observa que los errores cuadráticos medios de la relación  $K_{rel}(S_e)$  propuesta son menores que los obtenidos por el modelo de Assouline (2001) para todas las texturas de suelo. Mayores detalles del ajuste realizado pueden encontrarse en la Sección 2.3.

### 2.2.2. Principales aportes

En este Capítulo se desarrolló un modelo constitutivo con histéresis para la descripción de las propiedades hidráulicas de medios porosos de saturación variable. Considerando leyes físicas y propiedades geométricas, se derivaron expresiones analíticas para la saturación efectiva y para la conductividad hidráulica relativa

en función de la altura de presión para los casos de drenaje e imbibición. Estas expresiones son cerradas y dependen de cuatro parámetros con significado físico y geométrico. El fenómeno de histéresis en estas curvas se incluyó de manera sencilla a partir de las constrictividades de los poros. Por otra parte, al expresar a la conductividad hidráulica relativa en función de la saturación efectiva, la relación que se obtiene no presenta el fenómeno de histéresis tal como es reportado por varios autores en forma experimental.

El modelo también permite encontrar una relación entre la permeabilidad y la porosidad que resulta similar a la conocida relación de Kozeny-Carman. Sin embargo, la relación propuesta permite describir medios con alta porosidad y baja permeabilidad (como las arcillas) los cuales no pueden ser descriptos correctamente mediante la ecuación de Kozeny-Carman. Este resultado se debe a la presencia de las constrictividades que afecta de forma diferente a la porosidad y a la permeabilidad, y a la dimensión fractal que proporciona mayor flexibilidad a la relación de potencia entre las variables.

Una de las ventajas del modelo propuesto es que logra ajustar satisfactoriamente los datos experimentales a partir de expresiones matemáticas sencillas dado que consideran un número reducido de parámetros. Asimismo, la implementación del modelo en un código numérico es directa y permite incluir el fenómeno de histéresis sin demasiado costo computacional.

Las curvas principales de saturación efectiva y de conductividad hidráulica relativa obtenidas para este modelo analítico serán utilizadas en el Capítulo 4 para derivar un modelo que describa la densidad del exceso de carga eléctrica arrastrada por el flujo de agua incluyendo el fenómeno de histéresis.

## **2.3. Artículo publicado**

## A Simple Hysteretic Constitutive Model for Unsaturated Flow

Mariangeles Soldi<sup>1</sup> · Luis Guerracino<sup>1</sup> ·  
Damien Jougnot<sup>2</sup>

Received: 29 November 2016 / Accepted: 19 August 2017 / Published online: 7 September 2017  
© Springer Science+Business Media B.V. 2017

**Abstract** In this paper, we present a constitutive model to describe unsaturated flow that considers the hysteresis phenomena. This constitutive model provides simple mathematical expressions for both saturation and hydraulic conductivity curves, and a relationship between permeability and porosity. The model is based on the assumption that the porous media can be represented by a bundle of capillary tubes with throats or “ink bottles” and a fractal pore size distribution. Under these hypotheses, hysteretic curves are obtained for saturation and relative hydraulic conductivity in terms of pressure head. However, a non-hysteretic relationship is obtained when relative hydraulic conductivity is expressed as a function of saturation. The proposed relationship between permeability and porosity is similar to the well-known Kozeny–Carman equation but depends on the fractal dimension. The performance of the constitutive model is tested against different sets of experimental data and previous models. In all of the cases, the proposed expressions fit fairly well the experimental data and predicts values of permeability and hydraulic conductivity better than others models.

**Keywords** Constitutive model · Unsaturated flow · Hysteresis phenomena · Saturation · Hydraulic conductivity

### 1 Introduction

Constitutive models for unsaturated flow provide relationships between saturation (or water content), hydraulic conductivity and pressure head. These relationships define the hydraulic behavior of soils and are necessary for the numerical resolution of the nonlinear Richards equation (Richards 1931). From a numerical point of view, it is desirable that the math-

---

Mariangeles Soldi  
msoldi@fcaglp.unlp.edu.ar

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas, Universidad Nacional de La Plata,  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, La Plata, Argentina

<sup>2</sup> UPMC Univ Paris 06, CNRS, EPHE, UMR 7619 METIS, Sorbonne Universites, Paris, France

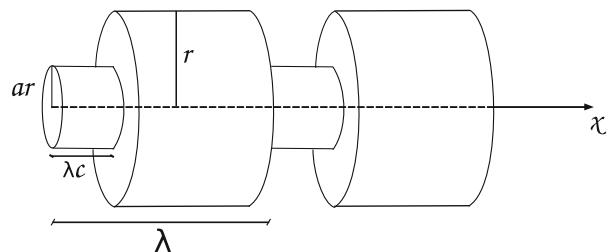
ematical expressions of the constitutive model have simple analytical forms with a small number of parameters in order to reduce the computational cost of each iteration of the linearization method. In the last decades, several empirical and semi-empirically models have been proposed, being the most widely used the [van Genuchten \(1980\)](#) and the [Brooks and Corey \(1964\)](#) models. Van Genuchten proposed an empirical relation for saturation to obtain a closed-form analytical expression for the hydraulic conductivity by using [Burdine \(1953\)](#) and [Mualem \(1976\)](#) predictive models. Similarly, the Brooks and Corey model combines a power-law relation for saturation with Burdine model to obtain a simple closed-form analytical expression for the hydraulic conductivity. More recently, [Assouline et al. \(1998\)](#) proposed a conceptual model for saturation based on the assumption that the soil structure results from a uniform random fragmentation process. Then, [Assouline \(2001\)](#) developed a model to predict the relative hydraulic conductivity based on the first two moments of the water retention curve. In the particular case of fractured rocks, a physical constitutive model based on fractal geometry has been proposed by [Guarracino \(2006\)](#) and [Monachesi and Guarracino \(2011\)](#).

Constitutive models describe hydraulic parameters at the representative elementary volume (REV) scale. The water flow in a REV is usually described by capillary tube models with different shapes and pore size distributions. Most models assume circular cross-sectional capillary tubes, but recently [Wang et al. \(2015\)](#) proposed a permeability model assuming arbitrary cross-sectional shapes of the tubes. Different approaches have been introduced to represent pore size distributions, e.g., multimodal, Gaussian and fractal distributions (e.g., [Rubin 1967; Topp 1971; Poulovassilis and Tzimas 1975; Jerauld and Salter 1990; Xu and Torres-Verdín 2013; Guarracino et al. 2014](#)). Fractal distribution are commonly used to characterize porous media due to its simplicity and its capacity to describe a wide range of problems and soil textures (e.g., [Tyler and Wheatcraft 1990; Yu et al. 2003; Yu and Li 2001](#)). In particular, [Ghanbarian-Alavijeh et al. \(2011\)](#) propose a fairly recent review that illustrates the use of fractals to parameterize water retention curves.

Hydraulic properties of porous media present hysteresis phenomena which can significantly influence the flow and transport in partially saturated soils (e.g., [Rubin 1967; Topp 1971; Poulovassilis and Tzimas 1975; Jerauld and Salter 1990](#)). Hysteresis refers to the non-unique relationships between pressure head and both saturation and hydraulic conductivity. This phenomena depends on the water movement history during the imbibition and drying processes and is mainly believed to be caused by irregularities in the cross section of the pores or “ink-bottle” effects, contact angle effects or entrapped air ([Jury et al. 1991; Klausner 1991](#)). Modeling of hysteresis requires knowledge of at least one branch of the main hysteresis loop ([Mualem 1977](#)). In their review, [Pham et al. \(2005\)](#) divided hysteretic models into two main groups: domain models or physically based (e.g., [Néel 1942; Mualem 1973](#)) and empirical models (e.g., [Feng and Fredlund 1999; Karube and Kawai 2001](#)).

In this study, we derive a constitutive model for unsaturated flow assuming a porous media conceptualized as a bundle of constrictive capillary tubes with a fractal pore size distribution. The tubes present pore throats or “ink bottles” that allow to introduce the hysteresis in a simple form and also to characterize soils with high porosity and low permeability. Analytical closed-form expressions are obtained for saturation and hydraulic conductivity curves which are easy to evaluate and show a good agreement with experimental data. The proposed expressions have four independent physical and geometrical parameters: the fractal dimension of the pore size distribution, a radial factor that characterize the size of the pore throat, and the maximum and minimum values of pressure head. In addition, an expression for the permeability as a function of porosity is obtained from the proposed model which becomes similar to the Kozeny–Carman equation but shows a better agreement with different experimental data sets.

**Fig. 1** Pore geometry of a single capillary tube with periodic pore throats



## 2 Constitutive Model

In this section, we derive closed-form analytical expressions for saturation and hydraulic conductivity curves. First, we present the pore geometry of the proposed model and we derive some hydraulic properties which are valid for a single pore. Then, assuming a cylindrical REV of porous media with a fractal pore size distribution, we obtain expressions for porosity, saturated hydraulic conductivity, and saturation and relative hydraulic conductivity curves.

### 2.1 Hydraulic Description at Pore Scale

The porous media is represented by a bundle of constrictive capillary tubes. Each pore is conceptualized as a cylindrical tube of radius  $r$  and length  $L$  with periodically throats represented by a segment of the tube with a smaller radius, as illustrated in Fig. 1.

Assuming that the pore geometry has a wavelength  $\lambda$  and that the length of the tube  $L$  contains an integer number  $N$  of wavelengths, the pore radius along the tube can be described as follows:

$$r(x) = \begin{cases} ar & \text{if } x \in [0 + 2\pi n, \lambda c + 2\pi n) \\ r & \text{if } x \in [\lambda c + 2\pi n, \lambda + 2\pi n), \end{cases} \quad (1)$$

where  $a$  is the *radial factor* ( $0 \leq a \leq 1$ ),  $c$  is the *length factor* of the pore throat ( $0 \leq c \leq 1$ ) and  $n = 0, 1, \dots, N - 1$ . The parameter  $a$  represents the ratio in which the radius is reduced, and the parameter  $c$  represents the fraction of  $\lambda$  with a narrow neck. Note that if  $c = 1$  or  $c = 0$  we obtain a straight tube with radii  $ar$  or  $r$ , respectively.

Based on the above assumptions, the volume of a single tube can be calculated by integrating the cross-sectional area over the length  $L$  as follows:

$$V_p(r) = \int_0^L \pi r^2(x) dx = N \left[ \int_0^{\lambda c} \pi r^2 dx + \int_{\lambda c}^{\lambda} \pi (ra)^2 dx \right] = L \pi r^2 f_v(a, c), \quad (2)$$

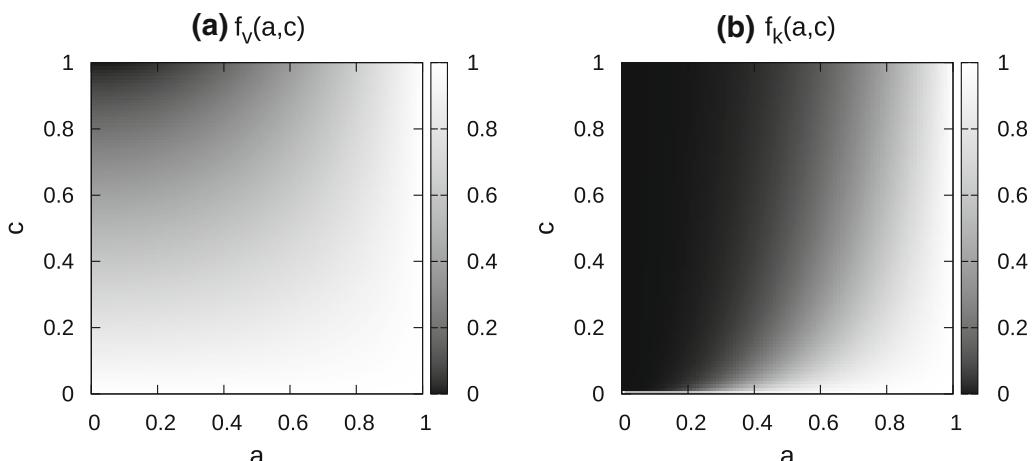
where

$$f_v(a, c) = a^2 c + 1 - c, \quad (3)$$

$f_v$  is a factor that varies between 0 and 1, and quantifies the reduction in pore volume due to the constrictivity of the tube. A density plot of  $f_v$  is shown in Fig. 2a. Note that low values of parameter  $c$  or large values of parameter  $a$  produce small variations of the pore volume.

Under the assumption of laminar flow and ignoring the convergence and divergence of the flow, the volumetric flow rate of a pore with periodical varying aperture  $Q_p(r)$  can be approximated with (Bodurtha 2003; Bousfield and Karles 2004):

$$Q_p(r) = \frac{\rho g}{\mu} \left[ \frac{1}{L} \int_0^L \frac{8}{\pi r^4(x)} dx \right]^{-1} \frac{\Delta h}{L}, \quad (4)$$



**Fig. 2** Dimensionless factors  $f_v(a, c)$  and  $f_k(a, c)$ . These factors control the pore volume and the volumetric flow rate at pore scale, and the porosity and saturated hydraulic conductivity at REV scale

where  $\rho$  is the water density,  $g$  gravity,  $\mu$  water viscosity and  $\Delta h$  the head drop across the tube.

Substituting Eq. (1) in Eq. (4) yields:

$$Q_p(r) = \frac{\rho g \pi r^4}{\mu} f_k(a, c) \frac{\Delta h}{L}, \quad (5)$$

where

$$f_k(a, c) = \frac{a^4}{c + a^4(1 - c)}, \quad (6)$$

$f_k$  is a factor that quantifies the volumetric flow rate reduction due to pore throats and varies between 0 and 1. Figure 2b shows the variation of  $f_k$  as a function of the radial factor  $a$  and the length factor  $c$ . As it can be expected, low values of  $a$  drastically reduce the volumetric flow rate of the tube.

If we compare Fig. 2a, b, it can be noticed that the values of the parameters  $a$  and  $c$  modify the volume and the volumetric flow rate of the tube in different ways. For example, for low values of  $a$  and  $c$ , the volume of the pore is slightly affected while the volumetric flow of the pore significantly decreases. Also note that for  $a = 1$  or  $c = 0$ ,  $f_v = f_k = 1$ , and the expressions obtained for Eqs. (2) and (5) represent the volume and the volumetric flow rate of a straight tube of radius  $r$ , respectively.

## 2.2 Hydraulic Description at REV Scale

To derive the expressions for saturation and hydraulic conductivity, we consider as a REV a straight circular cylinder of radius  $R$  and length  $L$ . The choice of the REV geometry is based on the shape of soil samples commonly used in laboratory tests. Other geometries, such as rectangular REV, can also be considered by introducing minor changes in model derivation. The pore structure of the REV is represented by a bundle of constrictive tubes (as described in the previous section) with a fractal pore size distribution. We also assume that the pore radius  $r$  varies from a minimum value  $r_{\min}$  to a maximum value  $r_{\max}$ .

The cumulative size distribution of pores is assumed to obey the following fractal law (e.g., [Tyler and Wheatcraft 1990](#); [Yu 2008](#); [Guarracino 2007](#)):

$$N(r) = \left(\frac{r}{R}\right)^{-D}, \quad (7)$$

where  $D$  ( $1 < D < 2$ ) is the fractal dimension. Note that if  $r_{\max} = R$ ,  $N = 1$  and the REV is fully occupied by a single pore. On the other hand, if  $r_{\min} = 0$ , the REV contains an infinite number of pores.

Differentiating Eq. (7) with respect to  $r$ , we obtain the number of pores whose sizes are within the infinitesimal range  $r$  and  $r + dr$ :

$$dN(r) = -DR^D r^{-D-1} dr. \quad (8)$$

The negative sign in Eq. (8) implies that the pore number decreases with the increase in the pore size ([Yu et al. 2003](#)).

The porosity  $\phi$  of the REV can be computed from its definition:

$$\phi = \frac{\text{Volume of pore space}}{\text{Volume of REV}} = \frac{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} V_p(r) dN(r)}{\pi R^2 L}. \quad (9)$$

Replacing Eqs. (2) and (8) into Eq. (9), the porosity of the REV can be expressed as:

$$\phi = f_v \phi^{\text{ST}}, \quad (10)$$

where

$$\phi^{\text{ST}} = \frac{D}{R^{(2-D)}(2-D)} \left[ r_{\max}^{2-D} - r_{\min}^{2-D} \right] \quad (11)$$

is the porosity of the REV considering straight tubes (i.e.,  $a = 1$ ).

The volumetric flow rate  $Q$  at REV scale can be obtained by integrating all the pores volumetric flow rates given by Eq. (5) over the entire range of pore sizes:

$$Q = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} Q_p(r) dN(r) = \frac{\rho g}{\mu} \frac{f_k}{8} \frac{\Delta h}{L} \frac{\pi D R^D}{(4-D)} \left[ r_{\max}^{4-D} - r_{\min}^{4-D} \right]. \quad (12)$$

On the other hand, on the basis of Darcy's law (1856), the volumetric flow rate through the REV can be expressed as:

$$Q = K_s \frac{\Delta h}{L} \pi R^2, \quad (13)$$

where  $K_s$  is the saturated hydraulic conductivity. Combining Eqs. (12) and (13), an expression for  $K_s$  is obtained:

$$K_s = f_k K_s^{\text{ST}}, \quad (14)$$

where

$$K_s^{\text{ST}} = \frac{\rho g}{\mu} \frac{1}{8} \frac{D}{R^{(2-D)}(4-D)} \left[ r_{\max}^{4-D} - r_{\min}^{4-D} \right] \quad (15)$$

is the saturated hydraulic conductivity of the REV considering straight tubes.

By inspection of Eqs. (10) and (14), it can be noticed that the factors  $f_v$  and  $f_k$  produce different changes in the macroscale properties of the REV  $\phi$  and  $K_s$ , respectively. It can be demonstrated that for every value of parameters  $a$  and  $c$ ,  $f_k$  is always smaller than  $f_v$

allowing us to represent media with high porosity, low permeability and low specific surface area. Our model is also able to describe media which have the same porosity but different permeabilities. For example, clay and sand soils have typically similar porosities, but their hydraulic conductivities differ by several orders of magnitude (e.g., Carsel and Parrish 1988).

For most porous media,  $r_{\min}/r_{\max} \simeq 10^{-2}$  (Yu and Li 2001); then, we can assume that  $r_{\min} \ll r_{\max}$ . Under the above assumption, the terms  $r_{\min}^{2-D}$  and  $r_{\min}^{4-D}$  in Eqs. (11) and (15) can be considered negligible. Then, combining the resulting expressions, we can obtain the following relationship between  $K_s$  and  $\phi$ :

$$K_s = \alpha f_k \left[ \frac{\phi}{f_v} \right]^{\left( \frac{4-D}{2-D} \right)}, \quad (16)$$

where

$$\alpha = \frac{\rho g}{\mu} \frac{DR^2}{8(4-D)} \left[ \frac{2-D}{D} \right]^{\left( \frac{4-D}{2-D} \right)}. \quad (17)$$

Note that the exponent of porosity in Eq. (16)  $(4-D)/(2-D)$  is greater than 3. In the limit case of a cubic exponent, Eq. (16) becomes similar to the KC equation. This issue will be further analyzed in Sect. 3.1 where Eq. (16) is tested against experimental data sets.

### 2.3 Saturation and Relative Hydraulic Conductivity Curves

In this section, we derive the saturation and relative hydraulic conductivity curves of the constitutive model. Due to the varying aperture of the pores, the retention curves obtained from drainage and imbibition tests are expected to be different. The hysteresis phenomena can be easily introduced in the model thanks to the pore geometry illustrated in Fig. 1 and described by Eq. (1).

For a straight tube, we can relate the radius of the water-filled pore  $r_h$  to the pressure head  $h$  by the following equation (Jurin 1717; Bear 1998):

$$h = \frac{2\sigma \cos(\beta)}{\rho g r_h}, \quad (18)$$

where  $\sigma$  is the surface tension of the water and  $\beta$  the contact angle.

To obtain the main drying saturation curve, we consider that the REV is initially fully saturated and is drained by a pressure head  $h$ . We assume that a tube becomes fully desaturated if the radius of the pore throat  $ar$  is greater than the radius  $r_h$  given by Eq. (18). Then it is reasonable to also assume that pores with radii  $r$  between  $r_{\min}$  and  $r_h/a$  will remain fully saturated. Therefore, according to Eqs. (2) and (8), the drying saturation curve  $S_e^d$  can be computed by:

$$S_e^d = \frac{\int_{r_{\min}}^{r_h/a} V_p(r) dN(r)}{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} V_p(r) dN(r)} = \frac{\left( \frac{r_h}{a} \right)^{2-D} - r_{\min}^{2-D}}{r_{\max}^{2-D} - r_{\min}^{2-D}}. \quad (19)$$

Substituting Eq. (18) into Eq. (19) yields

$$S_e^d(h) = \begin{cases} 1 & \text{if } h \leq \frac{h_{\min}}{a} \\ \frac{(ha)^{D-2} - h_{\max}^{D-2}}{h_{\min}^{D-2} - h_{\max}^{D-2}} & \text{if } \frac{h_{\min}}{a} \leq h \leq \frac{h_{\max}}{a}, \\ 0 & \text{if } h \geq \frac{h_{\max}}{a} \end{cases} \quad (20)$$

where

$$h_{\min} = \frac{2\sigma \cos(\beta)}{\rho g r_{\max}}, \quad h_{\max} = \frac{2\sigma \cos(\beta)}{\rho g r_{\min}}, \quad (21)$$

$h_{\min}$  and  $h_{\max}$  being the minimum and maximum pressure heads defined by  $r_{\max}$  and  $r_{\min}$ , respectively.

Similarly, the main wetting saturation curve can be obtained assuming that the REV is initially dry and it is flooded with a pressure  $h$ . In this case, only the tubes with radius  $r$  smaller than  $r_h$  will be fully saturated. Then the main wetting saturation curve  $S_e^w$  can be expressed as:

$$S_e^w(h) = \begin{cases} 1 & \text{if } h \leq h_{\min} \\ \frac{h^{D-2} - h_{\max}^{D-2}}{h_{\min}^{D-2} - h_{\max}^{D-2}} & \text{if } h_{\min} \leq h \leq h_{\max} \\ 0 & \text{if } h \geq h_{\max} \end{cases}. \quad (22)$$

Using the same hypothesis and neglecting film flow on tube surfaces, we can obtain the main drying and wetting curves for relative hydraulic conductivity. During drainage only tubes with pore throat radius  $ar$  smaller than  $r_h$  are fully saturated. Then, the main contribution to the total volumetric flow through the REV can be obtained by integrating the individual volumetric flow rates  $Q_p$  given by Eq. (5) over the pores that remain fully saturated ( $r_{\min} \leq r \leq r_h/a$ ):

$$Q = \int_{r_{\min}}^{\frac{r_h}{a}} Q_p(r) dN(r). \quad (23)$$

Otherwise, according to Buckingham–Darcy’s law (Buckingham 1907), the total volumetric flow rate through the REV can be expressed as:

$$Q = K_s K_r(h) \frac{\Delta h}{L} \pi R^2, \quad (24)$$

where  $K_r$  is the relative hydraulic conductivity which is a dimensionless function of  $h$  and varies between 0 and 1.

Combining Eqs. (23) and (24), and using Eqs. (5), (8) and (14), we obtain the relative hydraulic conductivity for the drying process:

$$K_r^d = \frac{\left(\frac{r_h}{a}\right)^{4-D} - r_{\min}^{4-D}}{r_{\max}^{4-D} - r_{\min}^{4-D}}. \quad (25)$$

Finally, using Eq. (18) we can express Eq. (25) in terms of pressure head:

$$K_r^d(h) = \begin{cases} 1 & \text{if } h \leq \frac{h_{\min}}{a} \\ \frac{(ha)^{D-4} - h_{\max}^{D-4}}{h_{\min}^{D-4} - h_{\max}^{D-4}} & \text{if } \frac{h_{\min}}{a} \leq h \leq \frac{h_{\max}}{a} \\ 0 & \text{if } h \geq \frac{h_{\max}}{a} \end{cases}. \quad (26)$$

Similarly, the main wetting relative hydraulic conductivity curve  $K_r^w(h)$  can be derived by integrating Eq. (23) over the range of saturated pores ( $r_{\min} \leq r \leq r_h$ ):

$$K_r^w(h) = \begin{cases} 1 & \text{if } h \leq h_{\min} \\ \frac{h^{D-4} - h_{\max}^{D-4}}{h_{\min}^{D-4} - h_{\max}^{D-4}} & \text{if } h_{\min} \leq h \leq h_{\max} \\ 0 & \text{if } h \geq h_{\max} \end{cases}. \quad (27)$$

Note that saturation and relative hydraulic conductivity expressions for both drying and wetting have analytical closed forms with only four independent parameters with geometrical and physical meaning:  $a$ ,  $D$ ,  $h_{\min}$  and  $h_{\max}$ .

In the classical models of hysteresis, saturation and relative hydraulic conductivity values are limited by main drying and wetting curves which are obtained for initially fully saturated and dry porous media, respectively. For any intermediate state that does not correspond to a fully saturated or dry medium, scanning curves can be scaled from the main drying and wetting curves for both relationships,  $S_e(h)$  and  $K_r(h)$ . These scanning curves can be generated using different approaches such as play-type (Beliaev and Hassanizadeh 2001) or scaling hysteresis (Parker and Lenhard 1987).

Relative hydraulic conductivity  $K_r$  can also be expressed in terms of saturation  $S_e$ . By combining Eqs. (19) and (25), we obtain the following unique equation for the drying and the wetting:

$$K_r = \frac{\left\{ S_e \left[ \left( \frac{h_{\min}}{h_{\max}} \right)^{D-2} - 1 \right] + 1 \right\}^{\frac{D-4}{D-2}} - 1}{\left( \frac{h_{\min}}{h_{\max}} \right)^{D-4} - 1}. \quad (28)$$

It is interesting to remark that the relationship  $K_r(S_e)$  results in a non-hysteretic function across the entire range of saturations and this result is in agreement with a number of experimental data (e.g., van Genuchten 1980; Mualem 1986; Topp and Miller 1966).

For  $h_{\max} \gg h_{\min}$ , Eq. (28) can be reduced to:

$$K_r = S_e^{\frac{D-4}{D-2}}, \quad (29)$$

which is consistent with the well-known Brooks and Corey model,  $K_r = S^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}}$ , where  $\lambda$  is a dimensionless and empiric parameter related to the pore size distribution. Parameter  $\lambda$  can be related to the fractal dimension  $D$  through  $\lambda = (D-2)/(1-D)$ . Considering the range of  $\lambda$  values between 0.21 and 3.02 reported by Assouline (2005) for different type of soils, it yields values of  $D$  between 1.249 and 1.826 which are consistent with the admissible range of  $D$  values.

### 3 Comparison with Experimental Data

In the present section, we test the ability of the proposed model to reproduce available measured data from the research literature. These data sets consist of measured permeability–porosity, relative hydraulic conductivity–saturation, and hysteretic saturation–pressure head values for different soil textures.

**Table 1** Values of the fitted parameters ( $D$ ,  $C$  and  $C_{KC}$ ) and the RMSD corresponding to the proposed model (Eq. 30) and to the KC equation (Eq. 32)

Soil type	$D$	$C$ (mD)	RMSD	$C_{KC}$ (mD)	RMSD <sub>KC</sub>
Fluvial and deltaic	1.68	$1.336 \times 10^7$	1.1386	44.85	1.3856
Timimoun Basin	1.512	$3.452 \times 10^5$	1.1894	75	1.3942
Fine-grained sandstone	1.498	$1.797 \times 10^6$	0.5988	$4.4 \times 10^3$	0.8910
Silty sandstones	1.524	$5.1 \times 10^5$	0.5478	$8.95 \times 10^3$	0.7680

### 3.1 Permeability

In order to test the proposed relationship between permeability and porosity for different types of soils, we selected four data series from [Luffel et al. \(1991\)](#), [Hirst et al. \(2001\)](#) and [Chilindar \(1964\)](#). As it is well known, permeability  $k$  and saturated hydraulic conductivity  $K_s$  are related through  $K_s = k\rho g/\mu$ . According to Eq. (16), the proposed permeability model can be expressed as follows:

$$k = C\phi^{\left(\frac{4-D}{2-D}\right)}, \quad (30)$$

where

$$C = \frac{\mu}{\rho g} \alpha f_k f_v^{\left(\frac{2-D}{4-D}\right)}. \quad (31)$$

Equation (30) will be also compared with the Kozeny–Carman equation which reads ([Kozeny 1927](#); [Carman 1937](#)):

$$k = C_{KC} \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2}, \quad (32)$$

where  $C_{KC}$  is a parameter that depends on the specific internal surface area, an empirical geometrical parameter and the tortuosity.

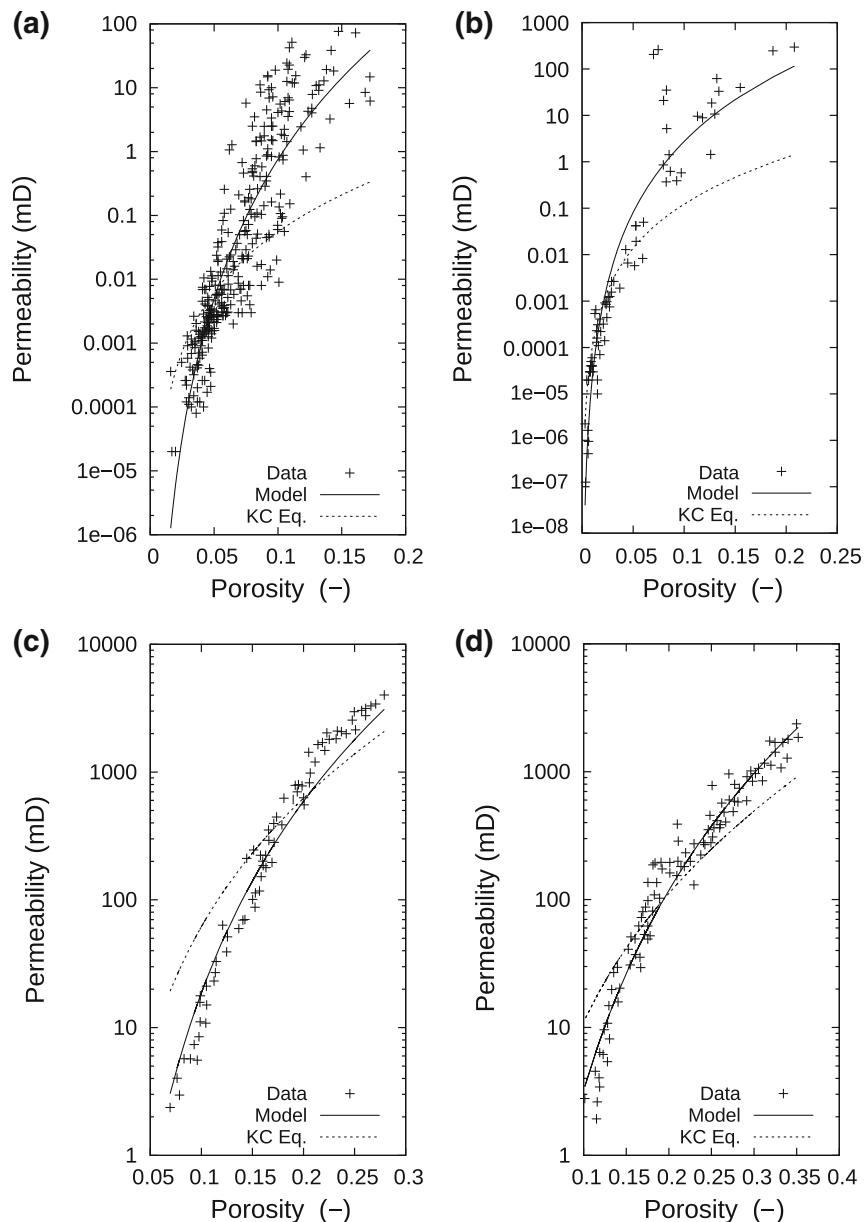
For each type of soil, Eqs. (30) and (32) are fitted to measured data by minimizing the root-mean-square deviation (RMSD):

$$\text{RMSD} = \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [\log(k_i^{\text{calc}}) - \log(k_i^{\text{dat}})]^2 \right\}^{0.5}, \quad (33)$$

where  $k^{\text{calc}}$  and  $k^{\text{dat}}$  correspond to the calculated and measured permeabilities, respectively. A logarithmic scale was considered because of the wide range of variation for the permeability values. The fitted parameters for Eqs. (30) and (32) are listed in Table 1 as well as their respective RMSD. It can be noted that, for all soils, the RMSD of the proposed model is smaller than the ones from the KC equation. Figure 3 shows that the proposed relationship predicts fairly good the observed values over a range of 4–10 orders of magnitude.

### 3.2 Relative Hydraulic Conductivity

The proposed relative hydraulic conductivity model (Eq. 29) is tested against 8 experimental data series from the [Mualem \(1974\)](#) (see Table 2). These data series have been also used



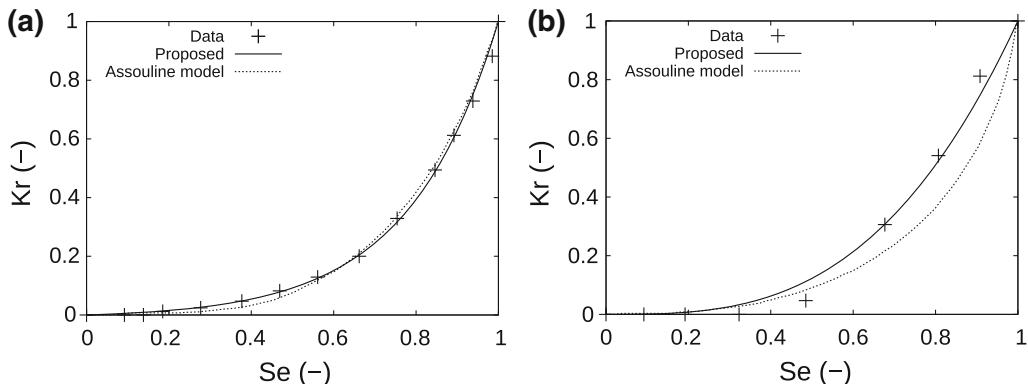
**Fig. 3** Comparison between the proposed model, the KC equation and experimental data sets of permeability–porosity. **a** Early Cretaceous Fluvial and Deltaic Channel Sandstones (data from Luffel et al. 1991), **b** Carboniferous and Devonian Timimoun Basin (“tight gas” sandstones) (data from Hirst et al. 2001), **c** fine-grained sandstone and **d** silty sandstones (data from Chilindar 1964)

by Assouline to test his model which predicts  $K_r$  from the first two moments of the water retention curve (Assouline 2001). For each soil type, the proposed model is fitted to the measured data by minimizing the RMSD.

Figure 4 illustrates the fit of Eq. (29) and Assouline model to 2 sets of experimental data (Sable de Riviere and Gilat sandy loam) using the parameters given in Table 2. It can be noticed that the proposed model shows a significant improvement over the one of Assouline for the Gilat sandy loam (see Fig. 4b). Table 2 lists the resulting best fitted parameters for the

**Table 2** Values of the fitted parameters ( $D$  and  $h_{\min}/h_{\max}$ ), the corresponding RMSD and the RMSD of Assouline's model (2001)

Soil type	$D$	$\frac{h_{\min}}{h_{\max}}$	RMSD	RMSD (Assouline)
Sable de riviere	1.99	0.101	0.015	0.036
Gilat sandy loam	1.012	$1.09 \times 10^{-4}$	0.033	0.252
Poulder river sand	1.112	$1.09 \times 10^{-4}$	0.071	0.076
Amarillo silty clay loam	1.387	0.001	0.009	0.014
Rubicon sandy loam	1.999	0.088	0.021	0.046
Guelph loam	1.918	0.021	0.004	0.037
Weld silty clay loam	1.508	0.061	0.036	0.038
Silt Mont Cerris soils	1.376	$1.09 \times 10^{-4}$	0.082	0.188



**Fig. 4** Comparison between the relative hydraulic conductivity (Eq. 29) and measured data: **a** Sable de Riviere and **b** Gilat sandy loam (data from Mualem 1974). The figure also includes the fit of Assouline model (2001)

8 experimental data series, their RMSD and the corresponding RMSD obtained by Assouline (2001). For all soil types, the RMSD values of our model are smaller than the ones obtained with the Assouline model. Note that for Gilat sandy loam and Guelph loam soils, the RMSD is even 1 order of magnitude smaller.

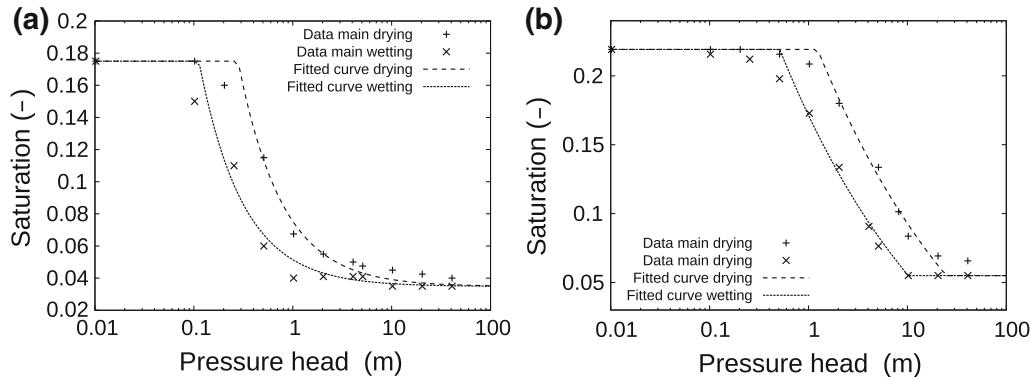
### 3.3 Saturation Curve Hysteresis

To test the ability of the model to describe the hysteresis phenomena, we compare the main wetting and drying curves (Eqs. 20, 22) to experimental data from the literature. Two different soil types from Pham et al. (2003) are used: Beaver Creek sand and a processed silt. The maximum and minimum values of pressure head (Eq. 21) were determined by trial-and-error method (see Table 3). Then, the fractal dimension  $D$  and the radial factor  $a$  have been estimated by minimizing the RMSD between calculated and measured values of both drying and wetting curves using an exhaustive search method. Table 3 shows the model parameters and the RMSD values for each soil. Note that even if the model is simple, the hysteretic behavior of saturation can be fairly fitted by a minimum number of parameters. It is important to remark that only one set of parameters  $a$  and  $D$  explains both drying and wetting curves simultaneously (see Fig. 5).

**Table 3** Values of the fitted parameters ( $D$  and  $a$ ) and the corresponding RMSD

Soil type	$D$	$a$	$h_{\min}$ (m)	$h_{\max}$ (m)	RMSD
Beaver Creek sand	1.0266	0.4008	0.112	100.0	$1.2566 \times 10^{-2}$
Processed silt	1.7598	0.4126	0.510	10.20	$1.1178 \times 10^{-2}$

Parameters  $h_{\min}$  and  $h_{\max}$  have been fixed before the estimation of  $D$  and  $a$



**Fig. 5** Comparison of the main drying and wetting saturation curves from the proposed model with experimental data sets: **a** Beaver Creek sand and **b** processed silt (data from Pham et al. 2003)

Note that the expression of the drying curve (Eq. 20) depends on parameters  $a$  and  $D$ . This enables us to fit these parameters using only experimental data from the main drying hysteresis loop and then to predict the main wetting curve by using Eq. (22). Following this alternative fitting procedure, the parameter values of the drying curve are:  $a = 0.627$  and  $D = 1.314$  ( $\text{RMSD} = 1.877 \times 10^{-2}$ ) for the Beaver Creek sand, and  $a = 0.401$  and  $D = 1.722$  ( $\text{RMSD} = 1.362 \times 10^{-2}$ ) for the processed silt. Note that only the parameters of the processed silt are similar to the ones listed in Table 3. The prediction of the wetting curve from the drying curve could be an additional advantage of the proposed model that needs to be verified with a more exhaustive analysis and additional experimental data.

#### 4 Discussion and Conclusion

A physically based theoretical model for estimating the hydraulic properties for unsaturated flow in porous media has been presented. The derivation of the model relies on the assumption that porous media can be represented by a bundle of cylindrical tubes with periodically throats and a fractal pore size distribution. Based on geometrical properties and physical laws, analytical closed-form expressions were obtained for the saturation and the relative hydraulic conductivity as functions of pressure head. These expressions contain four independent parameters ( $a$ ,  $D$ ,  $r_{\min}$  and  $r_{\max}$ ), all of them with a specific physical or geometrical meaning. It is worth mentioning that the direct determination of these parameters is a difficult task due to the need to know in detail the microscopic geometry of the porous media. Considering the current developments in imaging technology, direct measurements of the pore structure can be obtained using X-ray tomography (Wildenschild 2002). Lindquist et al. (2000) applied this technique to measure distributions of channel length, throat size and pore volume of Fontainebleau sandstones. More recently, Dong and Blunt (2009) developed a maximal ball algorithm to extract pore networks from X-ray tomography images and computed

distributions of pore and throat size, pore spacing and pore shape factor of Fontainebleau and Berea sandstones.

Hysteresis in the saturation and relative hydraulic conductivity curves have been easily introduced in the model by assuming periodic constrictivities through the radial factor  $a$  and the length factor  $c$  (Fig. 1). It is interesting to note that when the relative hydraulic conductivity is expressed in terms of saturation a unique non-hysteretic relationship is obtained for both drainage and imbibition tests (Eq. 29). This behavior is consistent with previous studies and experimental data (Fig. 4; Topp and Miller 1966; van Genuchten 1980; Mualem 1986). Several causes have been proposed to justify hysteresis phenomena (e.g., Jury et al. 1991; Klausner 1991). These results enhance the hypothesis that hysteresis originates from pore throats or “ink-bottle” effects. Nevertheless, other effects could also explain or contribute to hysteresis in porous media, such as network effects, contact angle hysteresis and film flow (e.g., Blunt et al. 2002; Spiteri et al. 2008). Note that when the radial factor  $a = 1$  (straight tubes), the hysteresis disappears from the saturation and relative hydraulic conductivity curves (see Sect. 2.3).

The presence of throats in the capillary tubes also modifies the porosity and permeability through the factors  $f_v$  and  $f_k$  (Eqs. 10, 14), respectively. Both factors depend on  $a$  and  $c$ , and vary between 0 and 1 (Eqs. 3, 6). Nevertheless, the factor  $f_k$  that modifies the permeability is always smaller than the factor  $f_v$  that affects the porosity. This allows the model to describe media with high porosity, low permeability and low specific surface area, which cannot be properly represented with straight tube models.

The fractal dimension  $D$  is a geometrical parameter that determines the pore size distribution of the model. This fractal distribution has been found to be useful to describe groundwater flow in the literature (e.g., Tyler and Wheatcraft 1990; Yu et al. 2003; Yu and Li 2001; Guaracino et al. 2014). The fractal dimension can be related to the pore size distribution index  $\lambda$  proposed in the Brooks and Corey model (see Sect. 2.3), providing a geometrical meaning to this empirical parameter.

The proposed model also provides a relationship between permeability and porosity (Eq. 30), which under simplifying assumptions is similar to the KC equation. However, the proposed model performs better than the KC equation when compared to experimental permeability data ranging over 4–10 orders of magnitudes (Fig. 3).

This study allowed the development of a framework to describe saturation and relative hydraulic conductivity curves that include hysteresis phenomena. The relative hydraulic conductivity has been validated using experimental data from different type of soils, showing better agreements than Assouline model (Fig. 4). The hysteretic saturation curves have also been successfully tested with experimental data by fitting only 2 model parameters:  $a$  and  $D$  (Fig. 5).

From a mathematical point of view, all the expressions have analytical closed forms, which are simple and easy to evaluate. Therefore, their implementation in numerical flow codes is straightforward and involves little additional computational effort compared to non-hysteretic simulations.

This simple constitutive model can be a starting point to describe other physical phenomena that require hydraulic description at pore scale, such as generation of streaming potential (e.g., Jougnot et al. 2012), ionic transport and mixing in capillaries (e.g., Dentz et al. 2011), geochemical reactions in porous media (e.g., Guaracino et al. 2014) and wave-induced fluid flow (e.g., Rubino et al. 2013).

**Acknowledgements** The authors thank the editor and two anonymous reviewers for their careful assessment of our work and the valuable comments and suggestions that helped to greatly improve the manuscript.

## References

- Assouline, S., Tessier, D., Bruand, A.: A conceptual model of the soil water retention curve. *Water Resour. Res.* **34**(2), 223–231 (1998)
- Assouline, S.: A model for soil relative hydraulic conductivity based on the water retention characteristic curve. *Water Resour. Res.* **37**(2), 265–271 (2001)
- Assouline, S.: On the relationships between the pore size distribution index and characteristics of the soil hydraulic functions. *Water Resour. Res.* **41**(7) (2005). doi:[10.1029/2004WR003511](https://doi.org/10.1029/2004WR003511)
- Bear, J.: Dynamics of Fluids in Porous Media. Dover Publications Inc., Mineola (1998)
- Beliaev, A.Y., Hassanizadeh, S.M.: A theoretical model of hysteresis and dynamic effects in the capillary relation for twophase flow in porous media. *Transp. Porous Media* **43**, 487–510 (2001)
- Blunt, M.J., Jackson, M.D., Piri, M., Valvatne, P.H.: Detailed physics, predictive capabilities and macroscopic consequences for pore-network models of multiphase flow. *Adv. Water Resour.* **25**(8), 1069–1089 (2002)
- Bodurtha, P.: Novel Techniques for Investigating the Permeation Properties of Environmentally Friendly Paper Coatings: The Influence of Structural Anisotropy on Fluid Permeation in Porous Media. University of Plymouth, Plymouth (2003)
- Bousfield, D.W., Karles, G.: Penetration into three-dimensional complex porous structures. *J. Colloid Interface Sci.* **270**(2), 396–405 (2004)
- Brooks, R.H., Corey, A.T.: Hydraulic properties of porous media and their relation to drainage design. *Trans. ASAE* **7**(1), 0026–0028 (1964). doi:[10.13031/2013.40684](https://doi.org/10.13031/2013.40684)
- Buckingham, E.: Studies on the Movement of Soil Moisture. Bulletin 38. US Gov. Print Office, Washington, DC (1907)
- Burdine, N.: Relative permeability calculations from pore size distribution data. *J. Pet. Technol.* **5**(03), 71–78 (1953)
- Carman, P.C.: Fluid flow through granular beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **15**, 150–166 (1937)
- Carsel, R.F., Parrish, R.S.: Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics. *Water Resour. Res.* **24**(5), 755–769 (1988)
- Chilindar, G.V.: Relationship Between Porosity, Permeability and Grain Size Distribution of Sands and Sandstones, in Deltaic and Shallow Marine Deposits, vol. I, pp. 71–75. Elsevier, New York (1964)
- Darcy, H.P.G.: Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau. In: Dalmont, V. (ed.) Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Victor Dalmont, Paris (1856)
- Dentz, M., Le Borgne, T., Englert, A., Bijeljic, B.: Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: a brief review. *J. Contam. Hydrol.* **120**, 1–17 (2011)
- Dong, H., Blunt, M.J.: Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images. *Phys. Rev. E* **80**(3), 036307 (2009)
- Feng, M., Fredlund, D.G.: Hysteretic influence associated with thermal conductivity sensor measurements. In: Proceedings from Theory to the Practice of Unsaturated Soil Mechanics, 52nd Canadian Geotechnical Conference and the Unsaturated Soil Group, Regina, 23–24 October, vol. 14, p. 2 (1999)
- Guarracino, L.: A fractal constitutive model for unsaturated flow in fractured hard rocks. *J. Hydrol.* **324**(1), 154–162 (2006)
- Guarracino, L.: Estimation of saturated hydraulic conductivity  $K_S$  from the van Genuchten shape parameter  $\alpha$ . *Water Resour. Res.* **43**, W11502 (2007). doi:[10.1029/2006WR005766](https://doi.org/10.1029/2006WR005766)
- Guarracino, L., Rötting, T., Carrera, J.: A fractal model to describe evolution of multiphase flow properties during mineral dissolution. *Adv. Water Resour.* **67**, 78–86 (2014)
- Ghanbarian-Alavijeh, B., Millán, H., Huang, G.: A review of fractal, prefractal and pore-solid-fractal models for parameterizing the soil water retention curve. *Can. J. Soil Sci.* **91**(1), 1–14 (2011)
- Hirst, J.P.P., Davis, N., Palmer, A.F., Achache, D., Riddiford, F.A.: The tight gas challenge: appraisal results from the Devonian of Algeria. *Pet. Geosci.* **7**, 13–21 (2001)
- Jerauld, G.R., Salter, S.J.: The effect of pore-structure on hysteresis in relative permeability and capillary pressure: pore-level modeling. *Transp. Porous Med.* **5**(2), 103–151 (1990)
- Jougnot, D., Linde, N., Revil, A., Doussan, C.: Derivation of soil-specific streaming potential electrical parameters from hydrodynamic characteristics of partially saturated soils. *Vadose Zone J.* **11**(1) (2012). doi:[10.2136/vzj2011.0086](https://doi.org/10.2136/vzj2011.0086)
- Jurin, J.: An account of some experiments shown before the royal society; with an enquiry into the cause of the ascent and suspension of water in capillary tubes. By James Jurin, MD and R. Soc. S. Philos. *Trans.* **30**(351–363), 739–747 (1717)
- Jury, W.A., Gardner, W.R., Gardner, W.H.: Soil Physics. John Wiley, New York (1991)
- Karube, D., Kawai, K.: The role of pore water in the mechanical behavior of unsaturated soils. *Geotech. Geol. Eng.* **19**(3–4), 211–241 (2001)

- Klausner, Y.: Fundamentals of Continuum Mechanics of Soils. Springer, New York (1991)
- Kozeny, J.: ijber kapillare Leitung des Wassers im Boden. Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien. **136**, 271–306 (1927)
- Lindquist, W.B., Venkatarangan, A., Dunsmuir, J., Wong, T.F.: Pore and throat size distributions measured from synchrotron X-ray tomographic images of Fontainebleau sandstones. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **105**(B9), 21509–21527 (2000)
- Luffel, D.L., Howard, W.E., Hunt, E.R.: Travis Peak core permeability and porosity relationships at reservoir stress. *Soc. Pet. Eng. Form. Eval.* **6**(3), 310–318 (1991)
- Monachesi, L.B., Guaracino, L.: A fractal model for predicting water and air permeabilities of unsaturated fractured rocks. *Transp. Porous Med.* **90**(3), 779–789 (2011)
- Mualem, Y.: Modified approach to capillary hysteresis based on a similarity hypothesis. *Water Resour. Res.* **9**(5), 1324–1331 (1973)
- Mualem, Y.: A Catalogue of the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils. Technion-Israel Institute of Technology, Haifa (1974)
- Mualem, Y.: A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* **12**(3), 513–522 (1976)
- Mualem, Y.: Extension of the similarity hypothesis used for modeling the soil water characteristics. *Water Resour. Res.* **13**(4), 773–780 (1977)
- Mualem, Y.: Hydraulic conductivity of unsaturated soils: prediction and formulas. In: Klute, A. (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*, vol. 9, pp. 799–823. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy (1986)
- Néel, L.: Théories des lois daimantation de Lord Rayleigh. *Cah. Phys.* **12**, 1–20 (1942)
- Parker, J.C., Lenhard, R.J.: A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow 1. Saturation pressure relations. *Water Resour. Res.* **23**(4), 618–624 (1987)
- Pham, H.Q., Fredlund, D.G., Barbour, S.L.: A study of hysteresis models for soil–water characteristic curves. *Can. Geotech. J.* **42**, 1548–1568 (2005). doi:[10.1139/T05-071](https://doi.org/10.1139/T05-071)
- Pham, H.Q., Fredlund, D.G., Barbour, S.L.: A practical model for the soil–water characteristic curve for soils with negligible volume change. *Gotechnique* **53**(2), 293–298 (2003)
- Poulovassilis, A., Tzimas, E.: The hysteresis in the relationship between hydraulic conductivity and soil water content. *Soil Sci.* **120**(5), 327–331 (1975)
- Richards, L.A.: Capillary conduction of liquids through porous mediums. *J. Appl. Phys.* **1**(5), 318–333 (1931)
- Rubin, J.: Numerical method for analyzing hysteresis-affected, post-infiltration redistribution of soil moisture. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **31**(1), 13–20 (1967)
- Rubino, J.G., Guaracino, L., Müller, T.M., Holliger, K.: Do seismic waves sense fracture connectivity? *Geophys. Res. Lett.* **40**(4), 692–696 (2013)
- Spiteri, E.J., Juanes, R., Blunt, M.J., Orr, F.M.: A new model of trapping and relative permeability hysteresis for all wettability characteristics. *Spe J.* **13**(03), 277–288 (2008)
- Topp, G.C., Miller, E.E.: Hysteretic moisture characteristics and hydraulic conductivities for glass-bead media. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **30**(2), 156–162 (1966)
- Topp, G.C.: Soil-water hysteresis: the domain theory extended to pore interaction conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **35**(2), 219–225 (1971)
- Tyler, S.W., Wheatcraft, S.W.: Fractal process in soil water retention. *Water Resour. Res.* **26**(5), 1047–1054 (1990)
- van Genuchten, M.T.: A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 892–898 (1980)
- Wang, S., Wu, T., Qi, H., Zheng, Q., Zheng, Q.: A permeability model for power-law fluids in fractal porous media composed of arbitrary cross-section capillaries. *Physica A* **437**, 12–20 (2015)
- Wildenschild, D., Vaz, C.M.P., Rivers, M.L., Rikard, D., Christensen, B.S.B.: Using X-ray computed tomography in hydrology: systems, resolutions, and limitations. *J. Hydrol.* **267**(3), 285–297 (2002)
- Xu, C., Torres-Verdín, C.: Pore system characterization and petrophysical rock classification using a bimodal Gaussian density function. *Math. Geosci.* **45**(6), 753–771 (2013)
- Yu, B.: Analysis of flow in fractal porous media. *Appl. Mech. Rev.* **61**(5), 050801 (2008). doi:[10.1115/1.2955849](https://doi.org/10.1115/1.2955849)
- Yu, B., Li, J.: Some fractal characters of porous media. *Fractals* **9**(03), 365–372 (2001)
- Yu, B., Li, J., Li, Z., Zou, M.: Permeabilities of unsaturated fractal porous media. *Int. J. Multiphas. Flow* **29**(10), 1625–1642 (2003)

# Capítulo 3

## Modelo de la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva

En este Capítulo se presenta el desarrollo de un modelo analítico para estimar la densidad del exceso de carga eléctrica que es arrastrada por el flujo de agua en medios porosos de saturación variable. La derivación del modelo forma parte del artículo “An analytical effective excess charge density model to predict the streaming potential generated by unsaturated flow”, publicado en Geophysical Journal International (2019) y cuyos autores son Soldi, M., Jougnot, D. y Guarracino, L. A partir de leyes de promediación de flujo, se obtiene una expresión analítica para la densidad del exceso de carga efectiva en función de las propiedades hidráulicas y de los parámetros petrofísicos del medio así como también de las propiedades químicas del agua. El modelo propuesto es comparado con modelos previos y con datos experimentales de laboratorio y de campo. De las expresiones del modelo se obtiene también una relación entre la densidad del exceso de carga efectiva y la permeabilidad. Esta relación representa una generalización a condiciones de saturación parcial de la relación empírica de Jardani et al. (2007).

### 3.1. Introducción

En el Capítulo 1 se introdujo el concepto de potencial electrocinético que está estrechamente vinculado al flujo de agua subterránea. Como se mencionó en ese Capítulo, las corrientes eléctricas que lo generan se asocian a la existencia de la doble capa eléctrica (EDL) a escala microscópica. En particular, a la capa difusa de la EDL que se caracteriza por un exceso de iones con respecto al electrolito libre. El arrastre de este exceso de carga eléctrica que tiene lugar al circular el

### **3. Modelo de la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva**

---

flujo de agua por el espacio poral genera la señal del potencial electrocinético.

En estudios hidrogeofísicos, este potencial representa la contribución a la señal de potencial espontáneo (SP) debida a los procesos electrocinéticos que son predominantes en la zona no saturada. Cabe recordar que estos procesos están directamente relacionados tanto con la magnitud como con la dirección del flujo de agua. El interés en el potencial de corriente radica entonces en la utilización del método no invasivo de SP como herramienta para estudiar el flujo en esa zona. Por esta razón, contar con modelos que permitan estimar el exceso de carga que es arrastrado por el flujo de agua resulta esencial para comprender la contribución del potencial electrocinético a la señal de SP. En la literatura existen dos variables para describir el acoplamiento de procesos eléctricos y de flujo hidráulico: el coeficiente de acoplamiento electrocinético y la densidad del exceso de carga efectiva, que fueron presentadas en el Capítulo 1. Ambas variables han sido utilizadas exitosamente para caracterizar el fenómeno electrocinético en condiciones de saturación total (p. ej., von Smoluchowski, 1903; Mazur y Overbeek, 1951; Rice y Whitehead, 1965; Jouniaux y Pozzi, 1995; Revil y Leroy, 2004; Guerracino y Jougnot, 2018). Sin embargo, aún no se ha alcanzado un consenso para el caso de flujo no saturado por lo que la variación tanto del coeficiente de acoplamiento electrocinético como de la densidad del exceso de carga efectiva con la saturación es un tema de discusión actual. En este trabajo de Tesis se presenta el primer modelo analítico de la literatura basado en leyes físicas que permite describir la dependencia de estos parámetros con la saturación, lo que constituye un importante aporte para la aplicación del método de SP a problemas hidrogeofísicos.

El coeficiente de acoplamiento relaciona una diferencia de potencial eléctrico con la variación de presión hidráulica vinculada al flujo de agua. Los modelos de acoplamiento electrocinético que emplean este parámetro se basan en estudiar su evolución con la saturación. Algunos resultados experimentales recientes sugieren que el coeficiente de acoplamiento disminuye al disminuir la saturación del agua (p. ej., Guichet et al., 2003; Revil y Cerepi, 2004; Revil et al., 2007). Al menos seis expresiones diferentes se han publicado para describir el coeficiente de acoplamiento en condiciones de saturación parcial (p. ej., Wurmstich y Morgan, 1994; Perrier y Morat, 2000; Guichet et al., 2003; Revil y Cerepi, 2004; Revil et al., 2007; Linde et al., 2007; Allègre et al., 2012). Sin embargo, algunas de estas expresiones resultan adecuadas solamente para estimar el coeficiente de acoplamiento asociado a series de datos particulares, y no representan una solución general para flujo no saturado. Una revisión de estos modelos se encuentra en la Sección 3.3 de este Capítulo.

La utilización de la densidad del exceso de carga efectiva como parámetro para describir el acoplamiento electrocinético adquirió un importante desarrollo en las últimas décadas. Linde et al. (2007) y Revil et al. (2007) propusieron una variación para este parámetro que es inversamente proporcional a la saturación del agua. Esta relación basada en una promediación de volumen resulta adecuada solamente si se considera que la densidad del exceso de carga efectiva se distribuye uniformemente en todo el espacio poral. Linde (2009) mostró que esto se debe a que la densidad del exceso de carga efectiva depende tanto de la geometría del espacio poral como del flujo de agua por lo que debe calcularse a partir de una promediación de flujo. Por esta razón, resulta evidente que el flujo no saturado influye significativamente en el acoplamiento electrocinético y es necesario contar con modelos constitutivos que brinden una caracterización del flujo. Recientemente, Jackson (2008, 2010) propuso modelos que utilizan tubos capilares para representar a los medios porosos y encontró que las expresiones teóricas resultantes para la densidad del exceso de carga son funciones de parámetros petrofísicos. Siguiendo estos trabajos y considerando la naturaleza heterogénea de los suelos, Jougnot et al. (2012) propusieron que la distribución de tamaño de poro se puede inferir de las curvas de retención de agua y de permeabilidad relativa. La distribución de tamaño de poro puede derivarse de cualquiera de las dos curvas y la densidad del exceso de carga efectiva se calcula integrando numéricamente la distribución del flujo de agua y de la densidad del exceso de carga dentro de los capilares utilizando una promediación de flujo.

Utilizando el enfoque basado en la densidad del exceso de carga efectiva y caracterizando al medio poroso con un conjunto de tubos capilares tortuosos con una distribución fractal de tamaño de poro, Guarracino y Jougnot (2018) desarrollaron un modelo analítico que describe la densidad del exceso de carga efectiva para flujo saturado. Un resultado interesante que se desprende de este trabajo es una expresión analítica que permite calcular la densidad del exceso de carga en un único poro. Siguiendo el trabajo de Guarracino y Jougnot (2018), en el presente Capítulo se deriva un modelo analítico para describir la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva en medios de saturación variable. Una ventaja de representar el espacio poral como un conjunto de tubos capilares es la rigurosa determinación de la contribución de cada capilar a las propiedades hidráulicas que controlan el flujo no saturado. Este hecho resulta esencial para desarrollar una relación más precisa entre esas propiedades y la densidad del exceso de carga efectiva.

Por otra parte, si bien la geometría poral adoptada puede considerarse senci-

### **3. Modelo de la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva**

---

lla, resulta eficaz para la descripción de la densidad del exceso de carga efectiva correspondiente a datos experimentales de diferentes escalas como se verá en la siguiente Sección. Este hecho manifiesta el potencial que posee el modelo para su utilización en problemas que requieran estimaciones de este parámetro. Finalmente, la teoría utilizada en el desarrollo de este modelo sienta las bases para la derivación de un nuevo modelo que incluirá el fenómeno de histéresis empleando el modelo constitutivo desarrollado en el Capítulo 2.

## **3.2. Descripción de los contenidos del artículo científico**

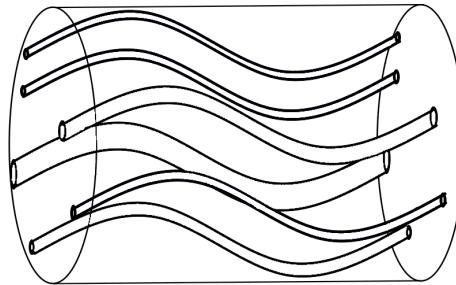
En esta Sección se describen los contenidos del artículo “An analytical effective excess charge density model to predict the streaming potential generated by unsaturated flow” publicado en Geophysical Journal International (2019) y cuyos autores son Soldi, M., Jougnot, D. y Guarracino, L. Se presentan la derivación del modelo analítico y la evaluación de la capacidad del modelo para describir datos experimentales. Finalmente, se destacan los principales aportes resultantes del modelo de densidad del exceso de carga efectiva para flujo no saturado.

### **3.2.1. Desarrollo del modelo**

El modelo propuesto asume que el medio poroso es isótropo y que su espacio poral puede representarse mediante un conjunto de tubos capilares tortuosos. A partir de propiedades geométricas y leyes de promediación de flujo, se obtienen las propiedades hidráulicas y electrocinéticas que caracterizan al medio a escala microscópica y macroscópica.

Para derivar el modelo se considera un volumen elemental representativo (REV) de medio poroso conceptualizado como un cilindro de radio  $R_{\text{REV}}$  y longitud  $L$ , y un conjunto de tubos capilares que constituye su espacio poral (ver Figura 3.1). Cada tubo capilar se representa mediante un tubo cilíndrico de radio  $R$  y longitud  $l$  con tortuosidad  $\tau$ . A partir de la caracterización del medio se obtienen expresiones para el volumen y la velocidad media del agua en un poro. Estas expresiones serán utilizadas para estimar la porosidad y la permeabilidad del medio a escala macroscópica.

Las propiedades electrocinéticas a escala microscópica quedan determinadas a partir de considerar la distribución de velocidades dentro de un poro y la composición química del agua. Se asume que cada poro está saturado por un electrolito



**Figura 3.1:** Esquema del REV con un conjunto de tubos capilares tortuosos.

binario simétrico 1:1 (como por ejemplo cloruro de sodio, NaCl) con una concentración iónica  $C_w^0$ . Bajo esta consideración y la hipótesis de una EDL delgada (el espesor de la EDL es mucho menor que el radio del poro,  $l_D \ll R$ ), Guerracino y Jougnot (2018) obtuvieron una expresión para la densidad del exceso de carga efectiva  $\hat{Q}_v$  en un tubo capilar de radio  $R$ . En primer lugar, los autores calcularon la densidad del exceso de carga a partir de sumar las concentraciones de iones y cationes del electrolito presentes en la capa difusa del capilar. Luego, mediante la integración del flujo sobre el área total del capilar obtuvieron la densidad del exceso de carga promediado por flujo, es decir, el exceso de carga que efectivamente es transportado por el flujo de agua en el poro. Finalmente, para resolver la integral, los autores utilizaron una aproximación en serie de Taylor y obtuvieron la expresión analítica cerrada que describe a la densidad del exceso de carga efectiva  $\hat{Q}_v^R$  en un poro de radio  $R$ :

$$\hat{Q}_v^R = \frac{8N_A e_0 C_w^0}{(R/l_D)^2} \left[ -\frac{2e_0 \zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0 \zeta}{3k_B T} \right)^3 \right]. \quad (3.1)$$

La ecuación (3.1) resulta válida para tubos capilares cuyos radios verifiquen que  $R > 5l_D$  (Guerracino y Jougnot, 2018). Cabe recordar que las constantes y los coeficientes involucrados en la ecuación (3.1) fueron definidos previamente en el Capítulo 1 (ver Sección 1.3.1).

A escala macroscópica, se calculan las propiedades hidráulicas y electrocinéticas para un REV con las características definidas previamente. Para ello, se asume que el conjunto de tubos capilares tortuosos que representa al espacio poral obedece a una distribución fractal de tamaño de poro y que los radios de los tubos varían entre un valor mínimo  $R_{\min}$  y un valor máximo  $R_{\max}$ .

La ley que determina el número total de poros  $N$  del REV con radio mayor a

### 3. Modelo de la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva

---

$R$  se expresa como:

$$N(R) = \left( \frac{R_{\text{REV}}}{R} \right)^D \quad (3.2)$$

siendo  $D$  la dimensión fractal. Cabe mencionar que en el Capítulo 2 se utilizó la notación  $r$  y  $R$  para hacer referencia al radio del poro y del REV respectivamente, mientras que en este Capítulo se emplea la notación  $R$  y  $R_{\text{REV}}$ . Considerando esta notación, la ecuación (3.2) es igual a la utilizada en el desarrollo del modelo constitutivo del Capítulo 2 (ecuación (2.6)).

En primer lugar, se derivan las propiedades hidráulicas del modelo que describen el flujo de agua a escala macroscópica. Se calcula la porosidad  $\phi$  como el cociente entre la contribución del volumen de todos los poros y el volumen total del REV, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\phi = \frac{\tau D}{R_{\text{REV}}^{2-D}(2-D)} \left( R_{\text{máx}}^{2-D} - R_{\text{mín}}^{2-D} \right). \quad (3.3)$$

Para obtener las curvas de saturación efectiva y de permeabilidad se considera que el REV está completamente saturado y se aplica una tensión para desaturarlo. La relación entre la altura de presión  $h$  y el radio de un poro  $R_h$  fue presentada en el Capítulo 2. A partir de esa relación, se asume que los poros cuyos radios sean menores a  $R_h$  permanecerán completamente saturados. Teniendo en cuenta la definición de saturación efectiva se obtiene la siguiente expresión:

$$S_e(R_h) = \frac{R_h^{2-D} - R_{\text{mín}}^{2-D}}{R_{\text{máx}}^{2-D} - R_{\text{mín}}^{2-D}}. \quad (3.4)$$

El flujo volumétrico a través del REV puede calcularse sumando las contribuciones del flujo volumétrico de cada poro a escala microscópica. Por otra parte, y desde el punto de vista macroscópico, el flujo que circula a través del REV puede obtenerse a partir de la ley de flujo no saturado de Buckingham-Darcy que fue presentada en el Capítulo 1. Esta ley depende de la permeabilidad  $k$  del medio, por lo que de la comparación de las expresiones resultantes del cálculo del flujo volumétrico a ambas escalas se llega a la siguiente fórmula para la permeabilidad saturada  $k^{\text{sat}}$ :

$$k^{\text{sat}} = \frac{D}{8\tau(4-D)R_{\text{REV}}^{2-D}} \left( R_{\text{máx}}^{4-D} - R_{\text{mín}}^{4-D} \right), \quad (3.5)$$

y para la permeabilidad relativa  $k_{\text{rel}}$ :

$$k_{\text{rel}}(R_h) = \frac{R_h^{4-D} - R_{\text{mín}}^{4-D}}{R_{\text{máx}}^{4-D} - R_{\text{mín}}^{4-D}}. \quad (3.6)$$

### 3.2. Descripción de los contenidos del artículo científico

---

A diferencia del modelo desarrollado en el Capítulo 2, para este modelo se obtiene una sola curva de saturación efectiva (ecuación (3.4)) y de permeabilidad relativa (ecuación (3.6)). Esto se debe a que los tubos capilares que representan a los poros tienen radios constantes produciendo que las etapas en las que se satura y desatura el REV resulten coincidentes para los procesos de drenaje e imbibición.

Considerando que  $R_{\min} \ll R_{\max}$  y combinando las ecuaciones (3.4) y (3.6), se obtiene una relación que expresa a la saturación efectiva en función de la permeabilidad relativa como:

$$k_{rel}(S_e) = S_e^{\frac{4-D}{2-D}}. \quad (3.7)$$

Esta relación es idéntica a la obtenida en el Capítulo 2 (ecuación (2.20)) y similar a la expresión obtenida por Brooks y Corey (1964). La ecuación (3.7) se utilizará a continuación para obtener una relación explícita de la densidad del exceso de carga efectiva en función de la saturación efectiva.

Como se mencionó en el Capítulo 1, el fenómeno electrocinético se genera por el acoplamiento de procesos de flujo hidráulico y de procesos eléctricos. Con el fin de cuantificar este fenómeno a escala macroscópica, se utiliza una ley de promediación de flujo y condiciones de saturación similares a las empleadas para obtener las propiedades hidráulicas. Bajo estas consideraciones, la densidad del exceso de carga que es arrastrada por el flujo de agua en el REV  $\hat{Q}_v^{REV}$  se calcula a partir de promediar la contribución de la densidad del exceso de carga de cada poro transportada por el flujo de agua en los poros que permanecen saturados ( $R_{\min} \leq R \leq R_h$ ), normalizado con el flujo a escala macroscópica descripto por la ley de Buckingham-Darcy. Finalmente, combinando la expresión resultante de esa promediación con las expresiones obtenidas para la porosidad (3.3) y la saturación efectiva (3.4), se obtiene la expresión buscada:

$$\hat{Q}_v^{REV}(S_e, C_w^0) = N_A e_0 C_w^0 \left[ -\frac{2e_0 \zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0 \zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \left( \frac{l_D}{\tau} \right)^2 \frac{\phi}{k^{sat}} \frac{S_e}{k_{rel}(S_e)}. \quad (3.8)$$

Es importante destacar que la ecuación (3.8) constituye el principal aporte de este modelo pues esta ecuación permite caracterizar la densidad del exceso de carga efectiva a escala macroscópica a partir de leyes físicas y conceptos geométricos. Notar que esta ecuación es cerrada y depende explícitamente de las propiedades petrofísicas del medio ( $\tau$ ,  $\phi$ ,  $S_e$ ,  $k^{sat}$  y  $k_{rel}$ ) y de las propiedades electro-químicas del electrolito ( $C_w^0$ ,  $\zeta$  y  $l_D$ ). Este modelo analítico permite describir la dependencia

### 3. Modelo de la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva

---

de la densidad del exceso de carga efectiva con la saturación, lo que contribuye a la utilización del método del potencial espontáneo para el monitoreo del flujo en la zona no saturada. Además, si se consideran condiciones de saturación total,  $S_e = 1$  y  $k_{rel} = 1$ , se obtiene el modelo desarrollado por Guerracino y Jougnot (2018) para medios porosos totalmente saturados.

La densidad del exceso de carga efectiva puede expresarse como el producto de un término saturado y uno relativo, como se mencionó en el Capítulo 1. Considerando la ecuación (3.8), se obtienen las siguientes expresiones para la densidad del exceso de carga efectiva bajo condiciones de saturación total ( $\hat{Q}_v^{REV,sat}$ ) y de saturación variable ( $\hat{Q}_v^{REV,rel}$ ):

$$\hat{Q}_v^{REV,sat}(C_w^0) = \hat{Q}_v^{REV}(S_e = 1, C_w^0), \quad (3.9)$$

$$\hat{Q}_v^{REV,rel}(S_e) = \frac{S_e}{k_{rel}(S_e)}. \quad (3.10)$$

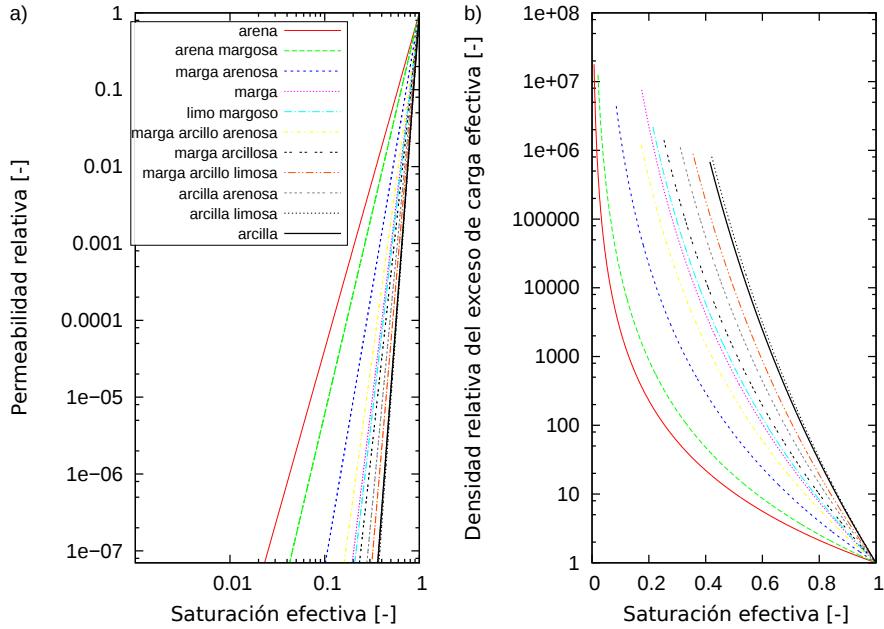
Resulta interesante destacar que la densidad relativa del exceso de carga efectiva  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  depende únicamente de las propiedades hidráulicas macroscópicas del medio. Cabe mencionar que  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  varía significativamente para diferentes texturas de suelo (Jougnot et al., 2012). Por ello, la ecuación (3.10) proporciona información fundamental del rol de estas propiedades en las estimaciones de la densidad del exceso de carga efectiva en un medio poroso.

Con el fin de obtener una relación para estimar explícitamente la densidad relativa del exceso de carga efectiva en función de la saturación, se sustituye la expresión  $k_{rel}(S_e)$  (ecuación (3.7)) en la ecuación (3.10) obteniéndose:

$$\hat{Q}_v^{REV,rel}(S_e) = \frac{1}{S_e^a} \quad (3.11)$$

siendo  $a = 2/(2 - D)$ . Teniendo en cuenta el rango de variación de la dimensión fractal ( $1 < D < 2$ ), el exponente  $a$  resulta siempre mayor a 2. Utilizando una promediación de volumen, Linde et al. (2007) propuso un modelo para estimar  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  en función de la saturación similar a la ecuación (3.11) pero con  $a = 1$ . No obstante, se ha demostrado que este modelo no logra a predecir el orden de magnitud de los valores de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  (Jougnot et al., 2012).

Como se ha resaltado previamente, las propiedades hidráulicas,  $S_e$  y  $k_{rel}$ , son las únicas variables que intervienen en las estimaciones de la densidad relativa del exceso de carga efectiva. Estas propiedades presentan comportamientos significa-



**Figura 3.2:** Comparación de las estimaciones del modelo para distintas texturas de suelo. (a) La permeabilidad relativa es calculada usando la ecuación (3.7) y (b) la densidad relativa del exceso de carga efectiva se estima a partir de la ecuación (3.11).

tivamente diferentes para los distintos tipos de suelo. Por este motivo, el efecto de la textura de suelo en las estimaciones de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  se analiza mediante la comparación de los valores de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  obtenidos con la ecuación (3.11) para once texturas de suelo. Los parámetros utilizados para las diferentes texturas fueron tomados de Brakensiek y Rawls (1992). La Figura 3.2 muestra las estimaciones de permeabilidad relativa y de la densidad relativa del exceso de carga efectiva en función de la saturación efectiva. Como puede observarse, para un valor dado de  $S_e$ , las texturas más finas están asociadas a los valores más altos de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$ . Además, el valor máximo de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  se encuentra en el rango  $10^6 - 10^7$  para todas las texturas de suelo.

A partir de las expresiones del modelo también se deriva una relación que vincula la densidad del exceso de carga efectiva con la permeabilidad. Asumiendo que  $R_{\max} \gg R_{\min}$ , las expresiones de la porosidad (3.3) y de la permeabilidad saturada (3.5) pueden combinarse obteniéndose una relación  $\phi(k^{sat})$ . Bajo esa misma hipótesis se obtuvo la relación entre la permeabilidad relativa y la saturación efectiva, ecuación (3.7), que también puede expresarse como una función  $S_e(k_{rel})$ . Finalmente, reemplazando ambas relaciones,  $\phi(k^{sat})$  y  $S_e(k_{rel})$ , en la

### 3. Modelo de la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva

---

ecuación (3.8) y tomando logaritmo se obtiene:

$$\log_{10} (\hat{Q}_v^{REV}) = A + B \log_{10} (k^{sat} k_{rel}) \quad (3.12)$$

donde

$$A = \log_{10} \left\{ N_A e_0 C_w^0 \left[ -\frac{2e_0 \zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0 \zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \left( \frac{l_D}{\tau} \right)^2 \frac{\tau D}{2-D} \left[ \frac{8\tau(4-D)}{DR_{REV}^2} \right]^{\frac{2-D}{4-D}} \right\} \quad (3.13)$$

y

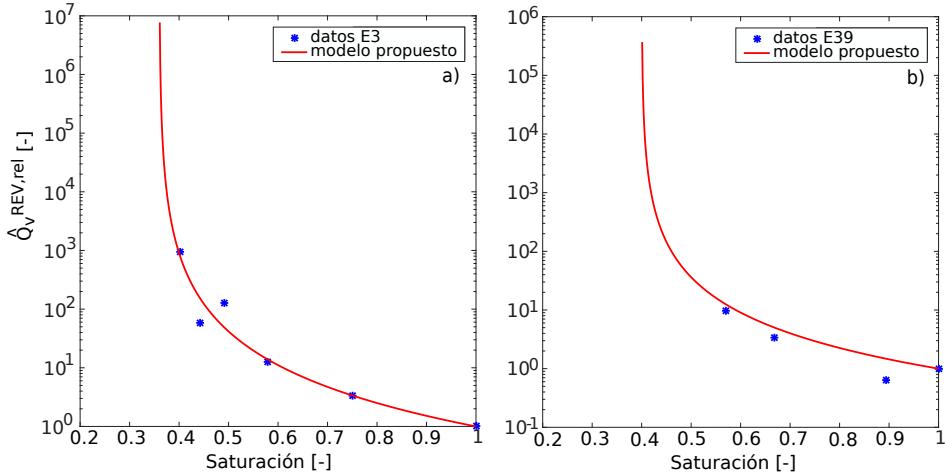
$$B = -\frac{2}{4-D}. \quad (3.14)$$

Notar que, según las ecuaciones (3.13) y (3.14), la constante  $A$  depende de los diferentes parámetros hidráulicos, químicos y geométricos del modelo mientras que  $B$  depende solamente de la dimensión fractal de la distribución de tamaño de poro. Es interesante resaltar que para condiciones de saturación total,  $k_{rel} = 1$ , la ecuación (3.12) toma la forma de la relación empírica propuesta por Jardani et al. (2007) que fue presentada en el Capítulo 1 (ecuación (1.39)). Además, la ecuación (3.12) representa una extensión a condiciones de saturación parcial de la expresión analítica obtenida por Guerracino y Jougnot (2018) que brindó una justificación teórica a la relación de Jardani et al. (2007).

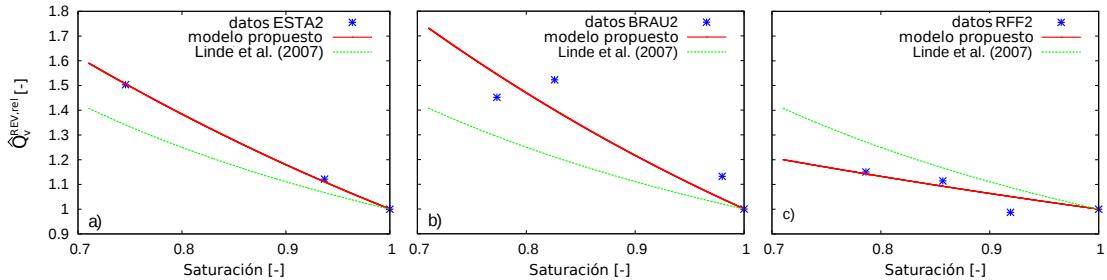
#### 3.2.2. Comparación con datos experimentales

La capacidad del modelo propuesto para estimar la densidad del exceso de carga efectiva se evaluó utilizando conjuntos de datos de laboratorio de Revil y Cerepi (2004) y de Cherubini et al. (2018). Los datos de Revil y Cerepi (2004) consisten en dos series de valores de coeficiente de acoplamiento relativo  $C_{EK}^{rel}$  para muestras de dolomita (denominadas E3 y E39). Para realizar el ajuste del modelo propuesto, se obtuvieron valores de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  correspondientes a los valores medidos de  $C_{EK}^{rel}$  a partir de la relación existente entre estos parámetros (ecuación (1.41)). Cabe mencionar que los valores de conductividad eléctrica relativa se calcularon a partir de la segunda ley de Archie (1942),  $\sigma_{rel} = S^n$ , siendo  $n$  el índice de saturación. Mientras que para los valores de permeabilidad relativa se consideró el modelo de Brooks y Corey (ecuación (1.16)) debido a que en el trabajo de Revil y Cerepi (2004) obtuvieron los parámetros utilizando dicho modelo. La Figura 3.3 muestra el ajuste de la ecuación (3.11) a los datos experimentales de las dos muestras. Puede observarse que, en ambos casos, el modelo propuesto

### 3.2. Descripción de los contenidos del artículo científico



**Figura 3.3:** Densidad relativa del exceso de carga efectiva en función de la saturación para dos series de datos correspondientes a muestras de dolomitas de Revil y Cerepi (2004).



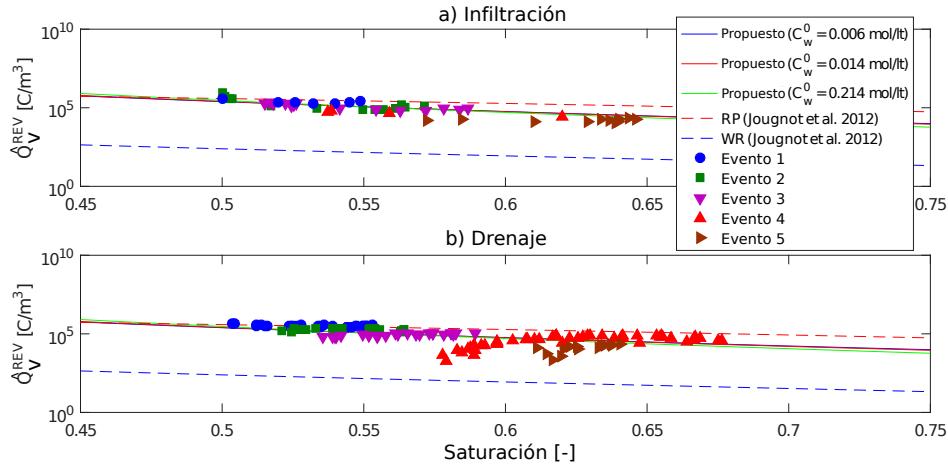
**Figura 3.4:** Densidad relativa del exceso de carga efectiva en función de la saturación para tres series de datos correspondientes a muestras de carbonatos de Cherubini et al. (2018). Las líneas sólidas roja y verde representan al modelo propuesto y al de Revil et al. (2007), respectivamente.

reproduce el comportamiento de los datos logrando un buen ajuste para todo el rango de saturación.

Los datos correspondientes a Cherubini et al. (2018) consisten en series de valores de  $\hat{Q}_v^{REV}$  para tres muestras de dolomitas (denominadas ESTA2, BRAU2 y RFF2). Los valores de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  necesarios para realizar la comparación del modelo con los datos se obtuvieron a partir de su normalización respecto de los valores  $\hat{Q}_v^{REV,sat}$ . En la Figura 3.4 se muestra el ajuste obtenido mediante el modelo propuesto y el modelo de Linde et al. (2007). En todos los casos, la ecuación (3.11) logra estimar satisfactoriamente los datos produciendo un mejor ajuste que el modelo de Linde et al. (2007).

El modelo también fue comparado con datos de campo que fueron adquiridos por Doussan et al. (2002) en un sitio experimental localizado en Avignon

### 3. Modelo de la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva



**Figura 3.5:** Densidad del exceso de carga efectiva en función de la saturación para cinco eventos de lluvia considerando los procesos de infiltración y drenaje. Las líneas sólidas representan el modelo propuesto para diferentes valores de concentración iónica. Las líneas punteadas representan el modelo de Jougnot et al. (2012).

(Francia). Para ello, el modelo propuesto se comparó con las señales de potencial espontáneo correspondientes a cinco eventos de lluvia. Los valores de densidad del exceso de carga efectiva  $\hat{Q}_v^{REV}$  se obtuvieron a partir de las señales de SP considerando un flujo de agua 1D vertical (Jougnot et al., 2012). Los valores de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  se estimaron usando la ecuación (3.11), mientras que el valor de  $\hat{Q}_v^{REV,sat}$  se calculó utilizando los parámetros hidráulicos y eléctricos obtenidos por Dous-san et al. (2002), y un valor representativo para la tortuosidad. La Figura 3.5 muestra el ajuste del modelo propuesto junto con los datos experimentales y el modelo de Jougnot et al. (2012). Puede observarse que el modelo propuesto produce un buen ajuste de los datos para todos los eventos proporcionando mejores estimaciones que las obtenidas por el modelo de Jougnot et al. (2012).

#### 3.2.3. Principales aportes

En este Capítulo se desarrolló un modelo para la estimación de la densidad del exceso de carga efectiva en medios porosos para condiciones de saturación parcial. Para la derivación del modelo se consideró al espacio poral descripto por un conjunto de tubos capilares tortuosos con una distribución fractal de tamaño de poro y saturados por un electrolito binario simétrico 1:1. Utilizando el método de promediación de flujo y propiedades geométricas se obtiene una expresión analítica cerrada para la densidad del exceso de carga efectiva en función de la sa-

turación efectiva y de la permeabilidad relativa. Esta expresión también depende de los parámetros petrofísicos del medio y de las propiedades químicas del agua poral. En condiciones de saturación total, el modelo propuesto es consistente con el modelo de Guerracino y Jougnot (2018). De la expresión del modelo propuesto se observa que la generalización de la densidad del exceso de carga efectiva a condiciones de saturación parcial puede realizarse a partir de la densidad relativa del exceso de carga efectiva que depende únicamente de las propiedades hidráulicas del medio.

El modelo propuesto se comparó con diferentes series de datos experimentales. Las predicciones del modelo proporcionan buenos ajustes tanto para el caso de datos de laboratorio como de campo. Además, el modelo propuesto produce mejores estimaciones de la magnitud de la densidad del exceso de carga efectiva frente a las predicciones de modelos previos. De las expresiones del modelo también se deriva una relación entre la densidad del exceso de carga efectiva y la permeabilidad. Esta relación representa una generalización a condiciones de saturación parcial de la conocida relación empírica de Jardani que es ampliamente utilizada en medios completamente saturados.

El modelo propuesto representa un avance sobre los modelos existentes en la literatura debido a su expresión analítica y su capacidad para reproducir el comportamiento y la magnitud de datos experimentales de distintas escalas. Finalmente, cabe destacar que este modelo sienta las bases para la utilización de la densidad del exceso de carga efectiva como la variable de interés en el estudio del potencial electrocinético.

En el Capítulo 4, se utilizarán las bases teóricas desarrolladas en este Capítulo para derivar de un nuevo modelo considerando tubos capilares con tortuosidad y constrictividad lo que permitirá incluir el fenómeno de histéresis en la densidad del exceso de carga.

### **3.3. Artículo publicado**



## An analytical effective excess charge density model to predict the streaming potential generated by unsaturated flow

M. Soldi,<sup>1</sup> D. Jougnot<sup>2</sup> and L. Guaracino<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>CONICET, Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina. E-mail: [msoldi@fcaglp.unlp.edu.ar](mailto:msoldi@fcaglp.unlp.edu.ar)

<sup>2</sup>Sorbonne Université, CNRS, EPHE, UMR 7619 Metis, F-75005, Paris, France

<sup>3</sup>Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina

Accepted 2018 September 20. Received 2018 September 11; in original form 2018 June 18

### SUMMARY

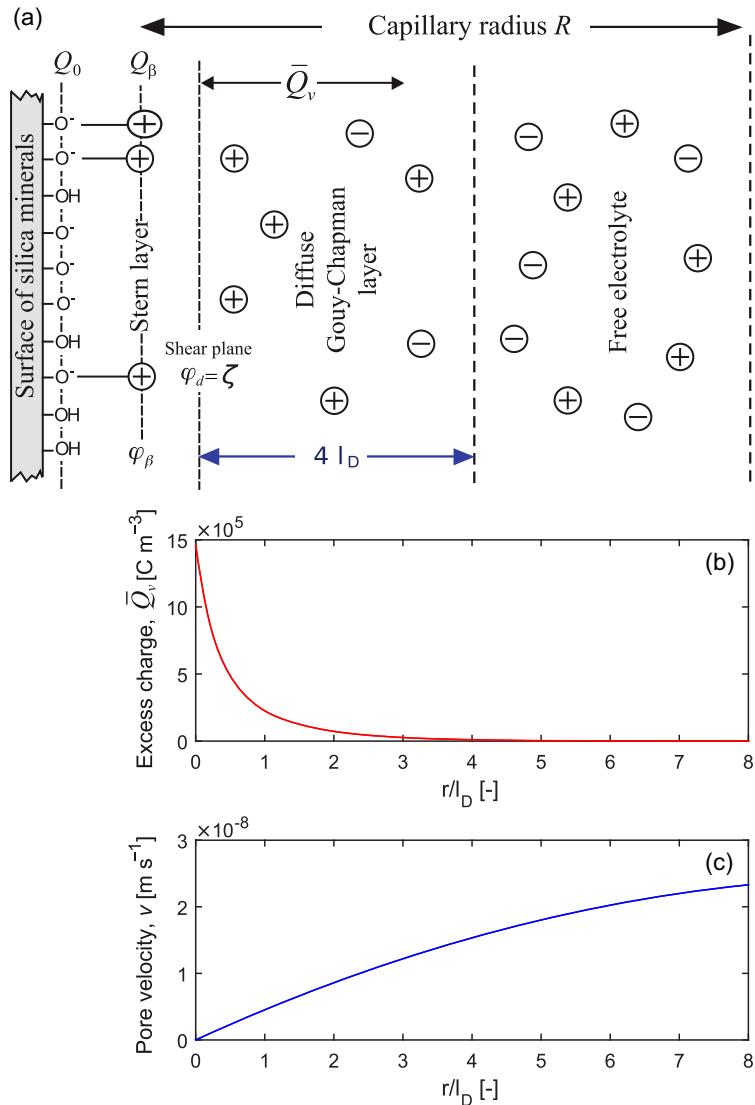
The self-potential (SP) method is a passive geophysical method that relies on the measurement of naturally occurring electrical field. One of the contributions to the SP signal is the streaming potential, which is of particular interest in hydrogeophysics as it is directly related to both the water flow and porous medium properties. The streaming current is generated by the relative displacement of an excess of electrical charges located in the electrical double layer surrounding the minerals of the porous media. In this study, we develop a physically based analytical model to estimate the effective excess charge density dragged by the water flow under partially saturated conditions. The proposed model is based on the assumption that the porous media can be represented by a bundle of tortuous capillary tubes with a fractal pore size distribution. The excess charge that is effectively dragged by the water flow is estimated using a flux averaging approach. Under these hypotheses, this new model describes the effective excess charge density as a function of saturation and relative permeability while also depending on the chemical and interface properties, and on petrophysical parameters of the media. The expression of the model has an analytical single closed-form which is consistent with a previous model developed from a different approach. The performance of the proposed model is then tested against previous models and different sets of laboratory and field data from the literature. The predictions of the proposed model fits fairly well the experimental data and shows improvements to estimate the magnitude of the effective excess charge density over the previous models. A relationship between the effective excess charge density and permeability can also be derived from the proposed model, representing a generalization to unsaturated conditions of a widely used empirical relationship. This new model proposes a simple and efficient way to model the streaming current generation for partially saturated porous media.

**Key words:** Electrical properties; Permeability and porosity; Hydrogeophysics; Fractal and multifractals.

### 1 INTRODUCTION

The self-potential (SP) method has gained a strong interest in reservoir and environmental studies due its sensitivity to water flow. Among many other applications of SP, one can mention its use to monitor water flow in the subsurface (e.g. Doussan *et al.* 2002; Dartnet & Marquis 2004; Jardani *et al.* 2007; Linde *et al.* 2011; Jougnot *et al.* 2015), geothermal systems (e.g. Corwin & Hoover 1979; Revil *et al.* 1999b), oil and gas reservoirs (e.g. Saunders *et al.* 2006) and CO<sub>2</sub> sequestration (e.g. Moore *et al.* 2004; Büsing *et al.* 2017). Although SP signals are relatively easy to measure, the recorded SP signals are a superposition of different contributions related to redox, diffusion and electrokinetic processes (for more details, see Revil & Jardani 2013).

In this work, we focus on the electrokinetic (EK) contribution to the total SP signal which is directly linked to water flow in porous media and is often referred to as streaming potential. Mineral surfaces are generally electrically charged, creating an electrical double layer (EDL) in the surrounding pore water (see Fig. 1a). The EDL contains an excess of charge distributed in two layers that counterbalances the mineral one (e.g. Hunter 1981; Revil & Cerepi 2004): the Stern and the diffuse layers. When the water flows through the pore (Fig. 1c), the excess charge located in the diffuse layer (Fig. 1b) is dragged, which leads to a streaming current generation and a resulting electrical potential distribution. This EK phenomenon has been studied experimentally and theoretically for more than a century (e.g. Smoluchowski 1903). While the generation of the streaming potential has been well studied and modelled



**Figure 1.** (a) Scheme of the electrical layers within a capillary tube of radius  $R$ . (b) and (c) Distributions of the static excess charge and the pore water velocity as a function of the distance from the mineral surface in the capillary, respectively.

under saturated conditions (e.g. Jardani *et al.* 2007; Revil & Jardani 2013; Guaraccino & Jougnot 2018), its generation under partially saturated conditions is still under discussion in the community and no consensus has been achieved regarding how to best model it.

Two main approaches can be used to model the streaming current generation under partially saturated conditions: (1) the Helmholtz–Smoluchowski coupling coefficient (or a variation of it to include the electrical surface conductivity) and (2) the excess charge that is effectively dragged in by the water. The streaming potential coupling coefficient has been defined to relate an electrical potential difference (i.e. the electrical field) and a hydraulic pressure difference (i.e. the groundwater flow). The first approach is therefore focused on the evolution of this parameter with varying water saturation (e.g. Guichet *et al.* 2003; Darnet & Marquis 2004; Revil & Cerepi 2004; Jackson 2010; Vinogradov & Jackson 2011; Allègre *et al.* 2015; Fiorentino *et al.* 2016). The second approach results

from a variable change where the coupling parameter is the excess charge that is effectively dragged by the water in the pore space (e.g. Linde *et al.* 2007; Revil *et al.* 2007; Jougnot *et al.* 2012, 2015). This approach allows the decomposition of the streaming potential coupling coefficient in three components: the relative permeability, the electrical conductivity, and the effective excess charge density. Each of them varies with saturation and can be determined independently. The fact that these components behave differently with saturation and strongly depend on the soil texture is a likely explanation of why the behaviour of the streaming potential coupling coefficient cannot be expressed in general (see discussion in Jougnot *et al.* 2012). While the variation of the relative permeability and the electrical conductivity under variably saturated conditions have been the subject of many works during the last decades, the variation of the effective excess charge is still largely understudied (e.g. Revil *et al.* 2007; Jougnot *et al.* 2012, 2015; Zhang *et al.* 2017). In this

general context, the aim of our work is to develop a model following the excess charge approach that explicitly considers the dependence of the different parameters with saturation and the chemistry of the pore water.

Pore space in real porous media can be complex (e.g. the pores are 3-D, some of them can be connected and have different geometrical shapes). Capillary tube models are a simple representation of the real pore space that have been used to provide valuable insight into transport in porous media. Jackson (2008, 2010), Linde (2009), Jougnat *et al.* (2012, 2015), Thanh *et al.* (2017) and Guerracino & Jougnat (2018) have successfully used these models to study the streaming potential phenomenon. Fractal distributions of the capillary tubes has proven to be useful to characterize porous media when describing hydrological processes and hydraulic properties for different soil textures (e.g. Tyler & Wheatcraft 1990; Yu *et al.* 2003; Ghanbarian-Alavijeh *et al.* 2011; Guerracino *et al.* 2014; Xu 2015; Soldi *et al.* 2017; Thanh *et al.* 2017). In this study, we derive an analytical model to determine the effective excess charge density under partially saturated conditions. On the one hand, effective saturation and relative permeability curves are estimated by upscaling the hydraulic properties at the pore scale to a bundle of capillary tubes with a fractal pore-size distribution. On the other hand, the effective excess charge density in a single capillary tube is calculated from the radial distributions of excess charge and water velocity. Therefore, at macroscopic scale the effective excess charge density is then estimated using a flux-averaging technique. Combining these hydraulic and EK properties, a closed-form expression for the effective excess charge density is obtained as a function of effective saturation and relative permeability. The resulting expression also relies on intrinsic petrophysical properties (i.e. permeability, porosity and tortuosity) and chemical interface properties (i.e. ionic concentration, zeta potential and Debye length). The performance of the proposed model is tested against different sets of experimental data and previous models. In addition, a relationship between the effective excess charge density and permeability can be derived. It is also shown that the estimates of the effective excess charge density can be satisfactorily extrapolated from saturated to partially saturated conditions by introducing the ratio of the effective saturation and relative permeability of the media.

## 2 STREAMING POTENTIAL FRAMEWORK

In this section, we introduce the theory used to describe the streaming current. Our work is based on the framework of Revil *et al.* (2007) in which SP signals can be related to water velocity directly. It focuses on the excess charge approach proposed by Jougnat *et al.* (2012) that describes the generation of these currents as an excess charge effectively dragged by the water flow.

The SP response of a given source current density  $\mathbf{J}_s$  ( $\text{A m}^{-2}$ ) can be described by two equations (Sill 1983):

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} + \mathbf{J}_s, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (2)$$

where  $\mathbf{J}$  ( $\text{A m}^{-2}$ ) is the total current density,  $\sigma$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) the bulk electrical conductivity,  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$  ( $\text{V m}^{-1}$ ) the electrical field being  $\varphi$  (V) the electrical potential. In the absence of external current (i.e. no current injection in the medium), eqs (1) and (2) can be

combined to obtain:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) = \nabla \cdot \mathbf{J}_s. \quad (3)$$

Since EK processes often dominate SP signals in hydrological applications, we consider the streaming current density  $\mathbf{J}_s^{EK}$  as the source of  $\mathbf{J}_s$ . This current density is directly related to the water flux which follows Darcy's law (Darcy 1856) and can be expressed as  $\mathbf{u}$  ( $\text{m s}^{-1}$ ):

$$\mathbf{u} = -\frac{k}{\eta_w} \nabla(p - \rho_w g z) = -K \nabla H, \quad (4)$$

where  $k$  ( $\text{m}^2$ ) is the permeability,  $\eta_w$  ( $\text{Pa s}$ ) the water dynamic viscosity,  $p$  ( $\text{Pa}$ ) the water pressure,  $\rho_w$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) the water density,  $g$  ( $\text{m s}^{-2}$ ) the gravitational acceleration,  $K = \frac{\rho_w g k}{\eta_w}$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) the hydraulic conductivity and  $H = \frac{p}{\rho_w g} - z$  ( $\text{m}$ ) the hydraulic head.

Traditionally this source current density is defined with the hydraulic gradient through the streaming potential coupling coefficient  $C_{EK}$  ( $\text{V m}^{-1}$ ) (Helmholtz 1879; Smoluchowski 1903):

$$\mathbf{J}_s^{EK} = \sigma C_{EK} \nabla H, \quad (5)$$

with  $C_{EK}$  defined as:

$$C_{EK} = \left. \frac{\partial \varphi}{\partial H} \right|_{\mathbf{J}=0}, \quad (6)$$

where this coefficient measures the sensitivity between the electrical potential and the variation of the hydraulic head of the water.

Based on simple analytical developments, Kormiltsev *et al.* (1998) and Revil & Leroy (2004) express the coupling coefficient as a function of the effective excess charge density. Following Revil and collaborators formalism, it yields:

$$C_{EK}^{sat} = -\frac{\hat{Q}_v^{sat} k}{\sigma^{sat} \eta_w}, \quad (7)$$

where  $\hat{Q}_v^{sat}$  ( $\text{C m}^{-3}$ ) is the excess charge density in the diffuse layer per pore water volume and  $\sigma^{sat}$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) the electrical conductivity of the medium at saturation. Eq. (7) can be extended under partially water-saturated conditions as follows (e.g. Linde *et al.* 2007; Jackson 2010):

$$C_{EK}(S_w) = -\frac{\hat{Q}_v(S_w) k_{rel}(S_w) k}{\sigma(S_w) \eta_w}, \quad (8)$$

where  $k_{rel}$  is the relative permeability which is a dimensionless function of water saturation  $S_w$  and varies between 0 and 1,  $\sigma$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) the electrical conductivity of the media and  $\hat{Q}_v$  ( $\text{C m}^{-3}$ ) the effective excess charge density which are also functions of the water saturation. Several models from the literature can be used to describe the dependence of these petrophysical properties  $k_{rel}$  and  $\sigma$  with  $S_w$ . Two of the most widely used models to estimate  $k_{rel}$  are Brooks & Corey (1964) and van Genuchten (1980), while Archie's second law (1942) and Waxman & Smits (1968) are commonly used to predict the electrical conductivity.

Note that  $\mathbf{J}_s^{EK}$  (eq. 5) can be expressed using directly the effective excess charge density under partially saturated conditions and the flux velocity, it yields:

$$\mathbf{J}_s^{EK} = \hat{Q}_v(S_w) \mathbf{u}. \quad (9)$$

In the following subsections the hydraulic and electrokinetic properties at microscale (for one single pore) and macroscale (representative elementary volume, REV) scale are presented.

## 2.1 Pore scale

### 2.1.1 Hydraulic properties

The porous medium is represented by a bundle of circular-tortuous capillary tubes. Each pore is conceptualized as a cylindrical tube of radius  $R$  (m), length  $l$  (m) and hydraulic tortuosity  $\tau$  (dimensionless) which can be defined as the ratio  $l/L$  being  $L$  (m) the length of the REV at macroscale.

The volume of a single pore is then given by:

$$V_p(R) = \pi R^2 l, \quad (10)$$

and the average velocity in the capillary tube  $\bar{v}$  (m s<sup>-1</sup>) can be obtained from the Poiseuille law, assuming laminar flow, as:

$$\bar{v}(R) = \frac{\rho_w g}{8\eta_w \tau} R^2 \frac{\Delta h}{L}, \quad (11)$$

where  $\Delta h$  (m) is the pressure head drop across the REV.

### 2.1.2 Electrokinetic properties

The electrokinetic behaviour of a capillary is mainly determined by the previously derived  $\bar{v}(R)$  and the chemical composition of the pore water. Then, we consider that each capillary tube is saturated by a binary symmetric 1:1 electrolyte with a ionic concentration  $C_w^0$  (mol L<sup>-1</sup>; e.g. NaCl). Since the mineral's surface is generally electrically charged, there exists an excess of charge in the pore water in order to assure the electrical neutrality: the electrical double layer (EDL). It can be distinguished from the free electrolyte where there are no charges present (see Fig. 1). The EDL is composed by two layers, close to the capillary wall is where most of that excess charge is fixed in the Stern layer while the remaining part of it is distributed in the Gouy–Chapman layer (or diffuse layer, Figs 1a and b). The interface between these two layers can be approximated by a plane of shear which separates the stationary and non-stationary fluid (Hunter 1981). This plane is characterized by an electrical potential called zeta potential  $\zeta$  (V), which depends on ionic strength, temperature, pH, among other quantities (e.g., Revil *et al.* 1999a).

To study the electrokinetic properties, the Stern layer can be neglected since it is beyond the shear plane and the water flow (e.g. Leroy & Revil 2004; Tournassat *et al.* 2009). Therefore, we are interested in the Gouy–Chapman layer where the fluid is non-stationary, the thickness of this layer is given in terms of the Debye length  $l_D$  (m) which is defined as (Hunter 1981):

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2N_A C_w^0 e_0^2}}, \quad (12)$$

where  $\epsilon$  (F m<sup>-1</sup>) is the pore water dielectric permittivity,  $k_B$  (J K<sup>-1</sup>) the Boltzmann constant,  $T$  (K) the absolute temperature,  $N_A$  (mol<sup>-1</sup>) the Avogadro's number,  $C_w^0$  the ionic concentration far from the mineral surface and  $e_0$  (C) the elementary charge. The Gouy–Chapman layer's (i.e. diffuse layer) thickness is assumed to be four Debye lengths (Hunter 1981). Indeed, as it can be seen in Fig. 1, the excess charge distribution tends to zero as the distance to the mineral surface diminishes.

Recently, Guarracino & Jougnot (2018) developed a physically based analytical model to estimate the effective excess charge density dragged in the capillary by the water flow under saturated conditions (see Figs 1 b and c). Considering the thin double layer assumption (i.e. the thickness of the double layer is small compared to the pore size,  $l_D \ll R$ ), they found that the effective excess charge

density carried by the water flow in a single tube of radius  $R$  is given by:

$$\hat{Q}_v^R = \frac{8N_A e_0 C_w^0}{(R/l_D)^2} \left[ -\frac{2e_0 \zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0 \zeta}{3k_B T} \right)^3 \right]. \quad (13)$$

Note that according to Guarracino & Jougnot (2018), the above equation is valid for capillaries whose radii  $R$  are greater than  $5l_D$ . In Section 2.2.2, eq. (13) is used to estimate  $\hat{Q}_v$  in a porous medium under partially saturated conditions.

## 2.2 REV scale

In order to derive the hydraulic and electrokinetic properties at macroscale we consider as representative elementary volume (REV) a cylinder of radius  $R_{\text{REV}}$  (m) and length  $L$  (m). The porous medium of the REV is conceptualized as an equivalent bundle of capillary tubes with a fractal pore size distribution and the pore structure is represented by the geometry described in the previous section with radii varying from a minimum pore radius  $R_{\min}$  (m) to a maximum pore radius  $R_{\max}$  (m).

The cumulative size-distribution of pores whose average radii are greater than or equal to  $R$  is assumed to obey the following fractal law (Tyler & Wheatcraft 1990; Yu *et al.* 2003; Guarracino *et al.* 2014; Soldi *et al.* 2017; Guarracino & Jougnot 2018):

$$N(R) = \left( \frac{R_{\text{REV}}}{R} \right)^D, \quad (14)$$

where  $D$  is the fractal dimension of pore size with  $1 < D < 2$  and  $0 < R_{\min} \leq R \leq R_{\max} < R_{\text{REV}}$ . It is worth mentioning that  $D$  can be considered as a measure of the soil texture where the highest values of  $D$  are associated with the finest textured soils (Tyler & Wheatcraft 1990). Differentiating eq. (14) with respect to  $R$  we obtain the number of pores whose radii are in the infinitesimal range  $R$  to  $R + dR$ :

$$dN(R) = -DR_{\text{REV}}^D R^{-D-1} dR, \quad (15)$$

where the negative sign implies that the number of pores decreases with the increase of pore radius  $R$ .

The porosity of the REV can be computed from its definition as the quotient between the volume of pores and the volume of the REV which yields (Guarracino & Jougnot 2018):

$$\phi = \frac{\tau D}{R_{\text{REV}}^{2-D} (2-D)} (R_{\max}^{2-D} - R_{\min}^{2-D}). \quad (16)$$

The parameter  $\tau$  can be defined for the entire model because the length of the pores is assumed to be independent of the capillary radius (i.e.  $\tau$  is the same for all the capillaries).

### 2.2.1 Saturation and relative permeability curves

In this section, we consider the REV under partially saturated conditions. Then, the contribution to the water flow is given by the effective saturation  $S_e$  (dimensionless), defined by:

$$S_e = \frac{S_w - S_w^r}{1 - S_w^r}, \quad (17)$$

where  $S_w$  and  $S_w^r$  are the water saturation and residual water saturation, respectively.

In order to obtain the effective saturation curve, we consider that the REV is initially fully saturated and then drained when submitted to a pressure head  $h$  (m). For a straight capillary tube, we can relate

a pore radius  $R_h$  (m) to  $h$  by the following equation (e.g. Jurin 1717; Bear 1998):

$$h = \frac{2T_s \cos(\beta)}{\rho_w g R_h}, \quad (18)$$

where  $T_s$  (N m<sup>-1</sup>) is the surface tension of the water and  $\beta$ , the contact angle. A capillary becomes fully desaturated if its radius  $R$  is greater than the radius  $R_h$  given by eq. (18). Then, it is reasonable to assume that pores with radii  $R$  between  $R_{\min}$  and  $R_h$  will remain fully saturated. Therefore, according to eqs (10) and (15), the effective saturation curve  $S_e$  can be computed by:

$$S_e = \frac{\int_{R_{\min}}^{R_h} V_p(R) dN}{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} V_p(R) dN} = \frac{R_h^{2-D} - R_{\min}^{2-D}}{R_{\max}^{2-D} - R_{\min}^{2-D}}. \quad (19)$$

Using the same hypothesis and neglecting film flow on capillary surfaces, we can obtain the relative permeability curve. The main contribution to the volumetric flow through the REV  $q$  (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) can be computed by integrating the individual volumetric flow rates over the pores that remain fully saturated ( $R_{\min} \leq R \leq R_h$ ):

$$q = \int_{R_{\min}}^{R_h} \bar{v}(R) \pi R^2 dN = \frac{\rho_w g}{8\eta_w \tau} \frac{\Delta h}{L} \frac{\pi D R_{\text{REV}}^D}{4-D} (R_h^{4-D} - R_{\min}^{4-D}). \quad (20)$$

Otherwise, according to Buckingham–Darcy's law (1907), the total volumetric flow rate through the REV can be expressed as:

$$q = \frac{\rho_w g}{\eta_w} k_{\text{rel}} \frac{\Delta h}{L} \pi R_{\text{REV}}^2. \quad (21)$$

Combining eqs (20) and (21) we can define analytical expressions for permeability and relative permeability:

$$k = \frac{D}{8\tau(4-D)R_{\text{REV}}^{2-D}} (R_{\max}^{4-D} - R_{\min}^{4-D}), \quad (22)$$

and

$$k_{\text{rel}}(R_h) = \frac{R_h^{4-D} - R_{\min}^{4-D}}{R_{\max}^{4-D} - R_{\min}^{4-D}}. \quad (23)$$

Relative permeability  $k_{\text{rel}}$  can also be expressed in terms of effective saturation  $S_e$ . By combining eqs (19) and (23) we obtain the following equation:

$$k_{\text{rel}} = \frac{[S_e (1 - \alpha^{2-D}) + \alpha^{2-D}]^{\frac{4-D}{2-D}} - \alpha^{4-D}}{1 - \alpha^{4-D}}, \quad (24)$$

where

$$\alpha = \frac{R_{\min}}{R_{\max}}. \quad (25)$$

Note that the parameter  $\alpha$  can be used as a measurement of the soil gradation. High values of  $\alpha$  can be associated to well graded soils while low values to poorly graded soils. Then, for  $R_{\max} \gg R_{\min}$  ( $\alpha \rightarrow 0$ ), eq. (24) can be reduced to:

$$k_{\text{rel}}(S_e) = S_e^{\frac{4-D}{2-D}}. \quad (26)$$

It can be observed that this expression is similar to the power law of the well-known Brooks and Corey model (1964).

### 2.2.2 Electrokinetic properties

The electrokinetic phenomenon is a coupling between hydraulic and electrical processes in a medium. Based on the previous description of macroscopic hydraulic properties we compute the effective

excess charge density  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  carried by the water flow in the REV. We consider similar conditions of saturation as in Section 2.2.1: the REV is initially fully saturated and a pressure head  $h$  is applied, drying the larger pores. Therefore, only the capillaries that remain fully saturated ( $R_{\min} \leq R \leq R_h$ ) contribute to the effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  (C m<sup>-3</sup>) that can be computed by:

$$\hat{Q}_v^{\text{REV}} = \frac{1}{v_D \pi R_{\text{REV}}^2} \int_{R_{\min}}^{R_h} \hat{Q}_v^R \bar{v}(R) \pi R^2 dN, \quad (27)$$

where  $v_D = \frac{\rho_w g}{\eta_w} k_{\text{rel}} \frac{\Delta h}{L}$  (m s<sup>-1</sup>) is the Darcy's flow. Substituting eqs (11), (13) and (15) in eq. (27) yields:

$$\begin{aligned} \hat{Q}_v^{\text{REV}} &= 8 N_A e_0 C_w^0 I_D^2 \left[ -\frac{2e_0 \zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0 \zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \\ &\times \frac{\rho_w g}{8\eta_w \tau} \frac{\Delta h}{L} \frac{D}{v_D R_{\text{REV}}^{2-D} (2-D)} [R_h^{2-D} - R_{\min}^{2-D}]. \end{aligned} \quad (28)$$

Finally, combining eqs (16), (19) and (28) we obtain the following expression for  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$ :

$$\begin{aligned} \hat{Q}_v^{\text{REV}}(S_e, C_w^0) &= N_A e_0 C_w^0 \left[ -\frac{2e_0 \zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0 \zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \\ &\times \left( \frac{I_D}{\tau} \right)^2 \frac{\phi}{k} \frac{S_e}{k_{\text{rel}}(S_e)}. \end{aligned} \quad (29)$$

This equation is the main contribution of this paper as it describes the entire model to determine the effective excess charge density in a porous medium under partially saturated conditions derived from geometrical properties and physical laws. This closed-form expression relies on two kind of medium properties: (1) petrophysical properties, that is permeability, porosity, effective saturation and hydraulic tortuosity and (2) electro-chemical properties, that is ionic concentration, zeta potential and Debye length.

Note that under saturated conditions (i.e.  $S_e = 1$ ), eq. (29) is equivalent to the model of Guerracino & Jougnot (2018). Then,  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  can be expressed as the product between the effective excess charge density for saturated conditions  $\hat{Q}_v^{\text{REV,sat}}$  (C m<sup>-3</sup>) and the relative effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  (dimensionless, see Jougnot *et al.* 2015):

$$\hat{Q}_v^{\text{REV}} = \hat{Q}_v^{\text{REV,sat}} \hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}(S_e), \quad (30)$$

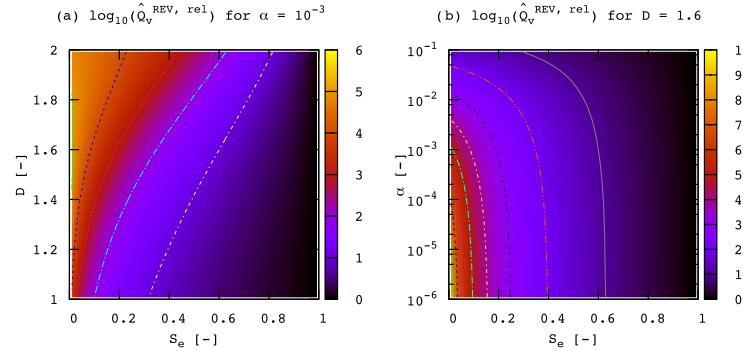
where

$$\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}(S_e) = \frac{S_e}{k_{\text{rel}}(S_e)}. \quad (31)$$

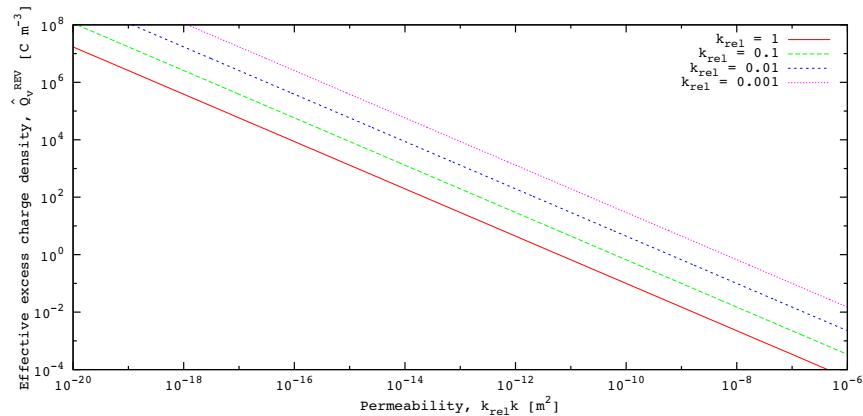
It can be seen that the relative effective excess charge density defined by eq. (31) depends only on hydraulic variables. By considering the proposed relationship between  $k_{\text{rel}}$  and  $S_e$  (eq. 24), the following analytical expression of eq. (31) can be obtained:

$$\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}(S_e) = \frac{S_e (\alpha^{D-4} - 1)}{[S_e (\alpha^{D-2} - 1) + 1]^{\frac{4-D}{2-D}} - 1}. \quad (32)$$

The above equation depends on the model parameters  $D$  and  $\alpha$ , to test their role on  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  estimates, we perform a parametric analysis. Fig. 2 shows  $\log(\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}})$  values for the following ranges of variability of each parameter:  $1 < D < 2$  and  $10^{-6} < \alpha < 10^{-1}$  while we considered as reference values  $D = 1.6$  and  $\alpha = 10^{-3}$ . Fig. 2(a) shows that the relative effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  decreases faster when effective saturation decreases for low fractal dimension values which are associated to coarse textured soils. Fig. 2(b) shows that for low values of parameter  $\alpha$  (e.g.



**Figure 2.** Parametric analysis of relative effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  as a function of effective saturation  $S_e$ : (a) sensitivity to fractal dimension  $D$  for a reference value of  $\alpha$  and (b) sensitivity to  $\alpha$  for a reference value of  $D$ .



**Figure 3.** Effective excess charge density as a function of the product between the relative and intrinsic permeabilities. The red solid line represents the empirical relationship for saturated conditions of Jardani *et al.* (2007).

**Table 1.** Brooks and Corey parameters from the water retention equation for different soil textures (Brakensiek & Rawls 1992) and the corresponding values of the proposed model parameters.

Texture	Brooks and Corey		Proposed model	
	$h_b$ [m]	$\lambda$	$R_{\max}$ [m]	$D$
Sand	0.073	0.592	$2.044 \times 10^{-4}$	1.408
Loamy sand	0.087	0.474	$1.707 \times 10^{-4}$	1.526
Sandy loam	0.147	0.322	$1.012 \times 10^{-4}$	1.678
Loam	0.112	0.220	$1.329 \times 10^{-4}$	1.780
Silt loam	0.208	0.211	$7.147 \times 10^{-5}$	1.789
Sandy clay loam	0.281	0.250	$5.284 \times 10^{-5}$	1.750
Clay loam	0.259	0.194	$5.731 \times 10^{-5}$	1.806
Silty clay loam	0.326	0.151	$4.557 \times 10^{-5}$	1.849
Sandy clay	0.292	0.168	$5.086 \times 10^{-5}$	1.832
Silty clay	0.342	0.127	$4.339 \times 10^{-5}$	1.873
Clay	0.373	0.131	$3.978 \times 10^{-5}$	1.869

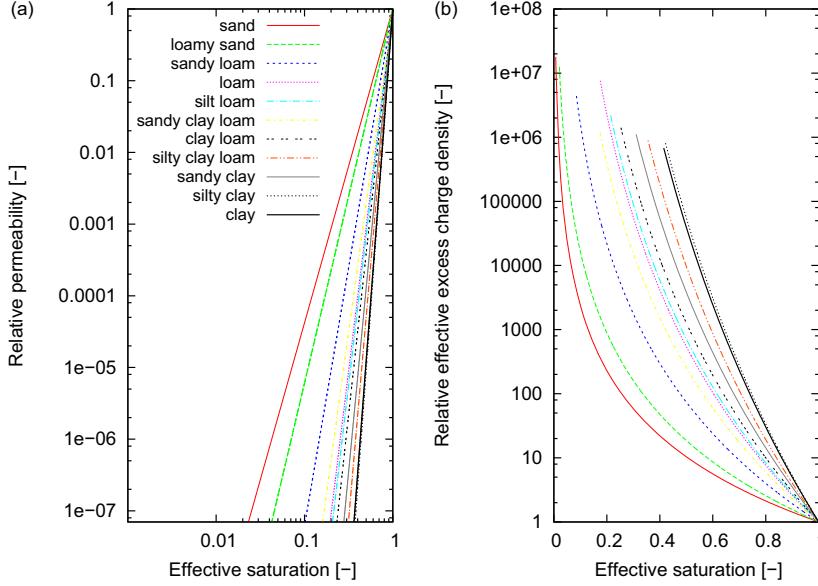
well graded soils),  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  decreases faster and its values change in 10 orders of magnitude. By comparing both panels, it can be noticed that  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  is greater than 1 and may vary several orders of magnitude. Indeed, variations of parameter  $\alpha$  produce the more significant effect in  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  values.

A similar expression for the relative effective excess charge density was obtained by Jackson (2010) based on the coupling coefficient approach to estimate the streaming currents in a bundle of

capillary tubes (see more details in Section 4). Nevertheless, it is important to remark that the proposed model provides an analytical closed-form expression (eq. 29) to estimate the total effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$ .

Assuming that  $R_{\min} \ll R_{\max}$ , eq. (32) can be expressed as:

$$\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}(S_e) = \frac{1}{S_e^\alpha}. \quad (33)$$



**Figure 4.** Analysis of the proposed model for different soil textures. (a) The relative permeability is calculated using eq. (26) and (b) the relative effective excess charge density is estimated using eq. (33).

where  $a = 2/(2 - D)$ . Note that  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  depends inversely on effective saturation with exponent  $a > 2$ . Linde *et al.* (2007) proposed a volume averaging model to estimate  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  as a function of water saturation which considers  $a = 1$  (more details in Section 4). However, this model has been shown to underestimate the effective excess charge when compared to flux averaging approaches (e.g. Jougnat *et al.* 2012).

### 2.3 Relationship between $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$ and permeability

In this section, we derive an expression to estimate the effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  from permeability under unsaturated conditions. Assuming that  $R_{\min} \ll R_{\max}$ , a relationship between the petrophysical properties of the medium  $\phi$  and  $k$  can be obtained by combining eqs (16) and (22):

$$\phi = \left( \frac{k}{\gamma} \right)^{\frac{2-D}{4-D}}, \quad (34)$$

where  $\gamma = \frac{DR_{\text{REV}}^2}{8\pi(4-D)} \left( \frac{2-D}{\tau D} \right)^{\frac{4-D}{2-D}}$ . Replacing this expression in eq. (29) and taking logarithm on both sides of the resulting equation, it yields

$$\log_{10} \left( \hat{Q}_v^{\text{REV}} \right) = A + B \log_{10}(k_{\text{rel}}), \quad (35)$$

where

$$A = \log_{10} \left\{ \frac{N_A e_0 C_w^0}{\gamma^{\frac{2-D}{4-D}}} \left[ -\frac{2e_0 \zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0 \zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \left( \frac{l_D}{\tau} \right)^2 \right\}, \quad (36)$$

and

$$B = -\frac{2}{4-D}. \quad (37)$$

Note that the constant  $A$  depends on chemical and hydraulic parameters, while constant  $B$  depends only on the fractal dimension. One can remark that under saturated conditions,  $k_{\text{rel}} = 1$ , eq. (35) is

equivalent to the empirical relationship proposed by Jardani *et al.* (2007) where  $A = -9.2349$  and  $B = -0.8219$ . These constant values were obtained by fitting the  $\log(\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{sat}})$ - $\log(k)$  relationship to a large set of experimental data including different lithologies and salinities. This empirical relationship has been successfully used in several studies to directly estimate  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{sat}}$  values from permeability (e.g. Jardani & Revil 2009; Jougnat *et al.* 2013; Revil & Mahardika 2013; Roubinet *et al.* 2016). Besides, eq. (35) represents the extension to partially saturated media of the recent analytical expression derived by Guaraccino & Jougnat (2018) which provides a theoretical justification to the relationship of Jardani *et al.* (2007).

Fig. 3 shows the effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  as a function of permeability for different  $k_{\text{rel}}$  values. The empirical relationship proposed by Jardani *et al.* (2007) is also shown in the Figure. Note that while the slope of the curves remains unchanged, the resulting estimates of  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  are displaced to higher values when  $k_{\text{rel}}$  decreases.

## 3 APPLICATION OF THE MODEL TO DIFFERENT HYDRODYNAMIC PROPERTIES

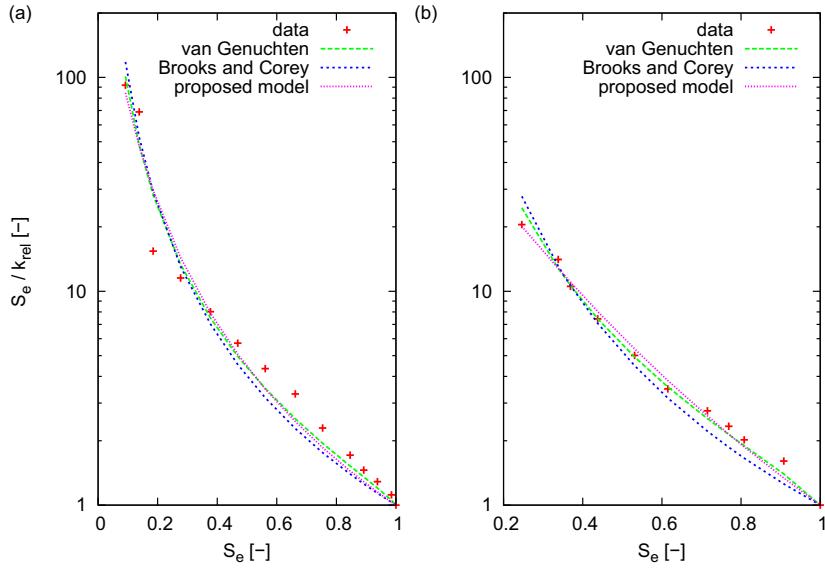
In this section, we analyse the effect of soil texture and permeability models on the estimates of the relative effective excess charge density.

### 3.1 Estimation of $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$ for different soil textures

The relative effective excess charge density depends only on the hydraulic properties of the medium,  $S_e$  and  $k_{\text{rel}}$ . Hence, to study the effect of soil textures on  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$ , we consider that the proposed permeability model is related to soil textures through the fractal dimension  $D$ . Given the similarity between the proposed and Brooks & Corey (1964) models, we compare both  $S_e(h)$  expressions to

**Table 2.** Values of the fitted parameters for van Genuchten (1980), Brooks & Corey (1964) and the proposed relative permeability model (eq. 24), and the corresponding RMSD.

Soil type	van Genuchten		Brooks and Corey		Eq. (24)		
	$m$	RMSD	$\lambda^{-1}$	RMSD	$D$	$\alpha$	RMSD
Sable de riviere	0.863	0.226	0	0.270	1.154	0.025	0.250
Rubicon sandy loam	0.802	0.086	0.186	0.171	1.597	0.057	0.086



**Figure 5.** Analysis of  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  for different  $k_{rel}$  models (van Genuchten, Brooks and Corey and eq. (24)) for two soils: (a) Sable de riviere and (b) Rubicon sandy loam (data from Mualem (1976)).

**Table 3.** List of some of the previous models describing the electrokinetic phenomenon in SP signals derived from the coupling coefficient or excess charge approach.

Reference	Coupling coefficient approach	Excess charge approach
Wurmstich & Morgan (1994) <sup>a</sup>	$C_{EK} = \frac{(1-w)C_v}{S_w}$	—
Perrier & Morat (2000)	$C_{EK} = \frac{C_{EK}^{\text{sat}} k_{rel}(S_w)}{S_w}$	—
Guichet <i>et al.</i> (2003)	$C_{EK} = C_{EK}^{\text{sat}} S_w$	—
Darnet & Marquis (2004)	$C_{EK} = \frac{\epsilon \zeta}{\eta_w \sigma S_e}$	—
Revil & Cerepi (2004) <sup>b</sup>	$C_{EK} = C_{EK}^{\text{sat}} \frac{\beta_{(+)}(\sqrt{R^2+1}+R)+\beta_{(-)}(\sqrt{R^2+1}-R)}{\beta_{(+)}(\sqrt{R_S^2+1}+R_S)+\beta_{(-)}(\sqrt{R_S^2+1}-R_S)}$	—
Linde <i>et al.</i> (2007) and Revil <i>et al.</i> (2007)	$C_{EK} = C_{EK}^{\text{sat}} \frac{k_{rel}(S_w)}{S_w \sigma_{rel}(S_w)}$	$\hat{Q}_v = \frac{\hat{Q}_v^{\text{sat}}}{S_w}$
Jackson (2010)	$C_{EK} = C_{EK}^{\text{sat}} \frac{S_e}{\sigma_{rel}(S_e)}$	$\hat{Q}_v = \frac{\hat{Q}_v^{\text{sat}} S_e}{k_{rel}(S_e)}$
Jougnot <i>et al.</i> (2012) <sup>c</sup>	$C_{EK} = -\frac{\hat{Q}_v k}{\eta_w \sigma}$	$\hat{Q}_v = \frac{\int_{R_{min}}^{R_S} \hat{Q}_v^R(R, C_w^0) v^R(R) f_D(R) dR}{\int_{R_{min}}^{R_S} v^R(R) f_D(R) dR}$
Allègre <i>et al.</i> (2012) <sup>d</sup>	$C_{EK} = C_{EK}^{\text{sat}} S_e [1 + \beta(1 - S_e)^\gamma]$	—
Zhang <i>et al.</i> (2017) <sup>e</sup>	—	$\hat{Q}_v = \hat{Q}_v^{\text{sat}} (p S_e^{-q} + r)$

Notes: <sup>a</sup> $C_v$  is the coupling coefficient in the brine and  $w$  the hydrodynamic resistance factor.

<sup>b</sup> $R$  is the quotient between the excess charge in the pore water and the brine concentration;  $\beta$ , the mobility of the ions and  $R_S$ , the quotient between  $R$  and  $S_e$ .

<sup>c</sup> $f_D$  is the capillary size distribution function.

<sup>d</sup> $\beta$  and  $\gamma$  are two fitting parameters.

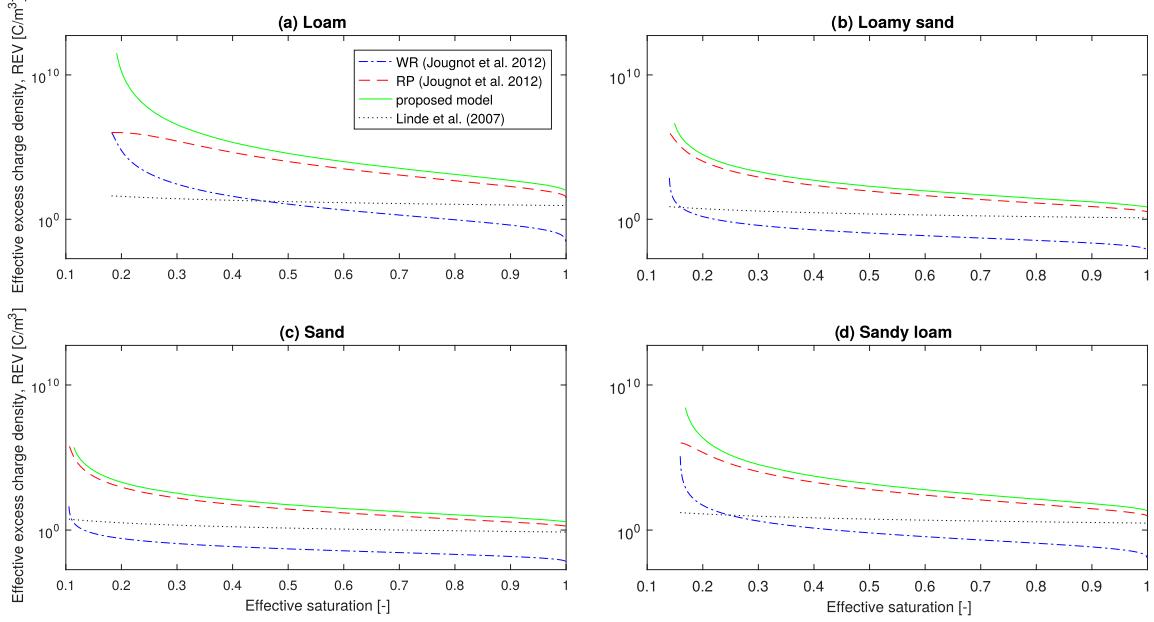
<sup>e</sup> $p, q$  and  $r$  are the model fitting parameters.

obtain a relationship between their parameters. Therefore, the performance of eq. (33) to estimate  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  can be analyzed using typical values of Brooks and Corey parameters for 11 soil textures from Brakensiek & Rawls (1992) (see Table 1). Assuming  $R_{\max} \gg$

$R_{\min}$ , eq. (19) can be expressed as:

$$S_e = \left( \frac{R_h}{R_{\max}} \right)^{2-D} = \left( \frac{h_{\min}}{h} \right)^{2-D}, \quad (38)$$

where  $h_{\min}$  is obtained using eq. (18).



**Figure 6.** Comparison between the proposed model (eq. 29), the water retention (WR) and relative permeability (RP) approaches from Jougnot *et al.* (2012) and the model of Linde *et al.* (2007) for different soil textures: (a) loam, (b) loamy sand, (c) sand and (d) sandy loam.

**Table 4.** Typical hydrodynamic values for the van Genuchten-Mualem model as proposed by Carsel & Parrish (1988).

Texture	$\phi$	$S_w^r$	$m$	$K (\text{m s}^{-1})$
Loam	0.43	0.034	0.360	$2.89 \times 10^{-6}$
Loamy sand	0.41	0.023	0.561	$4.05 \times 10^{-5}$
Sand	0.43	0.019	0.627	$8.25 \times 10^{-5}$
Sandy loam	0.41	0.027	0.471	$1.23 \times 10^{-5}$

The water retention equation proposed by Brooks and Corey model (1964) is given by:

$$S_e = \left( \frac{h_b}{h} \right)^\lambda, \quad (39)$$

where  $\lambda$  is the pore-size distribution index and  $h_b$  the so called bubbling pressure head. Comparing eqs (38) and (39), the model parameters can be related through  $D = 2 - \lambda$  and  $R_{\max} = \frac{2T_s}{\rho_w g h_b}$  where the contact angle  $\beta$  is assumed to be zero (Bear 1998). Table 1 lists the resulting parameters for all the soil textures.

In Fig. 4 values of  $k_{\text{rel}}$  and  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  are presented as a function of  $S_e$  assuming a ionic concentration of  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . The effective saturation values are limited to the values predicted by eq. (38) within the range  $5l_D \leq R \leq R_{\max}$ , that is the radius range where the electrical double layer from the pore walls do not overlap and eq. (13) is valid (Guarracino & Jougnot 2018). It is interesting to observe that for a fixed effective saturation value, the finest soil textures produce the higher values of  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  (e.g. for  $S_e = 0.6$ , the  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  values for sand and clay differ in 3 orders of magnitude). Also note that the maximum values of relative effective excess charge density are in the range of  $10^6$ – $10^7$  for all the soil textures being the higher values associated to fine soil textures at high  $S_e$  values.

### 3.2 Estimation of $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$ using different constitutive models

In order to test the performance of  $k_{\text{rel}}$  models to estimate  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$ , we fit predicted relative effective excess charge density values calculated as  $S_e/k_{\text{rel}}$  with van Genuchten (1980) and Brooks & Corey (1964) models, and the proposed relationship (eq. 32). For this analysis, we considered measured effective saturation-relative permeability data from Mualem (1976). Then, an analytical expression for  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  can be obtained for each relative permeability model:

$$\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}} = \frac{S_e^{1/2}}{\left[ 1 - \left( 1 - S_e^{1/m} \right)^m \right]^2}, \quad (40)$$

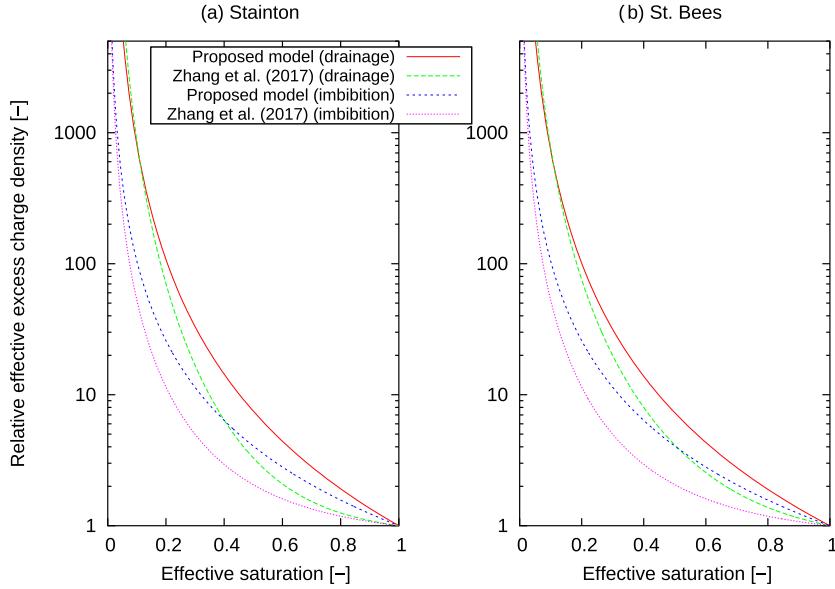
$$\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}} = \frac{1}{S_e^{2+2/\lambda}}, \quad (41)$$

where  $m$  and  $\lambda$  are dimensionless empirical parameters related to the pore size distribution in the medium for the van Genuchten and Brooks and Corey models, respectively.

The parameters of the different  $k_{\text{rel}}$  models ( $m$ ,  $\lambda$ ,  $D$  and  $\alpha$ ) were fitted using an exhaustive search method and the root-mean-square deviation (RMSD) was calculated taking logarithm differences due to the wide range of  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  values. Table 2 lists the resulting parameter values and Fig. 5 shows the comparison between the fit of eqs (32), (40) and (41) to two sets of experimental data (Rubicon sandy loam and Sable de riviere). It can be noticed that all the models produce good agreements with the predicted data. However, for Sable de riviere, parameter  $\lambda$  requires unrealistic values in order to fit  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  data at low saturations.

## 4 PREVIOUS MODELS

In this section, we review some recent models to describe SP signals generated under partially saturated conditions (see Table 3), based



**Figure 7.** Comparison between the relative effective excess charge density model (eq. 32) and the empirical model proposed by Zhang *et al.* (2017) for two sandstones: (a) Stainton and (b) St. Bees, during drainage and imbibition experiments.

on both the coupling coefficient and the effective excess charge approaches.

#### 4.1 Description of previous models

Wurmstich & Morgan (1994) estimated SP signals from the coupling coefficient approach when two-phase (air–water) flow occurs. They predicted that  $C_{EK}$  should increase with decreasing water saturation under the assumption that the nonwetting phase (air) is transported as bubbles. However, when both phases are homogeneously distributed throughout the pore space, this assumption is not valid. Perrier & Morat (2000) studied daily variations of electric potential data measured over several weeks which were interpreted as SP signals produced by unsaturated flow in the media. Based on the coupling coefficient approach, they inferred an empirical relationship to explain the dependence  $C_{EK}(S_w)$  under the assumption that the electrical currents were affected by the unsaturated state similarly to the effect on the hydrological flow. Guichet *et al.* (2003) established from measured SP signals in a sand column during a drainage experiment that the coupling coefficient decreases linearly with decreasing effective water saturation. Darnet & Marquis (2004) performed synthetic 1-D modelling of SP signals by estimating these signals from the coupling coefficient approach for air–water flow. They assumed that  $C_{EK}$  increases when water saturation decreases by considering that the air is transported as bubbles. Revil & Cerepi (2004) measured the coupling coefficient as a function of water saturation of two consolidated rock samples. To describe the dependence of  $C_{EK}(S_w)$ , they developed a petrophysical relationship which includes the effect of surface electrical conductivity.

Based on a volume averaging approach, Linde *et al.* (2007) and Revil *et al.* (2007) considered that as the effective water saturation decreases in the pore volume (while the amount of surface charge remains constant), the relative effective excess charge

density should increase in the pore water. Then, they proposed that the effective excess charge density  $\hat{Q}_v$  scales with the inverse of water saturation. Although this model has been shown to reproduce fairly well the behaviour of the relative effective excess charge density in well-sorted media (e.g. Linde *et al.* 2007; Mboh *et al.* 2012; Jougnot & Linde 2013), it does not seem appropriate for more heterogeneous media. As shown by Jougnot *et al.* (2012, 2015), it seems to underestimate the increase of  $\hat{Q}_v$  with decreasing water saturation.

Jackson (2010) proposed a capillary tube model to study the electrokinetic coupling during a two-phase flow (water–air). Under the hypotheses of a thin EDL and that the charge on the surface of each capillary is constant, he derived expressions for the coupling coefficient and the effective excess charge density by considering the streaming currents under partial and total saturated conditions. The relative factor of these expressions  $C_{EK}^{rel}$  and  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  are expressed as functions of petrophysical properties. Note that the proposed model (eq. 29) is based on the effective excess charge dragged by the water flux and on the model to estimate  $\hat{Q}_v$  in a single pore proposed by Guerracino & Jougnot (2018). Then, the  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  expressions of both models are consistent although being derived from the two different approaches used to study the electrokinetic coupling. Nevertheless, the proposed model has a closed-form analytical expression which allows to estimate the total effective excess charge density from petrophysical parameters.

Following the works of Jackson (2008, 2010) and Linde (2009) and taking into account the heterogeneous nature of soils, Jougnot *et al.* (2012) proposed a capillary-based approach to represent the porous media. In their model, the capillary size distribution can be inferred from the hydrodynamic curves of the porous medium: the water retention (WR) and relative permeability (RP) curve. The equivalent pore size distribution can be derived from either of the two curves. The effective excess charge density is calculated by numerically integrating the distribution of the pore water flux and

the distribution of excess charge density within the capillaries (i.e. the flux averaging approach).

Allègre *et al.* (2012) proposed an empirical relationship for the electrokinetic coupling coefficient inferred from drainage experiments performed within a column filled with a clean sand. This model predicts a non-monotonous behaviour of the  $C_{EK}$  coefficient as a function of water saturation. Note that the model of Jougnat *et al.* (2012) also predicts a non-monotonous behaviour of the coupling coefficient as a function of the water saturation depending on the porous medium. It is the case for Fontainebleau sand (i.e. the one used by Allègre *et al.* 2012) as it can be seen in Figs 6(c) and (d) of Jougnat *et al.* (2012).

Recently, Zhang *et al.* (2017) proposed a power law function to model the relative effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{\text{rel}}$  as a function of effective saturation for two sandstone core samples during drainage and imbibition experiments. This empirical model depends on three parameters  $p$ ,  $q$  and  $r$  which are determined by curve fitting to the mean values of  $\hat{Q}_v^{\text{rel}}(S_e)$  at each value of water saturation for a given sample and displacement. In addition, they placed a constraint on two of the model parameters ( $p + r = 1$ ) since the relative effective excess charge density must equal 1 when the sample is fully saturated.

#### 4.2 Quantitative comparison with $\hat{Q}_v$ models

In this section, we compare the proposed model with the effective excess charge models proposed by Linde *et al.* (2007), Jougnat *et al.* (2012) and Zhang *et al.* (2017) described previously.

First, eq. (29) is compared with the models of Linde *et al.* (2007) and Jougnat *et al.* (2012). Saturated effective excess charge values are required in order to estimate  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  using the  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  model of Linde *et al.* (2007). Then, the empirical relationship of Jardani *et al.* (2007) was considered to predict  $\hat{Q}_v^{\text{REV,sat}}$ . In their work, Jougnat *et al.* (2012) obtained  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  values for different soil textures from the WR and RP approaches using the hydrodynamic functions from van Genuchten (1980). To ensure a consistent comparison, we also considered that constitutive model to estimate the permeability values in the proposed model. The parameters used for the different soil textures are listed in Table 4 (Carsel & Parrish 1988). Then, we considered that the soils are saturated with a NaCl electrolyte at  $T = 20^\circ\text{C}$  with a concentration of  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Fig. 6 shows the WR and RP models from the flux averaging approach of Jougnat *et al.* (2012), the volume average approach from Linde *et al.* (2007) and the proposed model eq. (29). It can be seen that the proposed model shows an important increase of  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  values when water saturation decreases which is consistent with the previous models. However, the proposed model predicts much larger values for low saturations. The difference between the models is of several orders of magnitude (1–6 orders), being the strongest differences between the WR approach and the proposed model. The model of Linde *et al.* (2007) also differs significantly from the proposed model and it seems to underestimate the increase of  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  with decreasing saturation. Nonetheless, it can be noticed that the RP approach produces the smallest differences with the proposed model.

Finally, the relative effective excess charge density model (eq. 32) is compared with the empirical model of Zhang *et al.* (2017). Fig. 7 shows  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  as a function of effective saturation for two sandstones (Stainton and St. Bees) during drainage and imbibition experiments. The fitted parameters were  $D = 1.223$  and  $\alpha = 4.995 \times 10^{-8}$  for drainage, and  $D = 1.01$  and  $\alpha = 0.020$  for imbibition. We did not expect an exact fit of the models since they differ. However,

**Table 5.** Values of the hydraulic and electrical parameters used for the Brooks and Corey model (1964) and for Archie's second law (1942).

Sample	n	Electrical parameter		Hydrological parameters	
		$S_w^r$	$\lambda$	$S_w^r$	$\lambda$
E3	2.70	0.36	0.87		
E39	3.48	0.40	1.65		

both models are able to predict that the relative effective excess charge density strongly increases monotonically when the effective water saturation decreases.

## 5 COMPARISON WITH EXPERIMENTAL DATA

In the present section, we test the proposed model against available experimental data from the research literature. These data sets consist of measured effective excess charge density-saturation or relative coupling coefficient-saturation values for different soil textures.

### 5.1 Laboratory data

The proposed relative effective excess charge density model is tested with laboratory data obtained by Revil & Cerepi (2004) and Cherubini *et al.* (2018). The data from Revil & Cerepi (2004) consist of two sets of relative coupling coefficient values for two dolomite core samples (named E3 and E39, diameter  $\sim 3.8$  cm and length  $< 8$  cm). It is worth mentioning that the  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  data values used to test our model were obtained from the  $C_{EK}^{\text{rel}}$  measured values using the following relationship between them (Revil & Leroy 2004; Revil *et al.* 2007):

$$\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}} = \frac{C_{EK}^{\text{rel}} \sigma^{\text{rel}}}{k_{\text{rel}}}, \quad (42)$$

where the relative electrical conductivity  $\sigma^{\text{rel}}$  was estimated using Archie's second law (1942)  $\sigma^{\text{rel}} = (\sigma(S_w)/\sigma^{\text{sat}})^n = S^r$ , being  $n$  the saturation index. The relative permeability  $k_{\text{rel}}$  was calculated using Brooks and Corey model since Revil & Cerepi (2004) fitted this model parameters to their experimental results. Table 5 lists the parameters used to estimate these electrical and hydraulic properties of the two samples (Revil & Cerepi 2004). In order to provide a consistent comparison with the experimental data,  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  values are estimated using eq. (33).

Fig. 8 shows the fit of eq. (33) to predicted relative excess charge density values for the two dolomite samples. Parameter  $D$  of the proposed model is fitted by an exhaustive search method and the best agreement between the predicted values and the model is obtained for  $D = 1.185$  (RMSD = 0.567) and  $D = 1.002$  (RMSD = 0.482), for E3 and E39, respectively. It can be seen that for both data sets, the proposed model fits fairly well for all the range of saturation values.

The data from Cherubini *et al.* (2018) consist of three sets of effective excess charge density values for three carbonate core samples (named ESTA2, BRAU2 and RFF2, diameter 3.9 cm and length 8 cm). In this case, the  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  data values were obtained by normalizing the  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  data by the  $\hat{Q}_v^{\text{REV,sat}}$  factor. Fig. 9 shows the fit of eq. (32) for the three carbonate samples and the model of Linde *et al.* (2007) is also shown. The best-fitted parameters are listed in Table 6 which were found using the same method as for the previous

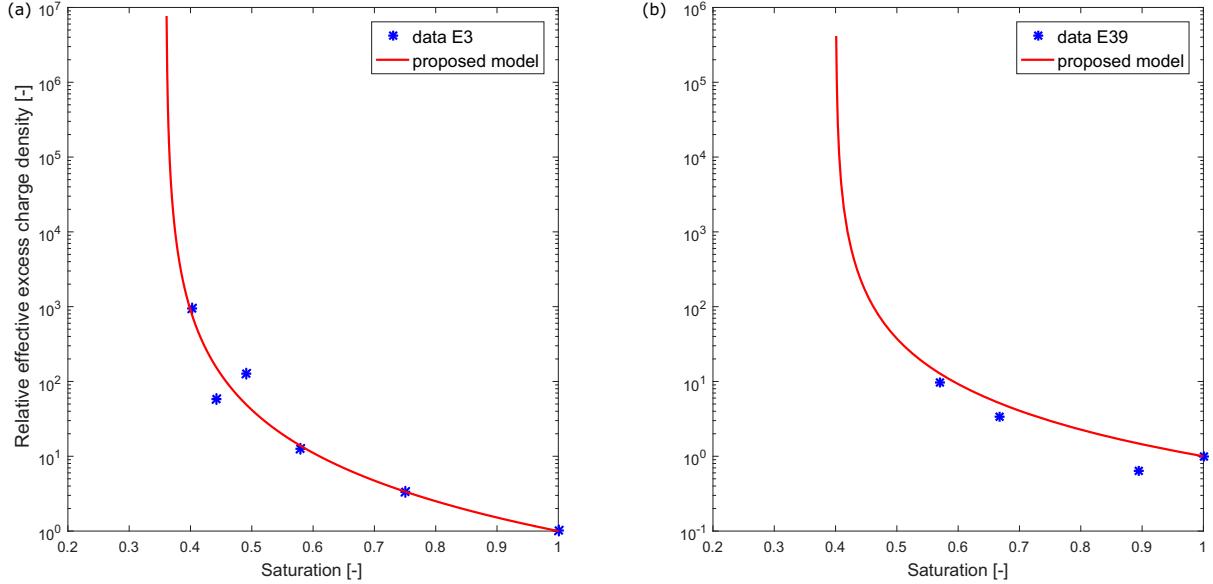


Figure 8. Relative effective excess charge density as a function of saturation for data sets from two dolomites samples from Revil & Cerepi (2004).

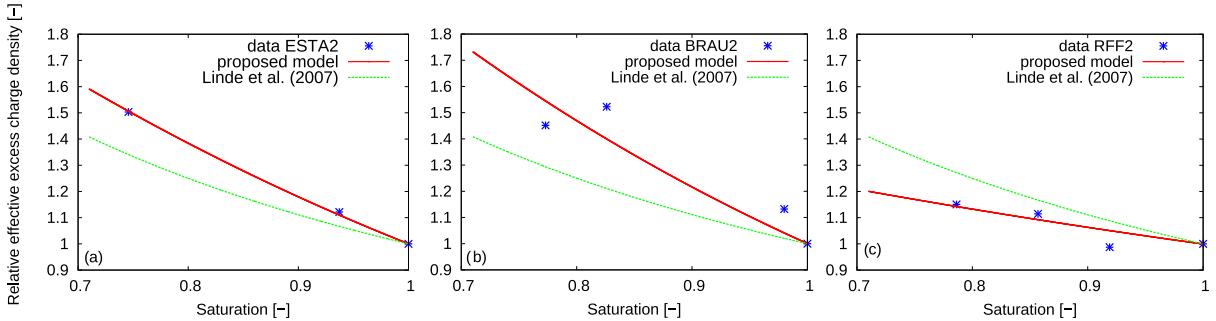


Figure 9. Relative effective excess charge density as a function of saturation for data sets from three carbonate samples from Cherubini *et al.* (2018).

Table 6. Values of the fitted parameters for eq. (32) for the data sets from Cherubini *et al.* (2018).

Sample	$S_w^r$ <sup>a</sup>	$\alpha$	$D$	RMSD
ESTA2	0.31	0.407	1.999	$6.913 \times 10^{-3}$
BRAU2	0.30	0.351	1.999	$8.965 \times 10^{-2}$
RFF2	0.35	0.684	1.010	$3.387 \times 10^{-2}$

Notes: <sup>a</sup>Values taken from Cherubini *et al.* (2018).

laboratory data. It can be noted that eq. (32) produces a fairly good agreement with the data sets for all the samples.

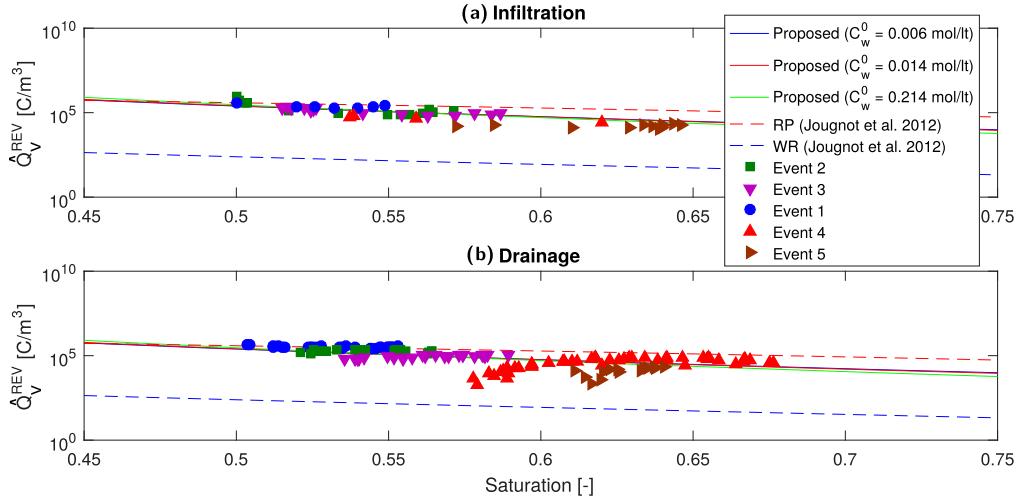
## 5.2 Field data

We now test our model in a larger scale with experimental data acquired by Doussan *et al.* (2002). The experimental site consist of a lysimeter of about 9 m<sup>2</sup> surface area and 2 m depth packed with a sandy loam soil located in Avignon (France) in the experimental fields of the French National Institute for Agricultural Research (INRA). Following the analysis from Jougnot *et al.* (2012) on the lysimeter test from Doussan, we compare our model to the SP signals during 5 rainfall events. We converted the SP signals in

Table 7. Values of the fitted parameter  $D$  for the different values of water electrical conductivity.

$\sigma_w$ (S m <sup>-1</sup> )	$C_w^0$ (mol L <sup>-1</sup> )	$D$	RMSD
0.06	0.006	1.749	3.219
0.13	0.014	1.758	3.188
0.20	0.214	1.793	3.056

$\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  values using a 1-D hypothesis and the process explained in Jougnot *et al.* (2012). As a result of the infiltration and evaporation of the rainwater, the water electrical conductivity  $\sigma_w$  was changing with time between 0.06 and 0.20 S m<sup>-1</sup>. From this parameter data measured during the experiment and the use of the empirical formula of Sen & Goode (1992), we obtained the ionic concentration  $C_w^0$  of the free electrolyte that corresponds to each water electrical conductivity value (see Table 7). We then estimated the effective excess charge density using eq. (33) to predict  $\hat{Q}_v^{\text{REV,rel}}$  values. For  $\hat{Q}_v^{\text{REV,sat}}$ , we considered  $\phi = 0.44$  (Doussan *et al.* 2002) and  $\tau = 1.4$  as a representative value for the medium's tortuosity. This last parameter was estimated using the model of Winsauer *et al.* (1952) to determine the hydraulic tortuosity as (see the discussion



**Figure 10.** Effective excess charge density as a function of saturation during the five rainfall events considering infiltration and drainage phases. The solid lines represent the proposed model for different values of ionic concentration  $C_w^0$ . The dashed lines represents the WR and RP approaches of Jougnot *et al.* (2012).

in Guarracino & Jougnot 2018):

$$\tau = \sqrt{F\phi}, \quad (43)$$

where  $F$  is the formation factor, we considered  $F = 4.54$  from Doussan *et al.* (2002).

Fig. 10 shows the different rainfall events fitted with the proposed model for three different  $C_w^0$  values corresponding to the maximum, minimum and medium values of  $\sigma_w$ . Table 7 lists the resulting parameter  $D$  for each  $C_w^0$ . Fig. 10 also shows the approaches of Jougnot *et al.* (2012) and it can be observed that the proposed model fits well all the events and provides much more better results than the WR approach. Moreover, it also produces better predictions of  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  values than the RP approach.

## 6 DISCUSSION AND CONCLUSIONS

A physically based model for estimating the effective excess charge density under partially saturated conditions has been developed in the present study. The model was derived assuming that the porous media is represented by a bundle of tortuous capillary tubes with a fractal pore-size distribution and filled by a binary symmetric 1:1 electrolyte. Hydraulic and electrokinetic properties of the porous media were first estimated for a single pore at microscale and then upscaled to a REV assuming that a pore can be fully water saturated or completely dry. The resulting expression of  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  is a function of effective water saturation and relative permeability, and has an analytical closed-form that depends on chemical parameters of the pore water ( $C_w^0, l_D, \zeta$ ) and hydraulic parameters ( $\tau, \phi, k$ ). The proposed model is the extension of the model derived by Guarracino & Jougnot (2018) for saturated conditions. Therefore, our results show that estimates of the effective excess charge density can be easily extrapolated from saturated porous media to partially saturated conditions by introducing a  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  factor which depends on the effective saturation and relative permeability of the media. It should be noted that the resulting expression of  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  (eq. 31) is found consistent with the expression proposed by Jackson (2010) based on the framework of the coupling coefficient approach. In addition, the proposed model provides a relationship between  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$

and  $kk_{\text{rel}}$  (eq. 35) which is similar to the empirical relationship of Jardani *et al.* (2007). This effective excess charge density-permeability relationship extend to partially saturated conditions the recent analytical expression derived by Guarracino & Jougnot (2018) under saturated conditions.

The proposed relative effective excess charge density model depends only on the hydraulic properties of the media. The analysis on different soil textures showed significant differences in the  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  values (Fig. 4). Indeed, it could be observed that for a given value of effective saturation, the maximum values of  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  are associated to fined soil textures. The performance of  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  was also tested when different constitutive models are used to predict relative permeability. The comparison between van Genuchten, Brooks and Corey and the proposed relative permeability (eq. 24) models showed that all of them can provide good estimates of  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  values (Fig. 5).

The proposed model represents an improvement to predict  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  values over the previous models of Linde *et al.* (2007) and Jougnot *et al.* (2012) also derived from the effective excess charge approach. When compared to the model of Jougnot *et al.* (2012), the proposed model produces a better match to the relative permeability approach rather than to the water retention (Fig. 6). The comparison of the proposed  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  model against the empirical relationship proposed by Zhang *et al.* (2017) showed that both models predict the behaviour of increasing  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  when effective saturation decreases, although we did not expect a perfect match since the strong differences between the models.

The proposed  $\hat{Q}_v^{\text{REV},\text{rel}}$  and  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  models were validated using experimental laboratory and field data, respectively. In both cases, the models were able to satisfactorily predict the magnitude of the data (Figs 8–10). Indeed, in the case of the field data, the  $\hat{Q}_v^{\text{REV}}$  model showed better agreement than the water retention and relative permeability approaches from Jougnot *et al.* (2012).

This study allowed the development of a new model to describe SP signals from the framework of the effective excess charge. This relationship is a explicit function of effective water saturation while also depending on petrophysical parameters of the porous media.

The analytical closed-form expression of this new model is easy to evaluate and its numerical implementation is straightforward. These observations may have practical implications for opening up to the use of the SP method to study physical phenomena occurring in the unsaturated zone such as infiltration (e.g. Jougnat *et al.* 2015), evaporation, CO<sub>2</sub> flooding (e.g. Büsing *et al.* 2017), or contaminant fluxes (e.g. Linde & Revil 2007).

## REFERENCES

- Allègre, V., Lehmann, F., Ackerer, P., Jouniaux, L. & Sailhac, P., 2012. A 1-d modelling of streaming potential dependence on water content during drainage experiment in sand, *Geophys. J. Int.*, **189**(1), 285–295.
- Allègre, V., Jouniaux, L., Lehmann, F., Sailhac, P. & Toussaint, R., 2015. Influence of water pressure dynamics and fluid flow on the streaming-potential response for unsaturated conditions, *Geophys. Prospect.*, **63**(3), 694–712.
- Archie, G.E., 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Trans. AIME*, **146**(01), 54–62.
- Bear, J., 1998. *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Dover Publications Inc.
- Brakensiek, D. & Rawls, W., 1992. Comment on “fractal processes in soil water retention” by scott w. tyler and stephen w. wheatcraft, *Water Resour. Res.*, **28**(2), 601–602.
- Brooks, R.H. & Corey, A.T., 1964. Hydraulic properties of porous media and their relation to drainage design, *Trans. ASAE*, **7**(1), 26–28.
- Buckingham, E., 1907. Studies on the movement of soil moisture, *US Dept. Agic. Bur. Soils Bull.*, **38**, 1–61.
- Büsing, H., Vogt, C., Ebibgo, A. & Klitzsch, N., 2017. Numerical study on CO<sub>2</sub> leakage detection using electrical streaming potential data, *Water Resour. Res.*, **53**(1), 455–469.
- Carsel, R.F. & Parrish, R.S., 1988. Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics, *Water Resour. Res.*, **24**(5), 755–769.
- Cherubini, A., Garcia, B., Cerepi, A. & Revil, A., 2018. Streaming potential coupling coefficient and transport properties of unsaturated carbonate rocks, *Vadose Zone J.*, **17**(1).
- Corwin, R.F. & Hoover, D.B., 1979. The self-potential method in geothermal exploration, *Geophysics*, **44**(2), 226–245.
- Darcy, H.P.G., 1856. *Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau. In: Les Fontaines publiques de la ville de Dijon*, Victor Damont, Paris.
- Darnet, M. & Marquis, G., 2004. Modelling streaming potential (sp) signals induced by water movement in the vadose zone, *J. Hydrol.*, **285**(1), 114–124.
- Doussan, C., Jouniaux, L. & Thony, J.-L., 2002. Variations of self-potential and unsaturated water flow with time in sandy loam and clay loam soils, *J. Hydrol.*, **267**(3), 173–185.
- Fiorentino, E.-A., Toussaint, R. & Jouniaux, L., 2016. Two-phase lattice boltzmann modelling of streaming potentials: influence of the air-water interface on the electrokinetic coupling, *Geophys. J. Int.*, **208**(2), 1139–1156.
- Ghanbarian-Alavijeh, B., Millán, H. & Huang, G., 2011. A review of fractal, prefractal and pore-solid-fractal models for parameterizing the soil water retention curve, *Can. J. Soil Sci.*, **91**(1), 1–14.
- Guarracino, L. & Jougnat, D., 2018. A physically-based analytical model to describe effective excess charge for streaming potential generation in water saturated porous media, *J. geophys. Res.: Solid Earth*, **123**, 1, 52–65.
- Guarracino, L., Rötting, T. & Carrera, J., 2014. A fractal model to describe the evolution of multiphase flow properties during mineral dissolution, *Adv. Water Resour.*, **67**, 78–86.
- Guichet, X., Jouniaux, L. & Pozzi, J.-P., 2003. Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions, *J. geophys. Res.: Solid Earth*, **108**(B3), doi:10.1029/2001JB001517.
- Helmholtz, H.V., 1879. Studien über electrische grenzschichten, *Ann. Phys.*, **243**(7), 337–382.
- Hunter, R., 1981. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Elsevier.
- Jackson, M.D., 2008. Characterization of multiphase electrokinetic coupling using a bundle of capillary tubes model, *J. geophys. Res.: Solid Earth*, **113**(B4), doi:10.1029/2007JB005490.
- Jackson, M.D., 2010. Multiphase electrokinetic coupling: Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model, *J. geophys. Res.: Solid Earth*, **115**(B7), doi:10.1029/2009JB007092.
- Jardani, A. & Revil, A., 2009. Stochastic joint inversion of temperature and self-potential data, *Geophys. J. Int.*, **179**(1), 640–654.
- Jardani, A., Revil, A., Bolève, A., Crespy, A., Dupont, J.-P., Barrash, W. & Malama, B., 2007. Tomography of the darcy velocity from self-potential measurements, *Geophys. Res. Lett.*, **34**(24), doi:10.1029/2007GL031907.
- Jougnat, D. & Linde, N., 2013. Self-potentials in partially saturated media: the importance of explicit modeling of electrode effects, *Vadose Zone J.*, **12**(2), doi:10.2136/vzj2012.0169.
- Jougnat, D., Linde, N., Revil, A. & Doussan, C., 2012. Derivation of soil-specific streaming potential electrical parameters from hydrodynamic characteristics of partially saturated soils, *Vadose Zone J.*, **11**(1), 272–286.
- Jougnat, D., Rubino, J.G., Carbajal, M.R., Linde, N. & Holliger, K., 2013. Seismoelectric effects due to mesoscopic heterogeneities, *Geophys. Res. Lett.*, **40**(10), 2033–2037.
- Jougnat, D., Linde, N., Haarder, E.B. & Looms, M.C., 2015. Monitoring of saline tracer movement with vertically distributed self-potential measurements at the hobe agricultural test site, Voulund, Denmark, *J. Hydrol.*, **521**, 314–327.
- Jurin, J., 1717. An account of some experiments shown before the Royal Society; with an enquiry into the cause of the ascent and suspension of water in capillary tubes, *Philos. Trans.*, **30**(351–363), 739–747.
- Kormiltssev, V.V., Ratushnyak, A.N. & Shapiro, V.A., 1998. Three-dimensional modeling of electric and magnetic fields induced by the fluid flow movement in porous media, *Phys. Earth planet. Inter.*, **105**(3–4), 109–118.
- Leroy, P. & Revil, A., 2004. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals, *J. Colloid Interface Sci.*, **270**(2), 371–380.
- Linde, N., 2009. Comment on “characterization of multiphase electrokinetic coupling using a bundle of capillary tubes model” by Mathew D. Jackson, *J. geophys. Res.: Solid Earth*, **114**(B6), doi:10.1029/2008JB005845.
- Linde, N. & Revil, A., 2007. Inverting self-potential data for redox potentials of contaminant plumes, *Geophys. Res. Lett.*, **34**(14), doi:10.1029/2007GL030084.
- Linde, N., Jougnat, D., Revil, A., Matthäi, S., Arora, T., Renard, D. & Doussan, C., 2007. Streaming current generation in two-phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, **34**(3), doi:10.1029/2006GL028878.
- Linde, N., Doetsch, J., Jougnat, D., Genoni, O., Dürst, Y., Minsley, B.J., Vogt, T., Pasquale, N. & Luster, J., 2011. Self-potential investigations of a gravel bar in a restored river corridor, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **15**(3), 729–742.
- Mboh, C., Huisman, J., Zimmermann, E. & Vereecken, H., 2012. Coupled hydrogeophysical inversion of streaming potential signals for unsaturated soil hydraulic properties, *Vadose Zone J.*, **11**(2), doi:10.2136/vzj2011.0115.
- Moore, J.R., Glaser, S.D., Morrison, H.F. & Hoversten, G.M., 2004. The streaming potential of liquid carbon dioxide in berea sandstone, *Geophys. Res. Lett.*, **31**(17), L17610.
- Mualem, Y., 1976. *A Catalogue of the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils*, Technion Israel Institute of Technology.
- Perrier, F. & Morat, P., 2000. Characterization of electrical daily variations induced by capillary flow in the non-saturated zone, *Pure appl. Geophys.*, **157**(5), 785.
- Revil, A. & Cerepi, A., 2004. Streaming potentials in two-phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, **31**(11).
- Revil, A. & Jardani, A., 2013. *The Self-Potential Method: Theory and Applications in Environmental Geosciences*, Cambridge University Press.
- Revil, A. & Leroy, P., 2004. Constitutive equations for ionic transport in porous shales, *J. geophys. Res.*, **109**(B3), doi:10.1029/2003JB002755.

- Revil, A. & Mahardika, H., 2013. Coupled hydromechanical and electromagnetic disturbances in unsaturated porous materials, *Water Resour. Res.*, **49**(2), 744–766.
- Revil, A., Pezard, P. & Glover, P., 1999a. Streaming potential in porous media 1. Theory of the zeta potential, *J. geophys. Res.*, **104**(B9), 20 021–20 031.
- Revil, A., Schwaeger, H., Cathles, L. & Manhardt, P., 1999b. Streaming potential in porous media: 2. Theory and application to geothermal systems, *J. geophys. Res.: Solid Earth*, **104**(B9), 20 033–20048.
- Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthäi, S. & Finsterle, S., 2007. Electrokinetic coupling in unsaturated porous media, *J. Colloid Interface Sci.*, **313**(1), 315–327.
- Roubinet, D., Linde, N., Jougnot, D. & Irving, J., 2016. Streaming potential modeling in fractured rock: Insights into the identification of hydraulically active fractures, *Geophys. Res. Lett.*, **43**(10), 4937–4944.
- Saunders, J., Jackson, M. & Pain, C., 2006. A new numerical model of electrokinetic potential response during hydrocarbon recovery, *Geophys. Res. Lett.*, **33**(15).
- Sen, P.N. & Goode, P.A., 1992. Influence of temperature on electrical conductivity on shaly sands, *Geophysics*, **57**(1), 89–96.
- Sill, W.R., 1983. Self-potential modeling from primary flows, *Geophysics*, **48**(1), 76–86.
- Smoluchowski, M.V., 1903. Contribution to the theory of electro-osmosis and related phenomena, *Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie*, **3**, 184–199.
- Soldi, M., Guarracino, L. & Jougnot, D., 2017. A simple hysteretic constitutive model for unsaturated flow, *Trans. Porous Media*, **120**(2), 271–285.
- Thanh, L.D., Do, P., Nghia, N. & Ca, N.X., 2017. A fractal model for streaming potential coefficient in porous media, *Geophys. Prospect.*, **66**, 4, 753–766.
- Tournassat, C., Chapron, Y., Leroy, P., Bizi, M. & Boulahya, F., 2009. Comparison of molecular dynamics simulations with triple layer and modified gouy-chapman models in a 0.1 m nacl-montmorillonite system, *J. Colloid Interface Sci.*, **339**(2), 533–541.
- Tyler, S.W. & Wheatcraft, S.W., 1990. Fractal processes in soil water retention, *Water Resour. Res.*, **26**(5), 1047–1054.
- van Genuchten, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**(5), 892–898.
- Vinogradov, J. & Jackson, M., 2011. Multiphase streaming potential in sandstones saturated with gas/brine and oil/brine during drainage and imbibition, *Geophys. Res. Lett.*, **38**(1).
- Waxman, M. & Smits, L., 1968. Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands, *Soc. Petrol. Eng. J.*, **8**(02), 107–122.
- Winsauer, W.O., Shearin, H., Jr, Masson, P. & Williams, M., 1952. Resistivity of brine-saturated sands in relation to pore geometry, *AAPG Bull.*, **36**(2), 253–277.
- Wurmstich, B. & Morgan, F.D., 1994. Modeling of streaming potential responses caused by oil well pumping, *Geophysics*, **59**(1), 46–56.
- Xu, P., 2015. A discussion on fractal models for transport physics of porous media, *Fractals*, **23**(03), 1530001.
- Yu, B., Li, J., Li, Z. & Zou, M., 2003. Permeabilities of unsaturated fractal porous media, *Int. J. Multiphase Flow*, **29**(10), 1625–1642.
- Zhang, J., Vinogradov, J., Leinov, E. & Jackson, M., 2017. Streaming potential during drainage and imbibition, *J. geophys. Res.*, **122**(6), 4413–4435.

# Capítulo 4

## Histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva

En el presente Capítulo se deriva un modelo analítico para describir el fenómeno de histéresis en las estimaciones de densidad del exceso de carga efectiva que es transportada por el flujo de agua en medios porosos bajo condiciones de saturación parcial. El desarrollo del modelo forma parte del artículo “An effective excess charge model to describe hysteresis effects on streaming potential”, en revisión en Journal of Hydrology y cuyos autores son Soldi, M., Guerracino, L. y Jougnnot, D. A partir de la geometría a escala microscópica adoptada en el Capítulo 2, el modelo asume que el espacio poral del medio puede representarse mediante un conjunto de tubos capilares tortuosos con constrictividades periódicas que obedecen una ley fractal de distribución de tamaño de poro. Utilizando leyes de promediación de flujo y el modelo constitutivo desarrollado en el Capítulo 2, se obtienen expresiones para la densidad del exceso de carga efectiva en función de la altura de presión para los casos de drenaje e imbibición. Las estimaciones del modelo propuesto se compararon con los escasos datos de laboratorio de experimentos de drenaje e imbibición existentes.

### 4.1. Introducción

Como se mencionó en los Capítulos 1 y 3, el potencial de corriente se origina por el acoplamiento del flujo de agua y de la corriente eléctrica generada por el arrastre de cargas eléctricas presentes en el agua de los poros. Este acoplamiento electrocinético está fuertemente influenciado por las propiedades hidráulicas que controlan el flujo de agua subterránea (permeabilidad, saturación y altura de

#### **4. Histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva**

---

presión). Numerosos estudios hidrogeológicos han mostrado que las relaciones de saturación y de permeabilidad con la altura de presión difieren para los experimentos de drenaje e imbibición. Es por ello que el fenómeno de histéresis presente en esas propiedades debe evidenciarse también en el potencial de corriente, como ha sido observado recientemente en experimentos de laboratorio. Este fenómeno puede explicarse por la presencia de irregularidades en la geometría de los poros del medio que afectan al flujo de agua y, por consiguiente, a la densidad del exceso de carga que es efectivamente arrastrada por el flujo.

En las últimas dos décadas, varios trabajos realizados para estudiar procesos en la zona no saturada del suelo han demostrado la importancia del fenómeno de histéresis en la señal de SP registrada. Doussan et al. (2002) midieron señales de SP durante eventos de lluvia y observaron diferencias en las estimaciones del flujo de agua al considerar las fases de drenaje e imbibición. Por otra parte, Maineult et al. (2008) midieron variaciones en la señal de SP durante ensayos de bombeo realizados en un sitio de prueba ubicado cerca de un depósito de agua dulce. Mediante un análisis espectral en el dominio de Fourier, observaron que las señales de SP en superficie se atenuaban y cambiaban de fase en comparación con la presión registrada en los pozos de inyección y monitoreo. Maineult et al. (2008) sugirieron que el origen de esas observaciones podría ser el fenómeno de histéresis presente en el flujo de agua no saturado por encima de la capa freática, que fue sometida a ciclos de imbibición y drenaje. Revil et al. (2008) realizaron experimentos numéricos con pruebas de bombeo periódicas en un acuífero no confinado. En base a los resultados obtenidos de estos experimentos, Revil et al. (2008) concluyeron que un modelo de flujo que incluyera el fenómeno de histéresis podría explicar las variaciones de SP observadas por Maineult et al. (2008). Posteriormente, Jougnot et al. (2012) desarrollaron un modelo a partir de promediaciones de flujo para estimar la contribución del acoplamiento electrocinético a la señal de SP. El modelo fue comparado con los datos de eventos de lluvia de Doussan et al. (2002) obteniendo buenos ajustes para el primer evento de lluvia pero los siguientes presentaron discrepancias crecientes. Los autores consideraron que los efectos vinculados al fenómeno de histéresis debido a ciclos de drenaje-imbibición del suelo podrían explicar esa observación. Jougnot y Linde (2013) analizaron la influencia del efecto de los electrodos en mediciones de la señal de SP en una columna de arena durante ciclos de imbibición y drenaje. De estos experimentos, los autores observaron diferentes comportamientos de la señal de SP entre los diferentes procesos de cada ciclo. Más recientemente, Allègre et al. (2014) estudiaron la respuesta de SP a experimentos de drenaje e imbibición en

## **4.2. Descripción de los contenidos del artículo científico**

---

una columna de arena y observaron que la señal de SP presentaba un comportamiento diferente con respecto a la altura de presión para cada experimento evidenciando efectos de histéresis con respecto a esa variable. Finalmente, Zhang et al. (2017) presentaron una metodología para determinar una relación entre el coeficiente de acoplamiento del potencial de corriente y la saturación para el flujo no saturado durante los casos de drenaje e imbibición. Cabe señalar que todos los antecedentes mencionados reportan el fenómeno de histéresis en forma indirecta y que no existen modelos que incluyan este fenómeno en el estudio del potencial electrocinético.

Los modelos de tubos capilares han demostrado ser una herramienta muy útil para describir el flujo de agua en la escala de un volumen elemental representativo (REV) a partir de caracterizar a los medios porosos considerando diferentes formas y distribuciones de tamaño de poro (p. ej., Jerauld y Salter, 1990; Xu y Torres-Verdín, 2013; Wang et al., 2015). Estos modelos han proporcionado valiosa información en el estudio de distintos fenómenos, como por ejemplo, la disolución de minerales (p. ej., Guarracino et al., 2014), los efectos de histéresis en las firmas sísmicas (p. ej., Solazzi et al., 2019b) y el fenómeno de acoplamiento electrocinético en el potencial de corriente (p. ej., Jackson, 2008, 2010; Linde, 2009; Jougnot et al., 2012, 2015; Thanh et al., 2018; Guarracino y Jougnot, 2018).

En este Capítulo se deriva un modelo analítico para describir el fenómeno de histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva bajo condiciones de saturación parcial. Con este objetivo, se considera el modelo presentado en el Capítulo 2 en el que se incluyeron los efectos de histéresis en las propiedades del flujo de agua a partir de considerar irregularidades en la geometría de los capilares. De forma análoga, esas irregularidades permitirán incorporar el fenómeno de histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva. Cabe resaltar que este es el primer modelo analítico desarrollado a partir de conceptos físicos y geométricos que tiene en cuenta los efectos de histéresis en el fenómeno de acoplamiento electrocinético. Por ello, este modelo representa un avance significativo en el estudio de ese fenómeno y en el uso del método de SP para flujos no saturados.

## **4.2. Descripción de los contenidos del artículo científico**

El modelo desarrollado en este Capítulo forma parte del artículo “An effective excess charge model to describe hysteresis effects on streaming potential” en

## 4. Histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva

---

revisión en Journal of Hydrology y cuyos autores son Soldi, M., Guaracino, L. y Jougnot, D. A continuación, se presentan la derivación del modelo, el análisis paramétrico del mismo y la comparación con los escasos datos experimentales. Finalmente, se destacan las principales contribuciones del modelo propuesto.

### 4.2.1. Desarrollo del modelo

En la presente Sección se deriva un modelo analítico para describir el fenómeno de histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva. El modelo propuesto se basa en los mismos conceptos físicos utilizados para el estudio del acoplamiento electrocinético que se empleó para el desarrollo del modelo del Capítulo 3. El fenómeno de histéresis se introduce en el modelo mediante la inclusión de constrictividades en la geometría poral como se asumió en la derivación del modelo constitutivo del Capítulo 2. A escala microscópica, cada poro se conceptualiza entonces como un tubo circular de radio  $R^1$ , longitud  $l$  y tortuosidad  $\tau$  con constrictividades periódicas  $aR$ . Una representación esquemática de esta geometría se observa en la Figura 4.1. Luego, a escala macroscópica, se considera un REV cilíndrico de radio  $R_{REV}$ <sup>1</sup> y longitud  $L$  cuyo espacio poral se representa mediante un conjunto de tubos capilares como los descriptos previamente. Los radios de estos capilares varían entre un valor mínimo  $R_{mín}$  y un valor máximo  $R_{máx}$  obedeciendo a una distribución fractal de tamaño de poro (ecuación (3.2)).

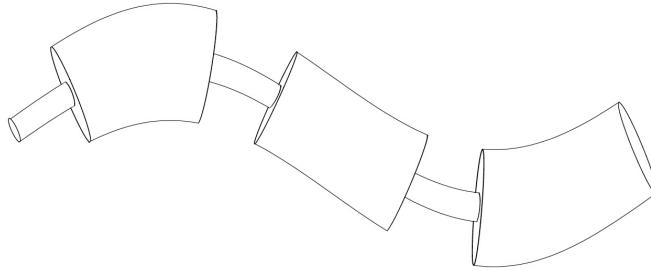
Para obtener expresiones de la densidad del exceso de carga efectiva en los casos de drenaje e imbibición, es necesario contar con expresiones de las propiedades hidráulicas puesto que son las que controlan el flujo de agua a escala macroscópica. Consecuentemente, debido al control que ejercen sobre el flujo, estas propiedades tendrán un importante rol en la descripción del exceso de carga que es arrastrado por el mismo.

La porosidad  $\phi$  del REV se calcula a partir de la definición de porosidad y de la geometría poral descripta previamente, obteniéndose una expresión similar a la ecuación (2.8) pero que incluye el factor de tortuosidad de los poros.

Para obtener las curvas de saturación efectiva y de permeabilidad relativa se consideran la definición de saturación efectiva y leyes de flujo no saturado. Además se asumen condiciones de saturación del REV para los casos de drenaje e imbibición como las adoptadas en el desarrollo del modelo del Capítulo 2. De

---

<sup>1</sup>Cabe recordar que en el Capítulo 2 se utilizó la notación  $r$  y  $R$  para hacer referencia al radio del poro y del REV respectivamente, mientras que en este Capítulo se emplea la misma notación que en el Capítulo 3,  $R$  y  $R_{REV}$ .



**Figura 4.1:** Representación esquemática de la geometría poral.

esta manera, se obtienen las curvas principales de saturación efectiva  $S_e$  y de permeabilidad relativa  $k_{rel}$  en función de la altura de presión  $h$  para ambos casos. Las expresiones de  $S_e$  obtenidas para este modelo son idénticas a las ecuaciones (2.15) y (2.16), mientras que las expresiones de  $k_{rel}$  resultantes son análogas a las ecuaciones (2.17) y (2.18). Cabe resaltar que si bien el modelo constitutivo del Capítulo 2 brinda expresiones para las curvas de conductividad relativa, estas son las mismas que para la permeabilidad relativa pues la diferencia entre estas propiedades se encuentra en la expresión del término saturado.

A continuación se describen las propiedades electrocinéticas a escala microscópica a partir de las cuales se obtendrán las expresiones para la densidad del exceso de carga efectiva a escala macroscópica. Como se asumió en el Capítulo 3, se considera a los tubos capilares saturados por un electrolito binario simétrico 1:1 y una doble capa eléctrica delgada. Bajo estas hipótesis y en forma análoga a la derivación del Capítulo 3, la densidad del exceso de carga efectiva en un poro constrictivo  $\hat{Q}_v^p(R)$  se calcula a partir de considerar las concentraciones de iones y cationes presentes en la capa difusa del poro. Asumiendo un estado estacionario en el que la carga eléctrica total en cada capilar se mantiene constante,  $\hat{Q}_v^p(R)$  se obtiene sumando las contribuciones de las densidades del exceso de carga efectiva de los segmentos con diferente radio a lo largo de todo el tubo capilar (Figura 4.1). La contribución de cada segmento del capilar se puede describir mediante la ecuación (3.1) que al integrarla resulta en la siguiente expresión para  $\hat{Q}_v^p(R)$ :

$$\hat{Q}_v^p(R) = \frac{8N_A e_0 C_w^0}{(R/l_D)^2} \left[ -\frac{2e_0 \zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0 \zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \frac{1}{f_v} = \hat{Q}_v^R \frac{1}{f_v}. \quad (4.1)$$

Puede observarse que la densidad del exceso de carga efectiva que corresponde al poro constrictivo  $\hat{Q}_v^p$  de radio  $R$  se relaciona en forma directa con la del poro de radio constante  $\hat{Q}_v^R$  pero modificado por el factor  $f_v = a^2 c + 1 - c$ . De hecho,  $\hat{Q}_v^p$

#### 4. Histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva

---

depende inversamente del factor  $f_v$  que es una función de los parámetros de la geometría poral,  $a$  y  $c$  (ecuación (2.3)). Como se mencionó en el Capítulo 2,  $f_v$  puede variar entre 0 y 1, obteniéndose que el inverso de este factor resulta mayor o igual a 1. Es interesante entonces observar que la presencia de constrictividades en la geometría poral produce un aumento significativo en las estimaciones de la densidad del exceso de carga efectiva con respecto a tubos capilares no constrictivos. Este hecho puede atribuirse a que la densidad del exceso de carga efectiva en los segmentos constrictivos del poro es mayor que en los de radio  $R$  puesto que el flujo de agua circula con una mayor velocidad localmente. Estos resultados evidencian que la presencia de constrictividades en la geometría poral juega un rol importante en las estimaciones de la densidad del exceso de carga efectiva.

Con el fin de derivar las propiedades electrocinéticas a escala macroscópica, se considera una promediación de flujo similar a la utilizada en el Capítulo 3. Para ello, se asumen condiciones de saturación del REV como las empleadas para calcular las propiedades hidráulicas del Capítulo 2. Luego, la densidad del exceso de carga efectiva  $\hat{Q}_v^{REV,d}$  en el REV para el caso de drenaje se calcula a partir de las contribuciones de los poros que permanecen saturados al aplicar una tensión para drenarlo. Dada la relación entre la altura de presión  $h$  y el radio del poro  $R_h$  (ecuación (2.14)), estos poros son aquellos cuyos radios se encuentran en el rango:  $R_{min} \leq R \leq R_h/a$ . Bajo esta consideración,  $\hat{Q}_v^{REV,d}$  se calcula a partir de promediar las contribuciones de la densidad del exceso de carga de cada poro  $\hat{Q}_v^p(R)$  transportada por el flujo de agua poral  $q_p(R)$ :

$$\hat{Q}_v^{REV,d} = \frac{1}{v_D \pi R_{REV}^2} \int_{R_{min}}^{\frac{R_h}{a}} \hat{Q}_v^p(R) q_p(R) (-dN(R)), \quad (4.2)$$

donde  $v_D = \frac{\rho g}{\eta} k_{rel} k^{sat} \frac{\Delta h}{L}$  es la velocidad de Darcy y  $-dN(R)$  es el número de poros cuyo tamaño se encuentra en el rango  $(R, R + dR)$ . Reemplazando las ecuaciones (2.4), (2.7) y (4.1) en (4.2) se obtiene una expresión para  $\hat{Q}_v^{REV,d}$ . Finalmente, la expresión resultante de esa promediación se combina con las expresiones de porosidad y saturación efectiva del modelo para encontrar la expresión buscada:

$$\hat{Q}_v^{REV,d}(C_w^0, S_e^d, k_{rel}^d) = N_A e_0 C_w^0 \left[ -\frac{2e_0 \zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0 \zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \frac{l_D^2}{\tau^2} \frac{f_k}{f_v^2} \frac{\phi}{k^{sat}} \frac{S_e^d}{k_{rel}^d}. \quad (4.3)$$

Es interesante observar que la presencia de las constrictividades en los poros se manifiesta en la densidad del exceso de carga efectiva en el REV mediante los factores  $f_k$  y  $f_v$ . Notar, además, que la expresión de la ecuación (4.3) es similar a la expresión obtenida para tubos tortuosos de radio constante en el Capítulo 3 (ecuación (3.8)).

Análogamente, la densidad del exceso de carga efectiva para el caso de imbibición  $\hat{Q}_v^{REV,w}$ , se deriva considerando que el REV está inicialmente seco y es saturado aplicando una tensión  $h$ . En este caso, los tubos capilares que están completamente saturados son aquellos cuyos radios están comprendidos entre  $R_{\min}$  y  $R_h$ . Utilizando la ecuación (4.2) y considerando las expresiones de las propiedades hidráulicas macroscópicas, la densidad del exceso de carga efectiva  $\hat{Q}_v^{REV,w}$  puede expresarse como:

$$\hat{Q}_v^{REV,w}(C_w^0, S_e^w, k_{rel}^w) = N_A e_0 C_w^0 \left[ -\frac{2e_0\zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0\zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \frac{l_D^2}{\tau^2} \frac{f_k}{f_v^2} \frac{\phi}{k^{sat}} \frac{S_e^w}{k_{rel}^w}. \quad (4.4)$$

Resulta interesante destacar que en el caso de tubos capilares no constrictivos,  $a = 1$  (o  $c = 0$ ), se obtiene  $f_v = f_k = 1$ , las ecuaciones (4.3) y (4.4) tienen la misma expresión analítica lo que implica que el fenómeno de histéresis no tiene lugar. Asimismo, esa expresión es idéntica a la ecuación (3.8) obtenida en el Capítulo 3 (Soldi et al., 2019) para la densidad del exceso de carga efectiva en tubos tortuosos de radio constante.

En forma análoga a lo realizado en el Capítulo 3, las ecuaciones (4.3) y (4.4) pueden expresarse como el producto entre la densidad del exceso de carga efectiva en condiciones de saturación total  $\hat{Q}_v^{REV,sat}$  y la correspondiente a saturación parcial  $\hat{Q}_v^{REV,rel,i}$  obteniéndose las siguientes expresiones:

$$\hat{Q}_v^{REV,sat}(C_w^0) = N_A e_0 C_w^0 \left[ -\frac{2e_0\zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0\zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \frac{l_D^2}{\tau^2} \frac{f_k}{f_v^2} \frac{\phi}{k^{sat}} \quad (4.5)$$

y

$$\hat{Q}_v^{REV,rel,i}(S_e^i, k_{rel}^i) = \frac{S_e^i}{k_{rel}^i} \quad (4.6)$$

siendo  $i = d, w$ , según corresponda el caso de drenaje o de imbibición. Resulta importante resaltar que el factor  $\hat{Q}_v^{REV,sat}$  que depende de las propiedades petrofísicas y electroquímicas del medio es el mismo para los experimentos de drenaje y de imbibición, y que la presencia de las constrictividades afecta a la densidad del exceso de carga efectiva saturada mediante el factor  $f_k/f_v^2$ . Sin embargo, el

#### 4. Histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva

---

factor relativo  $\hat{Q}_v^{REV,rel,i}$  depende únicamente de las propiedades hidráulicas del medio las cuales difieren en los casos de drenaje e imbibición. Este resultado implica que el fenómeno de histéresis está asociado a la densidad relativa del exceso de carga efectiva por lo que el factor relativo  $\hat{Q}_v^{REV,rel,i}$  es el que evidencia el comportamiento de este fenómeno. Sin embargo, es interesante destacar que si la permeabilidad se expresa en función de la saturación efectiva, la expresión que se obtiene  $\hat{Q}_v^{REV,rel,i}(S_e^i)$  será la misma para los casos de drenaje e imbibición evidenciando la ausencia del fenómeno de histéresis. Este resultado es similar al observado para las propiedades hidráulicas en el Capítulo 2 (ecuación (2.19)).

La densidad relativa del exceso de carga efectiva  $\hat{Q}_v^{REV,rel,i}$  puede expresarse explícitamente en función de la altura de presión  $h$  a partir de considerar las expresiones de saturación efectiva y permeabilidad relativa del Capítulo 2. Reemplazando los pares de ecuaciones (2.15) y (2.17), y (2.16) y (2.18) en (4.6) se obtienen las siguientes expresiones para la densidad relativa del exceso de carga efectiva en los casos de drenaje ( $\hat{Q}_v^{REV,rel,d}$ ) e imbibición ( $\hat{Q}_v^{REV,rel,w}$ )<sup>1</sup>:

$$\hat{Q}_v^{REV,rel,d}(h) = \begin{cases} 1 & \text{si } h \leq \frac{h_{mín}}{a} \\ \frac{(ha)^{D-2} - h_{máx}^{D-2}}{(ha)^{D-4} - h_{máx}^{D-4}} \cdot \frac{h_{mín}^{D-4} - h_{máx}^{D-4}}{h_{mín}^{D-2} - h_{máx}^{D-2}} & \text{si } \frac{h_{mín}}{a} < h < \frac{h_{máx}}{a} \\ \frac{h_{máx}^{2(D-2)}}{(D-4)} \frac{h_{mín}^{D-4} - h_{máx}^{D-4}}{h_{mín}^{D-2} - h_{máx}^{D-2}} & \text{si } h \geq \frac{h_{máx}}{a}, \end{cases} \quad (4.7)$$

$$\hat{Q}_v^{REV,rel,w}(h) = \begin{cases} 1 & \text{si } h \leq h_{mín} \\ \frac{h^{D-2} - h_{máx}^{D-2}}{h^{D-4} - h_{máx}^{D-4}} \cdot \frac{h_{mín}^{D-4} - h_{máx}^{D-4}}{h_{mín}^{D-2} - h_{máx}^{D-2}} & \text{si } h_{mín} < h < h_{máx} \\ \frac{h_{máx}^{2(D-2)}}{(D-4)} \frac{h_{mín}^{D-4} - h_{máx}^{D-4}}{h_{mín}^{D-2} - h_{máx}^{D-2}} & \text{si } h \geq h_{máx}. \end{cases} \quad (4.8)$$

Las ecuaciones (4.7) y (4.8) constituyen las curvas principales de la densidad relativa del exceso de carga efectiva cuyas expresiones son analíticas y cerradas, y dependen de parámetros independientes ( $a$ ,  $D$ ,  $h_{mín}$  y  $h_{máx}$ ) con significado físico

---

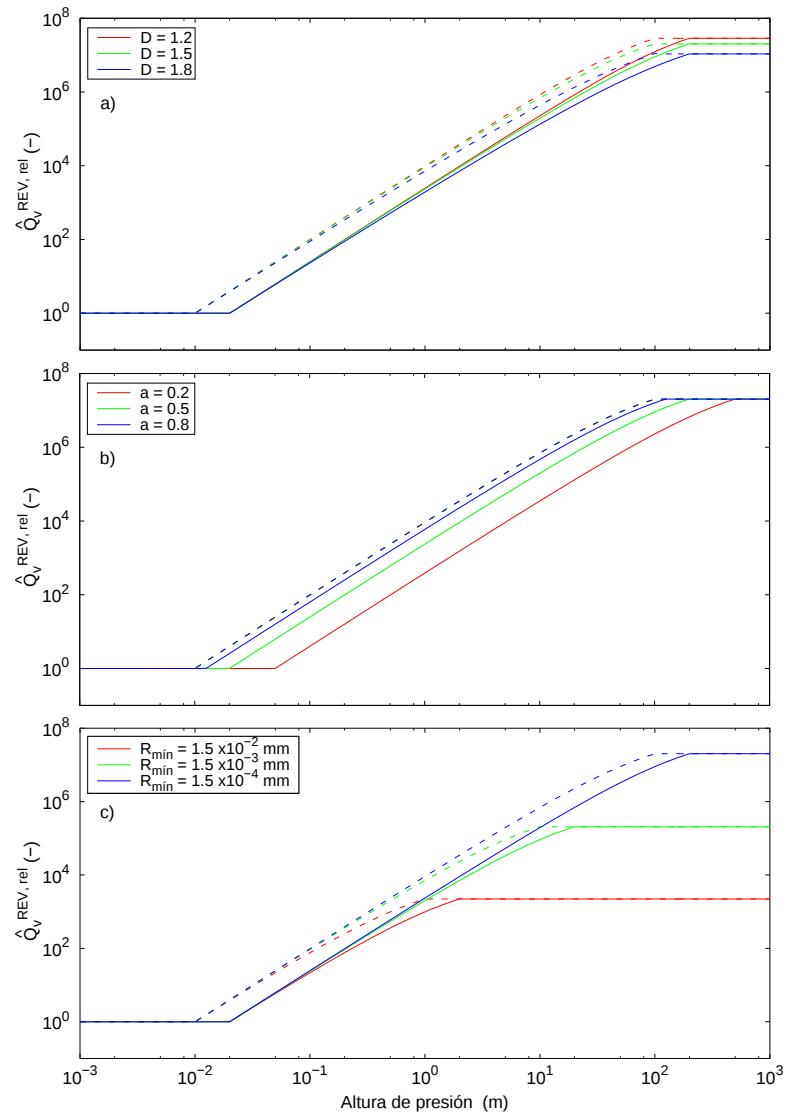
<sup>1</sup>La densidad relativa del exceso de carga efectiva para drenaje e imbibición de este modelo deben calcularse mediante las Ecs. (4.7) y (4.8) debido a que las Ecs. (25) y (26) en el artículo contienen una errata. Cabe aclarar que esa errata sólo afecta a la presentación de las expresiones de las ecuaciones en el texto y no al posterior análisis del modelo.

o geométrico.

#### 4.2.2. Análisis del modelo y comparación con datos

Con el objetivo de estudiar el rol de los parámetros del modelo en las estimaciones de la densidad relativa del exceso de carga efectiva  $\hat{Q}_v^{REV,rel,i}$ , se realiza un análisis de las ecuaciones (4.7) y (4.8). Para el análisis se consideran variaciones de la dimensión fractal  $D$ , del factor radial  $a$  que controla las constrictividades de los poros y del radio mínimo de poro  $R_{min}$  en el REV, debido a que estos parámetros son los que afectan más significativamente a la distribución del tamaño y la geometría poral. El efecto de la dimensión fractal  $D$  se muestra en la Figura 4.2(a) donde se observa que las mayores diferencias entre las estimaciones de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  para los distintos valores de  $D$  se obtienen para altos valores de altura de presión. De hecho, el valor máximo de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  aumenta cuando  $D$  disminuye, no obstante, esta variación permanece dentro de un orden de magnitud. La Figura 4.2(b) muestra el efecto del factor radial  $a$  que resulta significativo en la curva principal de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  en el caso de drenaje y para todo el rango de valores de altura de presión. Sin embargo, no se observan variaciones en la curva correspondiente al caso de imbibición (representado por las líneas punteadas en los gráficos). Esto se debe a que esta curva es independiente del parámetro  $a$ , y por lo tanto, las curvas correspondientes a diferentes valores de  $a$  se superponen entre sí en el gráfico. Cabe resaltar que la separación entre las curvas de drenaje e imbibición de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  aumenta conforme el parámetro  $a$  disminuye lo que implica que la constrictividad cierra progresivamente al poro. No obstante, cuando el valor de  $a$  tiende a 1, las dos curvas principales de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  reducen considerablemente su distancia dado que este caso límite representa a un tubo de radio constante y, en consecuencia, no se observa el fenómeno de histéresis. La Figura 4.2(c) muestra la influencia de  $R_{min}$  que, como puede observarse, genera las mayores diferencias entre las curvas de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  para valores altos de altura de presión. Asimismo, el valor máximo de las estimaciones de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  aumenta cuando  $R_{min}$  disminuye, alcanzando variaciones de hasta 3 órdenes de magnitud. De este análisis paramétrico se puede concluir que las variaciones de los parámetros  $a$  y  $R_{min}$  son las que producen las mayores variaciones en las estimaciones de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$ .

Como se ha mencionado en los Capítulos 1 y 3 existen dos variables para abordar el estudio del acoplamiento electrocinético. Si bien la utilización de la densidad del exceso de carga efectiva en el estudio del potencial electrocinético



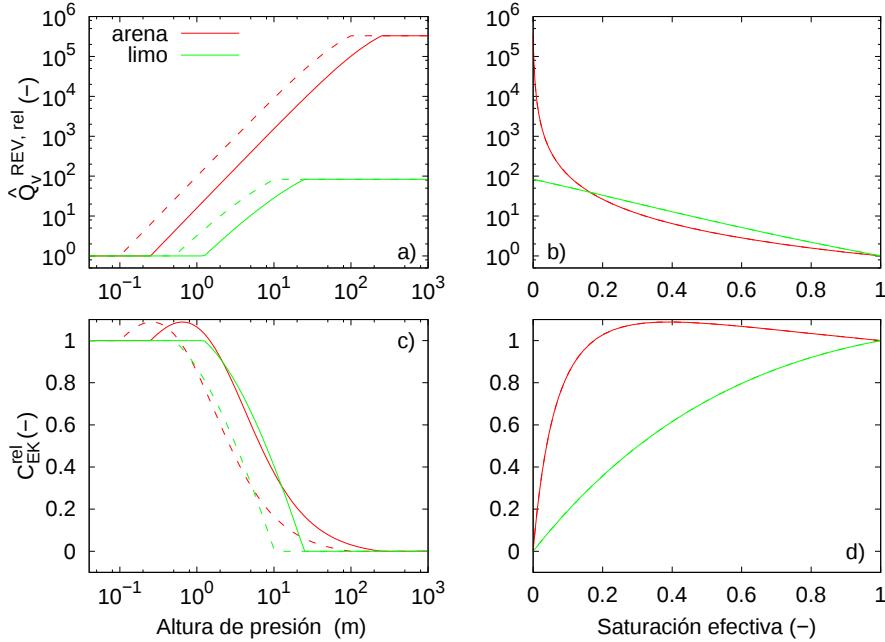
**Figura 4.2:** Análisis de los parámetros de las curvas principales de densidad relativa del exceso de carga efectiva  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  para drenaje (líneas continuas) e imbibición (líneas punteadas): (a) sensibilidad a la dimensión fractal  $D$ , (b) sensibilidad al factor radial  $a$ , y (c) sensibilidad al radio mínimo  $R_{min}$  (que corresponde a los valores de  $h_{máx}$ , según la ecuación (2.14)). En cada caso se consideraron valores fijos de los parámetros restantes.

ha aumentado progresivamente en las últimas décadas, el empleo del coeficiente de acoplamiento  $C_{EK}$  es el tratamiento clásico que se encuentra comúnmente en la literatura. Dada la relación que existe entre  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  y  $C_{EK}^{rel}$  (ecuación (1.41)) se realizaron estimaciones de los parámetros considerando dos texturas de suelo. Es interesante destacar que en virtud de la directa relación entre  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  y  $C_{EK}^{rel}$ , a partir del modelo propuesto se puede analizar cómo afecta el fenómeno de histéresis al coeficiente de acoplamiento relativo  $C_{EK}^{rel}$ . Para este análisis, se utilizaron las texturas de suelo consideradas en el Capítulo 2 (una arena y un limo) para estimar las curvas de saturación efectiva de drenaje e imbibición a partir de los datos experimentales de Pham et al. (2003). La Figura 4.3 muestra la densidad relativa del exceso de carga efectiva  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  y el coeficiente de acoplamiento relativo  $C_{EK}^{rel}$  en función de la altura de presión  $h$  y de la saturación efectiva del agua  $S_e$  para las dos texturas de suelo. Resulta interesante destacar que el fenómeno de histéresis se observa en ambos parámetros cuando estos se expresan en función de la altura de presión (Figuras 4.3(a) y 4.3(c)). Sin embargo, las curvas que resultan de describir a  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  y  $C_{EK}^{rel}$  en función de  $S_e$  no presentan histéresis como se muestra en las Figuras 4.3(b) y 4.3(d). Es importante recordar que un resultado análogo se derivó para las propiedades hidráulicas en el Capítulo 2, al expresar a la permeabilidad relativa  $k_{rel}$  en función de  $S_e$  se obtuvo una relación única entre esas variables lo que manifiesta la ausencia del fenómeno de histéresis. De estos resultados se puede concluir que la altura de presión  $h$  es la variable que rige el fenómeno de histéresis puesto que evidencia la historia del flujo en las distintas propiedades. Para un valor dado de altura de presión, las estimaciones de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  varían significativamente entre las dos texturas de suelo (siendo los valores más altos los vinculados a la arena) mientras que las diferencias en las estimaciones de  $C_{EK}^{rel}$  son menores entre las texturas. Además, puede observarse que los valores de  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  varían varios órdenes de magnitud (aproximadamente 2 y 6 órdenes para el limo y la arena, respectivamente), en tanto que los valores  $C_{EK}^{rel}$  permanecen dentro del rango entre 0 y 1.1 para ambas texturas. Cabe resaltar que el comportamiento de las curvas  $C_{EK}^{rel}$  con la saturación efectiva  $S_e$  (Figura 4.3(d)), es consistente con trabajos previos (p. ej., Bordes et al., 2015) y modelos teóricos que emplean modelos de tubos capilares para representar al medio poroso (p ej., Jackson, 2010; Jougnot et al., 2012).

En la literatura, no existen datos concretos del coeficiente de acoplamiento y altura de presión para experimentos de drenaje e imbibición. Sin embargo, Allègre et al. (2014) estudiaron la respuesta del potencial espontáneo (SP) a una sucesión

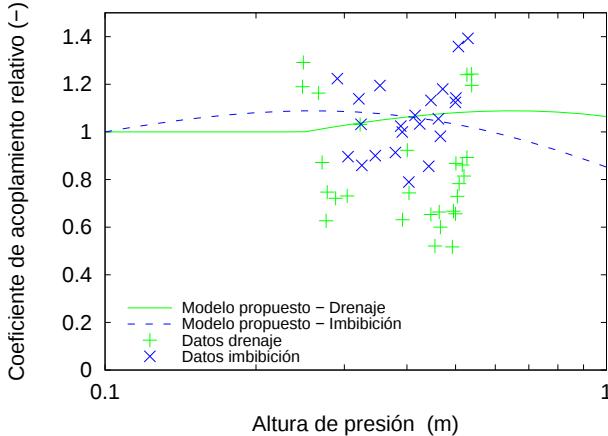
#### 4. Histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva

---



**Figura 4.3:** (a,b) Densidad relativa del exceso de carga efectiva y (c,d) coeficiente de acoplamiento relativo como funciones de la altura de presión y saturación efectiva para dos texturas del suelo: una arena y un limo. Las líneas continuas y discontinuas en las figuras 4.3(a) y 4.3(c) corresponden a los casos de drenaje e imbibición, respectivamente.

de ciclos de drenaje e imbibición en una columna de arena. Durante el experimento midieron los valores de altura de presión en dos puntos a diferente altura en la columna y las diferencias de SP entre ellos. Para la comparación del modelo propuesto con datos experimentales, se estimaron valores del coeficiente de acoplamiento relativo  $C_{EK}^{rel}$  a partir de los datos medidos por Allègre et al. (2014) en función del valor medio de altura de presión entre los dos puntos. La Figura 4.4 muestra el modelo de  $C_{EK}^{rel}(h)$  para la arena calculado previamente para el análisis de las texturas de suelo (Figura 4.3) y los datos de  $C_{EK}^{rel}$  obtenidos a partir de las mediciones realizadas por Allègre et al. (2014). Resulta importante destacar que a pesar de que los datos muestran una gran dispersión, es posible distinguir un comportamiento diferente para los casos de drenaje e imbibición. Sin embargo, en ninguno de los casos resulta factible establecer un claro patrón en la distribución de los datos. No obstante ello, el modelo propuesto predice valores del coeficiente de acoplamiento relativo mayores a 1 lo cual resulta consistente con los valores de los datos experimentales de  $C_{EK}^{rel}$  obtenidos. Cabe mencionar que estos son los únicos datos disponibles para realizar la comparación del modelo propuesto y que resultaría necesario contar con una mayor cantidad de datos experimentales para que la evaluación del modelo sea más exhaustiva.



**Figura 4.4:** Coeficiente de acoplamiento relativo en función de la altura de presión para datos experimentales de Allègre et al. (2014).

### 4.2.3. Principales aportes

En este Capítulo se desarrolló un modelo para describir el fenómeno de histéresis en las estimaciones de la densidad del exceso de carga efectiva en medios porosos bajo condiciones de saturación parcial. Para la derivación del modelo se consideró al espacio poral representado por un conjunto de tubos capilares tortuosos con constrictividades que se encuentran saturados por un electrolito binario simétrico. A partir de propiedades geométricas y una promediación de flujo se obtuvieron expresiones analíticas cerradas para estimar la densidad del exceso de carga efectiva en los experimentos de drenaje e imbibición. Si se consideran poros con radios constantes, la expresión del modelo propuesto resulta idéntica a la expresión desarrollada en el Capítulo 3 para tubos capilares tortuosos no constrictivos.

El fenómeno de histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva se observa explícitamente en el factor relativo cuando se expresa en función de la altura de presión. Este fenómeno se introduce en forma sencilla en el modelo a partir de la presencia de las constrictividades en la geometría poral debido a que estas controlan fuertemente las propiedades de flujo del medio. La relación entre estas propiedades y el factor relativo de densidad del exceso de carga efectiva es directa puesto que este factor resulta del cociente entre la saturación efectiva y la permeabilidad del medio.

Las expresiones de las curvas principales de la densidad relativa del exceso de carga efectiva en función de la altura de presión dependen de una cantidad redu-

#### **4. Histéresis en la densidad del exceso de carga efectiva**

---

cida de parámetros independientes con significado físico y geométrico. Mediante un análisis paramétrico se mostró que la influencia del factor radial (constrictividad) y del valor de radio mínimo son las más significativas en las estimaciones de la densidad relativa del exceso de carga efectiva.

Para el conocimiento de la autora de esta Tesis y sus directores, los datos de Allègre et al. (2014) son los únicos que reportan el fenómeno de histéresis, disponibles para comparar las curvas de coeficiente de acoplamiento relativo en función de los valores de altura de presión del modelo propuesto. A partir de una comparación cualitativa, los valores de coeficiente de acoplamiento relativo estimados a partir del modelo propuesto son consistentes con los valores de los datos experimentales obtenidos. Sin embargo, se destaca que es necesario contar con una mayor cantidad de datos de experimentos de drenaje-imbibición para evaluar de forma más consistente la capacidad de las estimaciones del modelo.

Finalmente, se destaca que el modelo desarrollado en este Capítulo es el primer y único modelo que incluye efectos de histéresis en el fenómeno del acoplamiento electrocinético. Este modelo analítico basado en leyes físicas constituye un avance significativo para poder utilizar el método de potencial espontáneo en estudios hidrogeofísicos en la zona no saturada.

### **4.3. Artículo en revisión**

La versión final de este artículo (Soldi et al., 2020) se puede leer mediante el siguiente enlace: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124949>.

# An effective excess charge model to describe hysteresis effects on streaming potential

Mariangeles Soldi<sup>a,\*</sup>, Luis Guerracino<sup>a</sup>, Damien Jougnot<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas, Universidad Nacional de La Plata,  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, La Plata, Argentina*

<sup>b</sup>*Sorbonne Université, CNRS, EPHE, UMR 7619 METIS, Paris, France*

---

## Abstract

Streaming potentials are produced by the coupling between the water flow and the electrical current generated by the drag of electrical charges within the pore water of the media. This electrokinetic coupling is strongly influenced by the hydraulic properties that control groundwater flow (permeability, saturation and pressure head). Under unsaturated conditions, hydrogeologic studies have widely established that the relationships of permeability and saturation with pressure head are different for drainage and imbibition experiments. The hysteresis phenomenon present on these properties produces a hysteretic behaviour on the streaming potential which has been recently observed in experimental data. Hysteresis can be explained by the presence of irregularities in the pore geometry of the media which affects the water flow and, therefore, the excess charge density that is effectively dragged by the flow. In this study, we present a physically-based analytical model to describe the hysteresis phenomenon in the estimates of the effective excess charge density. Under the assumptions of a porous media represented by a bundle of tortuous capillary tubes with throats and a fractal pore size distribution, hysteretic curves are obtained for the effective excess charge density as a function of pressure head using a flux averaging

---

\*Corresponding author  
Email address: [msoldi@fcaglp.unlp.edu.ar](mailto:msoldi@fcaglp.unlp.edu.ar) (Mariangeles Soldi)

technique. These analytical expressions are closed-form and depend on the medium petrophysical and chemical properties. The predictions of the proposed model are consistent with laboratory data from drainage-imbibition experiments. These results open up exciting possibilities for studies involving water movement and processes in the critical zone.

*Keywords:* Hydrogeophysics, Streaming Potential, Hysteresis, Vadose zone

---

## 1. Introduction

Understanding and monitoring water movement in the subsurface is important to characterize the processes occurring in the earth critical zone. Indeed, water plays crucial roles in supporting terrestrial life, shaping and interacting with that zone (Fan et al., 2019). Among the different electrical methods used to study groundwater, the self-potential (SP) method has proven to be the most appropriate for characterizing water flow since its sensitivity to water flux direction and velocity. This passive geophysical method relies on the measurement of electrical potential differences (i.e., the electrical field) using two or more non-polarizable electrodes (e.g., Petiau, 2000) and a high impedance voltmeter. It can be employed performing snapshots or monitoring of profiles, maps (e.g., Jardani et al., 2006), or vertically distributed in the ground (e.g., Doussan et al., 2002; Jougnot et al., 2015). The SP method was effectively used to monitor pumping and recovery tests (e.g., Rizzo et al., 2004; Straface et al., 2007), and also environmental studies such as CO<sub>2</sub> flooding (e.g., Büsing et al., 2017), contaminant fluxes (e.g., Linde and Revil, 2007) and root-water uptake (e.g., Voytek et al., 2019). The recorded SP signals are a superposition of different contributions related to electrokinetic, redox and diffusion phenomena. In this study, we focus on the electrokinetic (EK) contribution which is predominant in hydrological studies as it is generated from the water flow in porous media. The origin of the EK contribution to the SP signal lies in the presence

of an electrical double layer (EDL) in the pore water created by the electrical charges that are generally found at the mineral surface (Stern, 1924). The EDL contains an excess of charge that counterbalances the charge deficiency of the mineral surface. This excess of charge is distributed in two layers within the EDL (see Fig. 1). Close to the mineral surface is where most of the excess charge is distributed in a fixed layer with a very limited thickness called the Stern layer, and the rest of the remaining fraction is contained and flows in the diffuse layer (or Gouy-Chapman layer). The limit between these two layers can be approximated by the shear plane which is characterized by an electrical potential called  $\zeta$ -potential (e.g. Hunter, 1981).

Flow and transport in partially saturated soils are significantly influenced by the hysteresis phenomenon present in the hydraulic properties of the porous media (e.g., Topp, 1971; Mualem, 1977; Jury et al., 1991; Pham et al., 2005). Recent studies have shown the importance of the hysteretic phenomenon regarding the SP signal. Doussan et al. (2002) measured SP signals during rainfall events and observed differences in the water flux estimates when considering drainage and imbibition phases. Maineult et al. (2008) measured variations of the SP signal during periodic pumping tests performed at a test site located near a freshwater reservoir. Whereas they observed a correlation between the pumping and the SP signal, a phase-lag was found between the SP and pressure head measurements which they related to drainage-imbibition cycles. Revil et al. (2008) performed numerical experiments with harmonic pumping tests in an unconfined aquifer. They observed that the experiment accounting for a hysteretic flow model could explain the SP variations found by Maineult et al. (2008). Jougnot et al. (2012) developed two flux averaging approaches to estimate the EK contribution to the SP signal by considering that the pore distribution of the media can be derived from the water retention function or

from the relative permeability function. They tested both approaches against an unsaturated vertical hydraulic flux due to rainfall events from Doussan et al. (2002). While their model predicted well the first rainfall, the following events presented an increasing discrepancy. They considered that hysteretic effects due to drainage-imbibition cycles of the soil may explain that observation. Allègre et al. (2014) performed a study of the SP response to drainage and imbibition experiments in a sand column and observed that the SP signal presented a hysteretic behaviour with respect to pressure head. Later, Zhang et al. (2017) presented a methodology to determine a relationship between the streaming potential coupling coefficient and saturation for unsaturated flow during drainage and imbibition experiments.

In order to study SP phenomena, two approaches have been developed over the years to model the streaming current generation. On the one side, the Helmholtz-Smoluchowski coupling coefficient approach focuses on the evolution with varying water saturation of the coupling coefficient which relates an electrical potential and a hydraulic pressure head differences (Guichet et al., 2003; Jackson, 2010; Allègre et al., 2014). This approach neglects electrical surface conductivity on the mineral surface, nevertheless alternative formulas have been proposed by several researchers in order to account this effect (e.g., Morgan et al., 1989; Revil et al., 1999; Glover and Déry, 2010). On the other side, the second approach is more recent and focuses on the excess charge that is effectively dragged by the water flux in the pore space (e.g., Kormiltsev et al., 1998; Linde et al., 2007; Revil et al., 2007; Jougnot et al., 2012; Revil, 2017; Guerracino and Jougnot, 2018; Jougnot et al., 2020). In this approach, the streaming current and the streaming potential distribution can be expressed as the product between the effective excess charge density and the water flux velocity. While both approaches describe the same physics, the difference lies

in which parameter is used to describe the electrokinetic coupling between the streaming potential and the water flux. An interesting point of the second approach is that it allows the decomposition of the coupling coefficient in three components: the relative permeability, the electrical conductivity and the effective excess charge density. Whereas all of these components depend on the water saturation, the behaviour of each one is different. The behaviour of the first two components under unsaturated conditions has been studied for decades (e.g., Archie et al., 1942; Waxman et al., 1968; Mualem, 1986; Lenhard and Parker, 1987), nevertheless, how the effective excess charge density varies with saturation is a current theme of study that requires more development (e.g., Jougnot et al., 2012; Revil, 2017; Thanh et al., 2018; Soldi et al., 2019).

In this study, we consider the framework developed by Sill (1983) and focus on the effective excess charge approach proposed by Kormiltsev et al. (1998) and Revil et al. (2007) where the EK signal can be directly related to the water flux velocity:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) = \nabla \cdot (\hat{Q}_v \mathbf{u}) \quad (1)$$

being  $\sigma$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) the bulk electrical conductivity,  $\varphi$  (V) the electrical potential,  $\hat{Q}_v$  ( $\text{C m}^{-3}$ ) the excess charge effectively dragged by the water flux and  $\mathbf{u}$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) the water flux which follows Darcy's law (Darcy, 1856).

In order to describe the water flow at the representative elementary volume (REV) scale, capillary tube models have proven to be useful for characterizing the porous media by considering different shapes and pore size distributions (e.g., Jerauld and Salter, 1990; Xu and Torres-Verdín, 2013; Wang et al., 2015). Recently, these models have provided valuable insight in the study of, for example, mineral dissolution (e.g., Guerracino et al., 2014), saturation hysteretic effects on seismic signatures (e.g., Solazzi et al., 2019) and streaming potential phenomenon (e.g., Jackson, 2008, 2010; Linde, 2009; Jougnot et al., 2012, 2015;

(Thanh et al., 2018; Guerracino and Jougnot, 2018). In this study, we derive an analytical model to describe the hysteresis phenomenon in the effective excess charge density under partially saturated conditions. For this purpose, we consider the capillary tube model proposed by Soldi et al. (2017) that includes hysteresis effects in the water flow properties by considering irregularities in the structure of the tubes. The pore geometry of this model is represented by a bundle of capillary tubes with periodic reductions in the pore radius (constrictivities or "ink-bottle") and a fractal pore size distribution. Therefore, the excess charge effectively dragged by the water flow is first calculated for one single constrictive capillary tube (i.e. referred to as microscale) and is then upscaled to the bundle of capillary tubes (i.e. the REV scale) using a flux-averaging technique. Closed-form analytical expressions for the effective excess charge density are obtained as a function of pressure head. The periodic constrictivities of the pores allow to introduce the hysteresis phenomenon in the model's expressions in a simple form due to the strong control of those irregularities over the water flow. The proposed model is consistent with the previous model of Soldi et al. (2019) for non-constrictive capillary tubes, and with experimental laboratory data from drainage and imbibition cycles. Moreover, the relationship between the effective excess charge density and the coupling coefficient allowed us to estimate this last coefficient for different soil textures and also observed its hysteretic behaviour when expressed as a function of pressure head.

## 2. Hysteretic analytical model

In the present section, we derive an analytical closed form expression for the effective excess charge density. The proposed model is based on the macroscopic description of the effective excess charge density that is dragged by the water flow in the porous media and that can be obtained from the upscaling of pore

size flow and electrokinetic phenomena. First, we present the pore geometry, the pore size distribution law and the hysteretic hydraulic properties obtained at macroscopic scale from Soldi et al. (2017). Then, we derive the electrokinetic properties, for a single pore and for a REV of porous media, and we obtain effective excess charge density curves for drainage and imbibition as functions of pressure head.

At microscopic scale, we consider that the pore structure of the media is represented by tortuous capillary tubes with varying aperture. Each pore is conceptualized as a circular tube of radius  $R$  (m) and length  $l$  (m) with periodically pore throats  $aR$  (as illustrated in Fig. 1) where  $a$  is the radial factor that represents the ratio in which the radius is reduced ( $0 \leq a \leq 1$ , dimensionless). Then, under the assumption that the pore geometry has a wavelength  $\lambda$  and that the length of the tube contains an integer number  $N$  of wavelengths, the pore radius along the tube can be expressed as (Soldi et al., 2017):

$$r(x) = \begin{cases} aR & \text{if } x \in [0 + 2\pi n, \lambda c + 2\pi n) \\ R & \text{if } x \in [\lambda c + 2\pi n, \lambda + 2\pi n), \end{cases} \quad (2)$$

where  $c$  is the length factor ( $0 \leq c \leq 1$ , dimensionless) that represents the segment of  $\lambda$  with pore throat and  $n = 0, 1, \dots, N$ .

At macroscopic scale, we consider as a representative elementary volume (REV) a cylinder of radius  $R_{REV}$  (m) and length  $L$  (m). The porous space of the REV is represented by a bundle of capillary tubes whose radii vary between a minimum  $R_{min}$  (m) and a maximum  $R_{max}$  (m) pore radius value.

The number of pores whose radii are greater than or equal to  $R$  is assumed to follow a fractal law given by (Tyler and Wheatcraft, 1990; Yu et al., 2003;

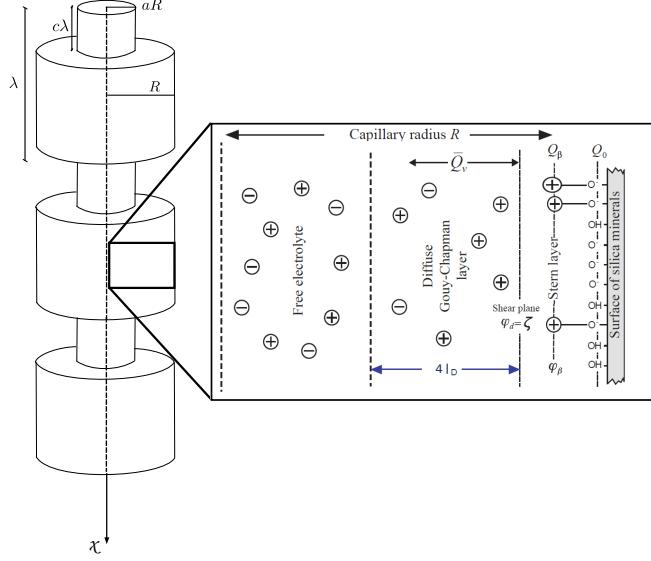


Figure 1: Schemes of the pore geometry of a single capillary tube with periodic pore throats (on the left) and of the electrical layers within the capillary (on the right).

Soldi et al., 2017, 2019):

$$N(R) = \left( \frac{R_{REV}}{R} \right)^D, \quad (3)$$

where  $D$  is the pore fractal dimension ( $1 < D < 2$ , dimensionless) and  $0 < R_{min} \leq R \leq R_{max} < R_{REV}$ .

Differentiating the cumulative pore size distribution given by Eq. (3) with respect to  $-R$ , we obtain the number of pores whose radii are within the infinitesimal range  $R$  and  $R + dR$ :

$$dN(R) = DR_{REV}^D R^{-D-1} dR. \quad (4)$$

### 2.1. Hydraulic properties

In this Section, we present the expressions of the REV's porosity, and the effective saturation and relative permeability curves as function of the pres-

sure head from Soldi et al. (2017). These curves are different for drainage and imbibition tests due to the presence of the pore throats.

The porosity  $\phi$  of the REV can be computed from its definition as the ratio of the pore volume to the total volume of the REV. For the proposed geometry, the expression of  $\phi$  yields:

$$\phi = \frac{f_v(a, c) D \tau}{R_{REV}^{(2-D)} (2 - D)} [R_{max}^{2-D} - R_{min}^{2-D}], \quad (5)$$

where  $\tau = l/L$  (dimensionless) is the hydraulic tortuosity of the pores and

$$f_v(a, c) = a^2 c + 1 - c. \quad (6)$$

This factor  $f_v$  varies between 0 and 1 (see Fig. 2a from Soldi et al., 2017) and quantifies the reduction in the pore volume due to the presence of the pore throats.

To obtain the main drying effective saturation curve, we consider that the REV is initially fully saturated and a pressure head  $h$  is applied in order to drain it. For a tube with constant radius, the pressure head  $h$  (m) can be related to the radius of the pore  $R_h$  by (Bear, 1998):

$$h = \frac{2T_s \cos(\beta)}{\rho g R_h}, \quad (7)$$

where  $T_s$  ( $\text{N m}^{-1}$ ) is the surface tension of the water,  $\beta$  the contact angle,  $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) the water density and  $g$  ( $\text{m s}^{-2}$ ) the gravity acceleration. For a drainage experiment, it is then reasonable to consider that the pores with radii between  $R_{min}$  and  $R_h/a$  will remain fully saturated since we assume that a pore is fully desaturated if its pore throat radius  $aR$  is greater than the radius  $R_h$  (Eq. (7)). Therefore, the main drying effective saturation curve  $S_e^d$  can be expressed as

(Soldi et al., 2017):

$$S_e^d(h) = \begin{cases} 1 & \text{if } h \leq \frac{h_{min}}{a} \\ \frac{(ha)^{D-2} - h_{max}^{D-2}}{h_{min}^{D-2} - h_{max}^{D-2}} & \text{if } \frac{h_{min}}{a} < h < \frac{h_{max}}{a}, \\ 0 & \text{if } h \geq \frac{h_{max}}{a} \end{cases} \quad (8)$$

where

$$h_{min} = \frac{2T_s \cos(\beta)}{\rho g R_{max}} \quad h_{max} = \frac{2T_s \cos(\beta)}{\rho g R_{min}}, \quad (9)$$

$h_{min}$  and  $h_{max}$  are the minimum and maximum pressure heads defined by  $R_{max}$  and  $R_{min}$ , respectively.

For an imbibition experiment, we consider that the REV is fully desaturated and it is flooded with a pressure head  $h$ . Then, the pores whose radii are between  $R_{min}$  and  $R_h$  will be fully saturated and the main wetting effective saturation curve  $S_e^w$  can be computed as (Soldi et al., 2017):

$$S_e^w(h) = \begin{cases} 1 & \text{if } h \leq h_{min} \\ \frac{h^{D-2} - h_{max}^{D-2}}{h_{min}^{D-2} - h_{max}^{D-2}} & \text{if } h_{min} < h < h_{max}. \\ 0 & \text{if } h \geq h_{max} \end{cases} \quad (10)$$

Recently, this saturation model has been effectively used to estimate the effect of hysteretic saturation fields on seismic signatures which are generally observed in laboratory during drainage and imbibition experiments (Solazzi et al., 2019).

Similarly, considering the same hypotheses and the Buckingham-Darcy law

for unsaturated water flow, Soldi et al. (2017) obtained the main drying relative permeability curve  $k_{rel}^d$  as a function of pressure head for a drainage experiment which is given by:

$$k_{rel}^d(h) = \begin{cases} 1 & \text{if } h \leq \frac{h_{min}}{a} \\ \frac{(ha)^{D-4} - h_{max}^{D-4}}{h_{min}^{D-4} - h_{max}^{D-4}} & \text{if } \frac{h_{min}}{a} < h < \frac{h_{max}}{a}, \\ 0 & \text{if } h \geq \frac{h_{max}}{a} \end{cases} \quad (11)$$

while for an imbibition experiment, the main wetting relative permeability curve  $k_{rel}^w$  can be expressed as:

$$k_{rel}^w(h) = \begin{cases} 1 & \text{if } h \leq h_{min} \\ \frac{h^{D-4} - h_{max}^{D-4}}{h_{min}^{D-4} - h_{max}^{D-4}} & \text{if } h_{min} < h < h_{max}. \\ 0 & \text{if } h \geq h_{max} \end{cases} \quad (12)$$

Note that Eqs. (8), (10), (11) and (12) can be used to compute the main drying and wetting curves of the hysteretic cycle observed in the effective saturation and relative permeability. Scanning curves can be scaled from these main curves using different approaches for any intermediate state (e.g., Parker and Lenhard, 1987; Beliaev and Hassanzadeh, 2001). It is important to remark that relative permeability can be expressed as a function of effective saturation which yields in a non-hysteretic function (see Eq. (28) from Soldi et al., 2017). This means that the relationship between these two variables  $k_{rel}(S_e)$  is unique for the drying and the wetting, and this result is consistent with observed experimental data (e.g. Topp and Miller, 1966; Van Genuchten, 1980; Mualem, 1986).

## 2.2. Electrokinetic properties

In this section we derive expressions to estimate the electrokinetic phenomenon which results from a coupling between hydraulic and electrokinetic properties at pore scale. We consider that the capillary tubes are saturated by a binary symmetric 1:1 electrolyte (e.g., NaCl). Under the hypothesis of a thin double layer (the thickness of the electrical double layer is small compared to the pore radius), the effective excess charge density carried by the water flow in a single tube of constant radius  $R$  is given by (Guarracino and Jougnot, 2018):

$$\hat{Q}_v^R = \frac{8N_A e_0 C_w^0}{(R/l_D)^2} \left[ -\frac{2e_0\zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0\zeta}{3k_B T} \right)^3 \right], \quad (13)$$

where  $N_A$  ( $\text{mol}^{-1}$ ) is Avogadro's number,  $e_0$  (C) the elementary charge,  $C_w^0$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) the ionic concentration far from the mineral's surface,  $\zeta$  (V) the zeta potential,  $k_B$  ( $\text{J K}^{-1}$ ) the Boltzmann constant,  $T$  (K) the temperature and  $l_D$  (m) the Debye length which is defined by:

$$l_D = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{2N_A C_w^0 e_0^2}}, \quad (14)$$

being  $\varepsilon$  ( $\text{F m}^{-1}$ ) the pore water dielectric permittivity. Note that Eq. (13) is considered valid when the pore radius is greater than  $5l_D$  (see Guarracino and Jougnot, 2018; Jougnot et al., 2019).

By assuming the conservation of the electrical charges in the pore volume, the effective excess charge density carried by the water flux in a capillary tube with pore throats  $\hat{Q}_v^p$  ( $\text{C m}^{-3}$ ) can be expressed as:

$$\hat{Q}_v^p(R) = \frac{1}{V_p} \int_0^l \hat{Q}_v^r \pi r^2(x) dx = \frac{N}{V_p} \left[ \int_0^{\lambda_c} \hat{Q}_v^{aR} \pi (aR)^2 dx + \int_{\lambda_c}^{\lambda} \hat{Q}_v^R \pi R^2 dx \right] = \hat{Q}_v^R \frac{1}{f_v}, \quad (15)$$

where  $V_p = \pi R^2 l f_v$  is the volume of a single pore. Note that  $\hat{Q}_v^p$  depends

inversely on the factor  $f_v$  which is a function of the pore geometry parameters,  $a$  and  $c$  (Eq. (6)). As mentioned in Section 2.1,  $f_v$  can vary between 0 and 1, and the inverse of this factor is then greater or equal to 1. Figure 2 shows the effect of the radial factor  $a$  on  $1/f_v$  for different constant values of the length factor  $c$  (0.1, 0.3 and 0.5). Despite of the fact that  $c$  can vary between 0 and 1, we considered values in the range of 0 to 0.5 for representing realistic pore geometries. It is interesting to observe that as the factor  $a$  decreases, the radius of the pore is reduced significantly producing a larger effect on the  $\hat{Q}_v^p$  values. Therefore, the pore throat plays a key role in the estimates of the effective excess charge density.

In order to derive the effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{REV}$  carried by the water flow in the REV, we consider conditions of saturation similar to those used to compute the hydraulic properties (Section 2.1). For a drainage test, we assume that a pressure head  $h$  is applied to drain a fully saturated REV. Then, only the pores that remain fully saturated ( $R_{min} \leq R \leq R_h/a$ ) contribute to the volumetric water flow, and hence to the effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{REV,d}$  ( $C m^{-3}$ ). Considering a flux averaging technique, the total  $\hat{Q}_v^{REV,d}$  can be computed by integrating the individual contribution of each pore as:

$$\hat{Q}_v^{REV,d} = \frac{1}{v_D \pi R_{REV}^2} \int_{R_{min}}^{\frac{R_h}{a}} \hat{Q}_v^p(R) q_p(R) dN(R), \quad (16)$$

where  $v_D = \frac{\rho g}{\eta} k_{rel} k \frac{\Delta h}{L}$  ( $m s^{-1}$ ) is the Darcy's velocity and  $q_p(R)$  ( $m^3 s^{-1}$ ) the volumetric flow rate of a pore with varying aperture given by (Soldi et al., 2017):

$$q_p(R) = \frac{\rho g}{\eta} \frac{\pi R^4}{8} f_k(a, c) \frac{\Delta h}{l}, \quad (17)$$

being

$$f_k(a, c) = \frac{a^4}{c + a^4(1 - c)} \quad (18)$$

the factor that quantifies the reduction in the volumetric water flow due to the pore throats. This factor is dimensionless and varies between 0 and 1.

Substituting Eqs. (4), (15) and (17) in (16) and combining the resulting expression with Eqs. (5) and (8) yields:

$$\hat{Q}_v^{REV,d} = N_A e_0 C_w^0 \left[ -\frac{2e_0\zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0\zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \frac{l_D^2}{\tau^2} \frac{f_k}{f_v^2} \frac{\phi}{k} \frac{S_e^d}{k_{rel}^d}. \quad (19)$$

Similarly, for an imbibition test, we consider that the REV is saturated with a pressure head  $h$ . The pores with radius smaller than  $R_h$  will be fully saturated and thus contribute to the water flow. Then, the effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{REV,w}$  can be expressed as:

$$\hat{Q}_v^{REV,w} = N_A e_0 C_w^0 \left[ -\frac{2e_0\zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0\zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \frac{l_D^2}{\tau^2} \frac{f_k}{f_v^2} \frac{\phi}{k} \frac{S_e^w}{k_{rel}^w}. \quad (20)$$

Note that in the case of non-constrictive tubes,  $a = 1$  (or  $c = 0$ ) which yields to  $f_v = f_k = 1$ , Eqs. (19) and (20) have the same analytical expression which is the equation obtained by Soldi et al. (2019) for the effective excess charge density in tortuous straight tubes.

Equations (19) and (20) can be expressed as:

$$\hat{Q}_v^{REV,i} = \hat{Q}_v^{REV,sat} \hat{Q}_v^{REV,rel,i} \quad (21)$$

where the effective excess charge density for saturated conditions  $\hat{Q}_v^{REV,sat}$  ( $C m^{-3}$ ) is given by:

$$\hat{Q}_v^{REV,sat} = N_A e_0 C_w^0 \left[ -\frac{2e_0\zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0\zeta}{3k_B T} \right)^3 \right] \frac{l_D^2}{\tau^2} \frac{f_k}{f_v^2} \frac{\phi}{k} \quad (22)$$

and the relative effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  (dimensionless) by:

$$\hat{Q}_v^{REV,rel,i} = \frac{S_e^i}{k_{rel}^i} \quad (23)$$

being  $i = d, w$ . Note that the  $\hat{Q}_v^{REV,sat}$  factor is the same for both drainage and imbibition experiments and depends on petrophysical and electro-chemical properties. However, the  $\hat{Q}_v^{REV,rel,i}$  factor only depends on the hydraulic properties of the media which differ between drainage and imbibition tests. Then, the hysteresis phenomenon in the effective excess charge density is associated with the relative factor.

By inspection of Eq. (23), it can be noticed that when  $S_e$  approaches zero, both terms of the quotient tend to zero for drainage (when  $h \rightarrow h_{max}/a$ ) and imbibition (when  $h \rightarrow h_{min}$ ). From Eqs. (8), (11), (10) and (12), we obtain the same asymptotic value for drainage and imbibition:

$$\lim_{S_e \rightarrow 0} \hat{Q}_v^{REV,rel,i} = \lim_{h \rightarrow \frac{h_{max}}{a}} \frac{S_e^d(h)}{k_{rel}^d(h)} = \lim_{h \rightarrow h_{max}} \frac{S_e^w(h)}{k_{rel}^w(h)} = \frac{h_{min}^{D-4} - h_{max}^{D-4}}{h_{min}^{D-2} - h_{max}^{D-2}}. \quad (24)$$

This limit case represents the excess charge of the pores with smallest radius dragged by the residual water saturation.

The main drying relative effective excess charge density curve  $\hat{Q}_v^{REV,rel,d}$  as a function of the pressure head  $h$  can be obtained by substituting Eqs. (8) and (11) into Eq. (23):

$$\hat{Q}_v^{REV,rel,d}(h) = \begin{cases} 1 & \text{if } h \leq \frac{h_{min}}{a} \\ \frac{(ha)^{D-2} - h_{max}^{D-2}}{(ha)^{D-4} - h_{max}^{D-4}} \cdot \frac{h_{min}^{D-4} - h_{max}^{D-4}}{h_{min}^{D-2} - h_{max}^{D-2}} & \text{if } \frac{h_{min}}{a} < h < \frac{h_{max}}{a} \\ \frac{h_{min}^{D-4} - h_{max}^{D-4}}{h_{min}^{D-2} - h_{max}^{D-2}} & \text{if } h \geq \frac{h_{max}}{a} \end{cases} \quad (25)$$

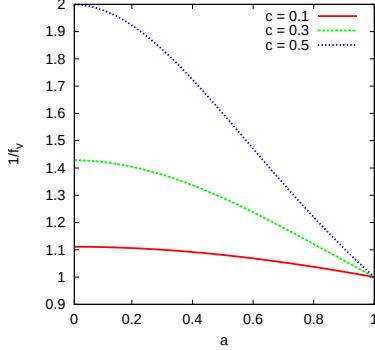


Figure 2: Dimensionless factor  $1/f_v$  as a function of the radial factor  $a$  for different constant values of parameter  $c$ .

Similarly, the main wetting relative effective excess charge density curve  $\hat{Q}_v^{REV,rel,w}$  is obtained by replacing Eqs. (10) and (12) into Eq. (23):

$$\hat{Q}_v^{REV,rel,w}(h) = \begin{cases} 1 & \text{if } h \leq h_{min} \\ \frac{h^{D-2}-h_{max}^{D-2}}{h^{D-4}-h_{max}^{D-4}} \cdot \frac{h_{min}^{D-4}-h_{max}^{D-4}}{h_{min}^{D-2}-h_{max}^{D-2}} & \text{if } h_{min} < h < h_{max}. \\ \frac{h_{min}^{D-4}-h_{max}^{D-4}}{h_{min}^{D-2}-h_{max}^{D-2}} & \text{if } h \geq h_{max} \end{cases} \quad (26)$$

Note that the relative effective excess charge density expressions for both drying and wetting have analytical closed form expressions which depend on independent parameters ( $a$ ,  $D$ ,  $h_{min}$  and  $h_{max}$ ) with geometrical and physical meaning.

### 3. Sensitivity analysis of the model

In order to study the role of the model parameters in the estimates of the relative effective excess charge density, we perform a parametric analysis of Eqs. (25) and (26). We test the influence of the fractal dimension  $D$ , the radial factor  $a$  that controls the pore throats and the minimum pore size  $R_{min}$  as these parameters produces the greatest impact in the size distribution and geometry

of the porous media. The following reference values of these parameters are considered:  $D = 1.5$ ,  $a = 0.5$  and  $R_{min} = 1.5 \times 10^{-4}$ mm.

Figure 3 summarizes this analysis and shows the curves of the hydraulic properties  $S_e$  and  $k_{rel}$  (Eqs. (8), (10), (11) and (12)) besides the relative effective excess charge density curves (Eqs. (25) and (26)). Figures 3a-c show the effect of the fractal dimension for fixed values of the other parameters. It can be observed that parameter  $D$  produces significant differences between the hysteretic loops of the effective saturation curves, while it slightly affects the loops of the relative permeability. For high pressure head values, no significant variations are shown among the  $S_e$  and  $k_{rel}$  curves, nevertheless, the asymptotic values of the relative effective excess charge density vary with the different values of parameter  $D$  (see Fig. 3c). In fact, note that the maximum value of  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  increases when  $D$  decreases, however, this variation remains within one order of magnitude. Figures 3d-f show the effect of the radial factor  $a$ . The influence of this parameter is significant in the main drying curves of effective saturation and relative permeability for the entire range of pressure head values. However, no variations are observed in the main wetting curves of the hydraulic properties since they are independent of  $a$ , and hence these curves are overlapping each other for the different values of  $a$ . As a result, this parameter strongly affects only the main drying  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  curve for all the pressure head values. Indeed, the hysteresis cycle for  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  increases for low values of  $a$  since the increasing distance between the curves of the drainage and imbibition experiments (see Fig. 3f). As  $a$  tends toward 1, the two main  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  curves tend to reduce their distance, as it can be expected since this limit case represents a tube of constant radius and thus no hysteretic phenomenon will be observed. Figures 3g-i show the effect of  $R_{min}$ , this parameter is inversely proportional to  $h_{max}$  (Eq. (7)). The effect of  $R_{min}$  is significant in the  $S_e$  hys-

teretic loops for increasing values of pressure head, while it is not significant in the  $k_{rel}$  curves. Hence, the  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  curves show the strongest differences for high values of pressure head. It can also be observed that the maximum value of  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  increases when  $R_{min}$  decreases (see Fig. 3i) since, at residual water saturation, the pores with smaller radius are the ones that remain with water and a significant amount of excess charge is dragged. In addition, note that this parameter can change  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  in 3 orders of magnitude while the distance between the main drying and wetting curves of the loops remains approximately constant.

Finally, from this parametric analysis, we can conclude that parameters  $a$  and  $R_{min}$  produce the most significant changes in the estimates of  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$ . Furthermore, while the estimates of the main drying  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  curve are highly sensitive to parameter  $a$  which produces strong differences between this curve and the wetting  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  curve, parameter  $R_{min}$  can modify  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  values over several orders of magnitude.

#### 4. Relative coupling coefficient

The effective excess charge is an efficient parameter to study the electrokinetic coupling under partially saturated conditions. This parameter is the basis of an approach that has been increasingly employed in the last decades, nevertheless, the Helmholtz-Smoluchowski approach is the most used in the literature which is based on the coupling coefficient  $C_{EK}$ . This coefficient relates an electrical potential difference and a hydraulic pressure head difference generated by the water flow. The relationship between the relative coupling coefficient  $C_{EK}^{rel}$  and the relative effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  can be obtained from Eq. (1) (e.g. Linde et al., 2007; Revil et al., 2007):

$$C_{EK}^{rel,i} = \frac{\hat{Q}_v^{REV,rel,i} k_{rel}^i}{\sigma^{rel}}, \quad (27)$$

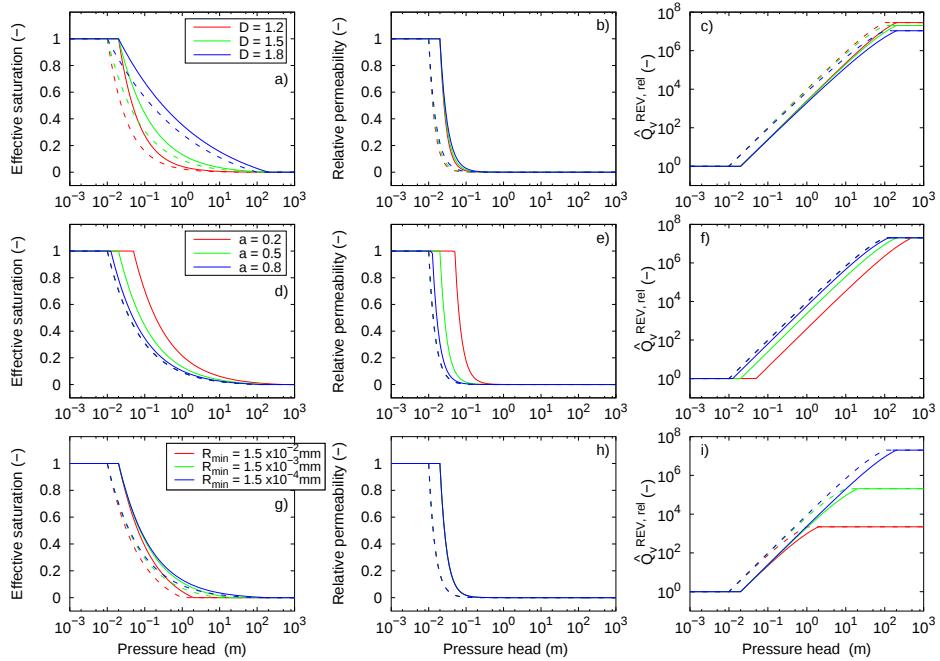


Figure 3: Parametric analysis of the relative effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  for drainage (solid lines) and imbibition (dashed lines): c) sensitivity to the fractal dimension  $D$ , f) sensitivity to the radial factor  $a$ , and i) sensitivity to the minimum radius  $R_{min}$  (which corresponds to values of  $h_{max}$ , see Eq. (7)). Note that fixed values of the remaining parameters were considered in each case. The corresponding curves of effective saturation (Fig.3(a), 3(d) and 3(g)) and relative permeability (Fig.3(b), 3(e) and 3(h)) are also shown.

where Eqs. (11) and (19) are used to calculate this parameter for the drainage case, and Eqs. (12) and (20) for the imbibition case, whereas the relative electrical conductivity is estimated using Archie's second law (Archie et al., 1942),  $\sigma^{rel} = S_w^n$  being  $n$  the water saturation exponent. We considered two different soil textures to study the estimates and behaviour of the coupling parameter within the framework of the approach based on the effective excess charge and the Helmholtz-Smoluchowski approach. The soil textures are a sand and a silt which were used by Soldi et al. (2017) to estimate the hysteretic saturation from the experimental data from Pham et al. (2003). Table 1 lists the parameters used to estimate the hydraulic and electrical properties of the two textures. The hydraulic parameters were taken from Soldi et al. (2017) for both textures, while the electrical parameter was taken from Lesmes and Friedman (2005) and Doussan and Ruy (2009) for the sand and silt respectively.

Fig. 4 shows the relative effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  and the relative coupling coefficient  $C_{EK}^{rel}$  as functions of both the pressure head  $h$  and effective water saturation  $S_e$  for the two different soil textures. It is interesting to note that the hysteretic effect on both  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  and  $C_{EK}^{rel}$  can be observed when these parameters vary with pressure head values (see Figs. 4a and 4c). However, when they are represented as a function of  $S_e$ , the resulting curve is non-hysteretic as shown in Figs. 4b and 4d. For a fixed value of pressure head, the estimates of  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  vary significantly between the two soil textures (being the greater values for the sand) while the differences in the estimates of  $C_{EK}^{rel}$  are smaller between the two textures. It can also be observed that whereas the  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  values vary over several orders of magnitude (about 2 and 6 orders for the silt and the sand, respectively), the  $C_{EK}^{rel}$  values remain within the range 0~1.1 for the two soil textures. For all the effective saturation range, the  $C_{EK}^{rel}$  curve for the silt remains below the corresponding curve for the

sand. Nevertheless, the estimates of  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  for the silt are smaller than the estimates for the sand only for low saturation values.

In a recent study, Zhang et al. (2017) proposed a model to determine the saturation dependence of the relative coupling coefficient and observed from that relationship that  $C_{EK}^{rel}$  exhibits hysteresis. Such behaviour can not be explained by the model developed in this study as the resulting  $C_{EK}^{rel}$ - $S_e$  curve is non-hysteretic. The hysteresis observed by Zhang et al. (2017) could be attributed to the numerical approximations used to calculate water saturation. From a theoretical point of view, no hysteresis phenomenon is present in  $C_{EK}^{rel}$  when expressed as a function of effective saturation. Note that the behaviour of the proposed  $C_{EK}^{rel}$ - $S_e$  curves, shown in Fig. 4d, is consistent with previous works considering the coupling coefficient (e.g., Bordes et al., 2015) and theoretical models assuming the porous media as bundles of capillary tubes (see Figs. 6c and 6d from Jougnot et al., 2012). The model of Jackson (2010) predicted a decrease in the estimates of  $C_{EK}^{rel}$  when decreasing  $S_e$ . In addition, the model derived by Jougnot et al. (2012) also predicted that the  $C_{EK}^{rel}$  values decrease when  $S_e$  decreases. Moreover, they observed strong differences on the  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  and  $C_{EK}^{rel}$  estimates as functions of  $S_e$  for different soil textures (see their Fig. 6). They also showed that  $C_{EK}^{rel}$  can reach values greater than 1 for low effective saturation values when considering a sand texture, but that it remains smaller than 1 for a silt. As shown in Fig. 4d, this behaviour of  $C_{EK}^{rel}$  for those two textures is also predicted by the proposed model.

## 5. Comparison with experimental data

Data sets of coupling coefficient-pressure head for drainage and imbibition experiments are lacking thus far in the literature. Allègre et al. (2014) studied the self-potential (SP) response to a periodic succession of drainage and imbi-

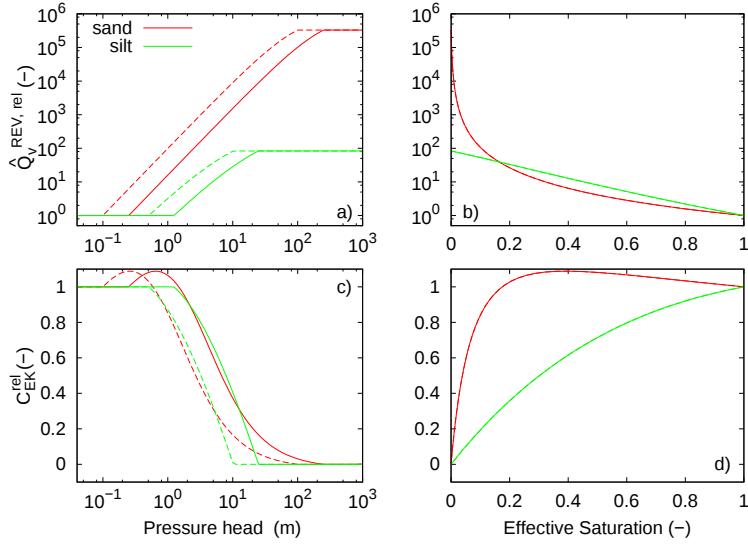


Figure 4: (a,b) Relative effective excess charge density and (c,d) relative coupling coefficient as functions of pressure head and effective saturation for two soil textures: a sand and a silt. The solid and dashed lines in Figs.4(a) and 4(c) correspond to the drainage and imbibition cases, respectively.

Table 1: Values of the parameters used to estimate the relative effective excess charge density and the relative coupling coefficient for a sand and a silt.

Soil type	Proposed model parameters*				Electrical parameter <sup>+</sup> $n$ (-)
	$D$ (-)	$a$ (-)	$h_{min}$ (m)	$h_{max}$ (m)	
Sand	1.02	0.40	0.112	100.00	1.30
Silt	1.76	0.41	0.510	10.20	5.96

\*Values taken from Soldi et al. (2017).

<sup>+</sup>The sand value was taken from Lesmes and Friedman (2005), while the silt value from Doussan and Ruy (2009).

bition cycles in a column filled with clean Fontainbleau sand. They measured values of pressure head  $h$  at two different points ( $h_1$  and  $h_2$ ) of the column and the SP differences  $\Delta V$  between them. In order to test the proposed model, we estimated relative coupling coefficient values  $C_{EK}^{rel}$  from the recorded data (see Fig. 4 from Allègre et al., 2014) as a function of the mean pressure head value between the two points as follows:

$$C_{EK}^{rel} \left( h_1 + \frac{\Delta h}{2} \right) = \frac{1}{C_{EK}^{sat}} \frac{\Delta V}{\Delta h}, \quad (28)$$

where  $\Delta h = h_2 - h_1$  corresponds to the pressure head differences between the points. For  $C_{EK}^{sat}$ , we considered the value measured by Allègre et al. (2014) for the sand column under total saturation conditions.

Figure 5 shows the  $C_{EK}^{rel}$  data obtained from Allègre et al. (2014) using Eq. (28) and the relative coupling coefficient model for the sand estimated previously in Section 4. The data show high scattering, nevertheless, it can be observed that the behaviour shown by the  $C_{EK}^{rel}$  data values is different for the drainage and for the imbibition experiments. Even so, it is not possible to establish a clear pattern of the data in either of the cases. Note also that the  $C_{EK}^{rel}$  values of the experimental data reach values greater than 1 as predicted by the proposed model.

## 6. Discussion and conclusion

A physically based theoretical model to describe hysteresis phenomenon in the estimates of the effective excess charge density for partially saturated conditions has been presented. The proposed model is based on the assumption that the porous media can be represented by a bundle of tortuous capillary tubes with periodic pore throats. The derivation of the model involved upscaling procedures at pore and REV scales of the hydraulic and electrokinetic

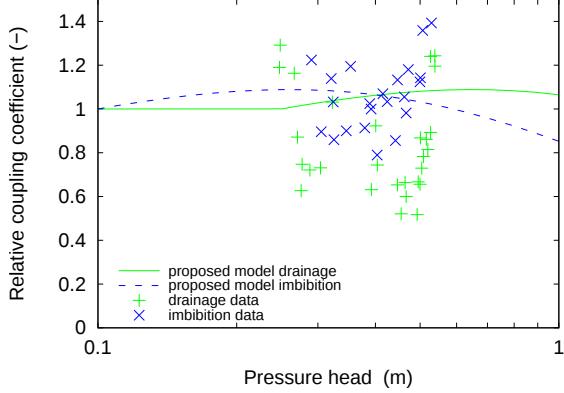


Figure 5: Relative coupling coefficient as a function of pressure head for experimental data from a sand sample from Allègre et al. (2014).

properties of the porous media. Considering a fractal distribution of pore sizes and a binary symmetric 1:1 electrolyte, analytical closed-form expressions have been obtained for the effective excess charge density  $\hat{Q}_v^{REV}$  for the drainage and imbibition experiments.

The hysteretic behaviour of the effective excess charge density is explicitly observed in the relative factor  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  when expressed as a function of pressure head since it depends on the flow history of the media. This phenomenon is easily introduced in the model by the presence of the pore throats as it strongly controls the flow properties of the media. The radial factor  $a$  plays a key role to represent the hysteresis in the proposed model as it controls the size of the pore throats. In addition, if  $a = 1$  (pores with constant radii), the expression of the proposed model becomes the expression proposed by Soldi et al. (2019) for non-constrictive tortuous capillaries.

The saturated effective excess charge density factor  $\hat{Q}_v^{REV,sat}$  depends on the petrophysical properties of the media and the chemical parameters of the pore water while also being affected by the presence of the pore throats through the factor  $f_k/f_v^2$ . This factor depends on the radial  $a$  and length  $c$  factors of the pore throat. In the limit case of a non-constrictive tube ( $a = 1$ ), the expression of

the  $\hat{Q}_v^{REV,sat}$  factor is the equation obtained by Soldi et al. (2019) for saturated conditions.

The influence of the model parameters ( $D$ ,  $a$  and  $R_{min}$ ) on the estimates of the relative effective excess charge density has been tested by a sensitivity analysis. The results show that variations of the fractal dimension  $D$  slightly affect the  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  estimates. Nevertheless, the effects of the radial factor  $a$  and the minimum pore radius  $R_{min}$  produce the most significant variations in the  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  values. The factor  $a$  controls the shape of the hysteretic loop (the distance between the drainage and imbibition curves), and in the limit case of  $a = 1$ , the hysteresis disappears from the  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  curves as it will be expected. Nonetheless, the variations of  $R_{min}$  can affect the  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$  estimates over several orders of magnitude.

The comparison of the relative effective excess charge density and the relative coupling coefficient estimates for two different soil textures shows that both parameters exhibit the hysteresis phenomenon when expressed as functions of the pressure head. However, a non-hysteretic behaviour is observed when they are described as functions of the effective saturation. The comparison of the two soil textures also shows significant differences in the estimates of  $\hat{Q}_v^{REV,rel}$ . In fact, it could be observed that its value varies over 6 orders of magnitude for the sand while over 2 orders for the silt. Nevertheless, the  $C_{EK}^{rel}$  values vary in a small range (0~1.1 approximately) for both textures.

To the best of our knowledge, the data shown in Figure 5 are the only hysteretic data available to validate coupling coefficient curves as function of pressure head values. From a qualitative comparison, the  $C_{EK}^{rel}$  values estimated from the proposed model are consistent with the experimental data values. Even though, further drainage-imbibition tests are needed, the proposed model provides a simple and physically meaningful way to include hysteresis effects on

the electrokinetic potential.

Based on the framework of the effective excess charge, the present study represents a step forward to understand the electrokinetic coupling under partially saturated conditions since the model includes hysteresis phenomenon in SP signals. As far as reported in literature, this is the first analytical model that accounts this phenomenon in the streaming potential. Therefore, this simple model can be a valuable starting point to the use of the SP method in hydrogeophysics studies to non-intrusively monitor unsaturated groundwater fluxes (e.g. Doussan et al., 2002; Suski et al., 2006; Jougnot et al., 2015; Voytek et al., 2019) and help to improve the understanding of processes occurring in the vadose zone, such as contaminant plumes (e.g. Naudet et al., 2003; Minsley et al., 2007), hydro-fracturing (e.g. Darnet et al., 2006) or related to reservoir engineering (Saunders et al., 2006).

### Acknowledgments

This research is partially supported by Universidad Nacional de La Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Argentina), Sorbonne Université and Centre National de la Recherche Scientifique (France).

### References

- Allègre V, Maineult A, Lehmann F, Lopes F, Zamora M. Self-potential response to drainage–imbibition cycles. *Geophysical Journal International* 2014;197(3):1410–24.
- Archie GE, et al. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions of the AIME* 1942;146(01):54–62.
- Bear J. Dynamics of fluids in porous media. Dover Publications, Inc., Mineola, N.Y., 1998.

- Beliaev AY, Hassanzadeh S. A theoretical model of hysteresis and dynamic effects in the capillary relation for two-phase flow in porous media. *Transport in Porous media* 2001;43(3):487–510.
- Bordes C, Sénéchal P, Barrière J, Brito D, Normandin E, Jougnot D. Impact of water saturation on seismoelectric transfer functions: a laboratory study of coseismic phenomenon. *Geophysical Journal International* 2015;200(3):1317–35.
- Büsing H, Vogt C, Ebigbo A, Klitzsch N. Numerical study on co<sub>2</sub> leakage detection using electrical streaming potential data. *Water Resources Research* 2017;53(1):455–69.
- Darcy H. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution deau. Les fontaines publiques de la ville de Dijon, Eds Victor Dalmont, Paris 1856;1856.
- Darnet M, Marquis G, Sailhac P. Hydraulic stimulation of geothermal reservoirs: fluid flow, electric potential and microseismicity relationships. *Geophysical Journal International* 2006;166(1):438–44.
- Doussan C, Jouniaux L, Thony JL. Variations of self-potential and unsaturated water flow with time in sandy loam and clay loam soils. *Journal of Hydrology* 2002;267(3):173–85.
- Doussan C, Ruy S. Prediction of unsaturated soil hydraulic conductivity with electrical conductivity. *Water Resources Research* 2009;45(10):W10408, doi:10.1029/2008WR007309.
- Fan Y, Grant G, Anderson SP. Water within, moving through, and shaping the earth's surface: Introducing a special is-

sue on water in the critical zone. *Hydrological Processes* 2019;:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/hyp.13638.

Glover PW, Déry N. Streaming potential coupling coefficient of quartz glass bead packs: Dependence on grain diameter, pore size, and pore throat radiusstreaming potential and grain diameter. *Geophysics* 2010;75(6):F225–41.

Guarracino L, Jougnot D. A physically based analytical model to describe effective excess charge for streaming potential generation in water saturated porous media. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2018;123(1):52–65.

Guarracino L, Rötting T, Carrera J. A fractal model to describe the evolution of multiphase flow properties during mineral dissolution. *Advances in water resources* 2014;67:78–86.

Guichet X, Jouniaux L, Pozzi JP. Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2003;108(B3).

Hunter R. *Zeta potential in colloid science: Principles and applications*. New York, USA 1981;

Jackson MD. Characterization of multiphase electrokinetic coupling using a bundle of capillary tubes model. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2008;113(B04201):doi:10.1029/2007JB005490.

Jackson MD. Multiphase electrokinetic coupling: Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2010;115(B07206):doi:10.1029/2009JB007092.

- Jardani A, Dupont JP, Revil A. Self-potential signals associated with preferential groundwater flow pathways in sinkholes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2006;111(B09204):doi:10.1029/2005JB004231.
- Jerauld G, Salter S. The effect of pore-structure on hysteresis in relative permeability and capillary pressure: pore-level modeling. *Transport in porous media* 1990;5(2):103–51.
- Jougnot D, Linde N, Haarder EB, Looms MC. Monitoring of saline tracer movement with vertically distributed self-potential measurements at the hobe agricultural test site, voulund, denmark. *Journal of Hydrology* 2015;521(0):314–27.
- Jougnot D, Linde N, Revil A, Doussan C. Derivation of soil-specific streaming potential electrical parameters from hydrodynamic characteristics of partially saturated soils. *Vadose Zone Journal* 2012;11(1):doi:10.2136/vzj2011.0086.
- Jougnot D, Mendieta A, Leroy P, Maineult A. Exploring the effect of the pore size distribution on the streaming potential generation in saturated porous media, insight from pore network simulations. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2019;124:5315–5335, <https://doi.org/10.1029/2018JB017240>.
- Jougnot D, Roubinet D, Guerracino L, Maineult A. Modeling streaming potential in porous and fractured media, description and benefits of the effective excess charge density approach. In: *Advances in Modeling and Interpretation in Near Surface Geophysics*. Springer, In press, ISBN: 978-3-030-28908-9; 2020. .
- Jury W, Gardner WR, Gardner WH. *Soil physics*, john wiley & sons. Inc New York 1991;.

- Kormiltsev VV, Ratushnyak AN, Shapiro VA. Three-dimensional modeling of electric and magnetic fields induced by the fluid flow movement in porous media. *Physics of the earth and planetary interiors* 1998;105(3-4):109–18.
- Lenhard R, Parker J. A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow: 2. permeability-saturation relations. *Water Resources Research* 1987;23(12):2197–206.
- Lesmes DP, Friedman SP. Relationships between the electrical and hydrogeological properties of rocks and soils. In: *Hydrogeophysics*. Springer, New York; 2005. p. 87–128.
- Linde N. Comment on characterization of multiphase electrokinetic coupling using a bundle of capillary tubes model by matthew d. jackson. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2009;114(B06209):doi:10.1029/2008JB005845.
- Linde N, Jougnot D, Revil A, Matthäi S, Arora T, Renard D, Doussan C. Streaming current generation in two-phase flow conditions. *Geophysical Research Letters* 2007;34(3):L03306. doi:10.1029/2006GL028878.
- Linde N, Revil A. Inverting self-potential data for redox potentials of contaminant plumes. *Geophysical Research Letters* 2007;34(14):L14302. <https://doi.org/10.1029/2007GL030084>.
- Maineult A, Strobach E, Renner J. Self-potential signals induced by periodic pumping tests. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2008;113(B01203):doi:10.1029/2007JB005193.
- Minsley BJ, Sogade J, Morgan FD. Three-dimensional self-potential inversion for subsurface dnapl contaminant detection at the savannah river site, south carolina. *Water Resources Research* 2007;43(W04429). doi:10.1029/2005WR003996.

- Morgan F, Williams E, Madden T. Streaming potential properties of western granite with applications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 1989;94(B9):12449–61.
- Mualem Y. Extension of the similarity hypothesis used for modeling the soil water characteristics. *Water Resources Research* 1977;13(4):773–80.
- Mualem Y. Hydraulic conductivity of unsaturated soils: prediction and formulas. *Methods of Soil Analysis: Part 1Physical and Mineralogical Methods* 1986;(Agronomy Monograph no.9 (2nd Edition)):799–823.
- Naudet V, Revil A, Bottero JY, Bégassat P. Relationship between self-potential (sp) signals and redox conditions in contaminated groundwater. *Geophysical research letters* 2003;30(21). doi:10.1029/2003GL018096.
- Parker J, Lenhard R. A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow: 1. saturation-pressure relations. *Water Resources Research* 1987;23(12):2187–96.
- Petiau G. Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure and applied geophysics* 2000;157(3):357–82.
- Pham H, Fredlund D, Barbour S. A practical hysteresis model for the soil-water characteristic curve for soils with negligible volume change. *Geotechnique* 2003;53(2):293–8.
- Pham HQ, Fredlund DG, Barbour SL. A study of hysteresis models for soil-water characteristic curves. *Canadian Geotechnical Journal* 2005;42(6):1548–68.
- Revil A. Transport of water and ions in partially water-saturated porous media. part 1. constitutive equations. *Advances in water resources* 2017;103:119–138, <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2016.02.006>.

- Revil A, Gevaudan C, Lu N, Maineult A. Hysteresis of the self-potential response associated with harmonic pumping tests. *Geophysical Research Letters* 2008;35(16):doi:10.1029/2008GL035025.
- Revil A, Linde N, Cerepi A, Jougnat D, Matthäi S, Finsterle S. Electrokinetic coupling in unsaturated porous media. *Journal of colloid and interface science* 2007;313(1):315–27.
- Revil A, Schwaeger H, Cathles L, Manhardt P. Streaming potential in porous media: 2. theory and application to geothermal systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 1999;104(B9):20033–48.
- Rizzo E, Suski B, Revil A, Straface S, Troisi S. Self-potential signals associated with pumping tests experiments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2004;109(B10203):doi:10.1029/2004JB003049.
- Saunders J, Jackson M, Pain C. A new numerical model of electrokinetic potential response during hydrocarbon recovery. *Geophysical research letters* 2006;33(L15316). doi:10.1029/2006GL026835.
- Sill WR. Self-potential modeling from primary flows. *Geophysics* 1983;48(1):76–86.
- Solazzi SG, Guarracino L, Rubino JG, Holliger K. Saturation hysteresis effects on the seismic signatures of partially saturated heterogeneous porous rocks. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2019;Accepted for publication:<https://doi.org/10.1029/2019JB017726>.
- Soldi M, Guarracino L, Jougnat D. A simple hysteretic constitutive model for unsaturated flow. *Transport in Porous Media* 2017;120(2):271–85.
- Soldi M, Jougnat D, Guarracino L. An analytical effective excess charge den-

- sity model to predict the streaming potential generated by unsaturated flow. Geophysical Journal International 2019;216(1):380–94.
- Stern O. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie 1924;30(21-22):508–16.
- Straface S, Fallico C, Troisi S, Rizzo E, Revil A. An inverse procedure to estimate transmissivity from heads and sp signals. Groundwater 2007;45(4):420–8.
- Suski B, Revil A, Titov K, Konosavsky P, Voltz M, Dages C, Huttel O. Monitoring of an infiltration experiment using the self-potential method. Water Resources Research 2006;42(W08418). doi:10.1029/2005WR004840.
- Thanh LD, Van Do P, Van Nghia N, Ca NX. A fractal model for streaming potential coefficient in porous media. Geophysical Prospecting 2018;66(4):753–66.
- Topp G. Soil-water hysteresis: the domain theory extended to pore interaction conditions 1. Soil Science Society of America Journal 1971;35(2):219–25.
- Topp GC, Miller E. Hysteretic moisture characteristics and hydraulic conductivities for glass-bead media1. Soil Science Society of America Journal 1966;30(2):156–62.
- Tyler SW, Wheatcraft SW. Fractal processes in soil water retention. Water Resources Research 1990;26(5):1047–54.
- Van Genuchten MT. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sci Soc Am J 1980;44(5):892–8.
- Voytek EB, Barnard HR, Jougnot D, Singha K. Transpiration-and precipitation-induced subsurface water flow observed using the self-potential method. Hydrological Processes 2019;33(13):17841801, <https://doi.org/10.1002/hyp.13453>.

- Wang S, Wu T, Qi H, Zheng Q, Zheng Q. A permeability model for power-law fluids in fractal porous media composed of arbitrary cross-section capillaries. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 2015;437:12–20, <https://doi.org/10.1016/j.physa.2015.05.089>.
- Waxman M, Smits L, et al. Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. *Society of Petroleum Engineers Journal* 1968;8(02):107–22.
- Xu C, Torres-Verdín C. Pore system characterization and petrophysical rock classification using a bimodal gaussian density function. *Mathematical Geosciences* 2013;45(6):753–71.
- Yu B, Li J, Li Z, Zou M. Permeabilities of unsaturated fractal porous media. *International journal of multiphase flow* 2003;29(10):1625–42.
- Zhang J, Vinogradov J, Leinov E, Jackson M. Streaming potential during drainage and imbibition. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2017;.

# Capítulo 5

## Conclusiones

En este Capítulo se resumen los resultados más relevantes obtenidos durante el desarrollo del trabajo de Tesis, resaltando aquellos que constituyen aportes originales a los temas abordados.

En el presente trabajo de Tesis se han derivado modelos analíticos para la descripción del flujo de agua y de la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva en medios porosos de saturación variable. La importancia de contar con estos modelos radica en que para lograr una mejor comprensión de las observaciones de las propiedades relacionadas al flujo y del potencial electrocinético a escala macroscópica resulta necesario considerar los fenómenos que ocurren a nivel poral. Por este motivo, en líneas generales, el desarrollo de los modelos se realizó a partir de considerar un medio isótropo cuyo espacio poral está constituido por un conjunto de tubos capilares con una geometría definida y una ley fractal de distribución de tamaño de poro, obteniéndose expresiones a escala macroscópica para las distintas variables hidráulicas y electrocinéticas mediante la implementación de conceptos geométricos y leyes físicas.

El modelo de flujo no saturado desarrollado en el Capítulo 2 permite describir el fenómeno de histéresis que es una característica inherente a la relación de las propiedades hidráulicas con la altura de presión. Este fenómeno se incluyó de forma directa y sencilla en el modelo a partir de considerar constrictividades en la descripción a nivel poral del medio. Se obtuvieron las curvas principales de saturación efectiva y de conductividad hidráulica relativa del agua en función de la altura de presión para los casos de drenaje e imbibición. Una característica que constituye uno de los rasgos más atractivos del modelo es que estas expresiones son simples, cerradas y dependen únicamente de cuatro parámetros independien-

## 5. Conclusiones

---

tes. Las curvas principales de saturación efectiva fueron comparadas con datos experimentales de drenaje e imbibición obteniéndose ajustes satisfactorios. Es interesante destacar los resultados que se obtuvieron al expresar a la conductividad hidráulica relativa en función de la saturación efectiva. En primer lugar, pudo observarse la ausencia del fenómeno de histéresis en esta relación lo que es consistente con trabajos previos sobre el tema. Por otra parte, y bajo ciertas hipótesis sobre el tamaño de los poros, se obtuvo una relación análoga al modelo clásico de Brooks y Corey. Otro valioso resultado que se deriva del modelo es una relación entre permeabilidad y porosidad cuya expresión resulta similar a la del modelo semi-empírico de Kozeny-Carman. La comparación con datos experimentales mostró que la relación propuesta logra un excelente ajuste de los valores de permeabilidad (en un rango de varios órdenes de magnitud) para todo el rango de porosidades. Este hecho se debe a que la presencia de las constrictividades permite describir medios con alta porosidad y baja permeabilidad (como por ejemplo las arcillas) que no pueden ser descriptos mediante la relación de Kozeny-Carman. De este resultado se concluye que la relación entre permeabilidad y porosidad del modelo representa un aporte significativo para el estudio y la caracterización de estos medios.

El modelo constitutivo ha sido publicado recientemente en una revista de la especialidad (Soldi et al., 2017). En el breve período de tiempo transcurrido, el modelo ha sido utilizado en varios trabajos y cuenta con una significativa cantidad de citas (Solazzi et al., 2017; Maineult et al., 2017; Guerracino y Jougnot, 2018; Wei et al., 2018; Solazzi, 2018; Shaymaa et al., 2018; Koubaa et al., 2018; Yang et al., 2019; Soldi et al., 2019; Solazzi et al., 2019b,a; Song et al., 2019b,a; Jougnot et al., 2020; Chen et al., 2020; Liu et al., 2020). En particular, se destacan los trabajos de Solazzi et al. (2017) y Solazzi (2018) que utilizan el modelo propuesto para analizar el fenómeno de histéresis en la atenuación y dispersión de las ondas sísmicas. Maineult et al. (2017) emplean el modelo para exponer la contradicción que encontraron entre la curva de permeabilidad-saturación asociada al proceso de drenaje y la asociada al de imbibición en simulaciones de redes de poros 2D. En el trabajo de Wei et al. (2018) el modelo se utiliza para justificar las estimaciones inexactas de la constante de Kozeny-Carman en su modelo de procesos de imbibición en medios porosos multifásicos. Koubaa et al. (2018) utilizaron el modelo constitutivo desarrollado para justificar la histéresis que observaron en la curva de contenido de agua en función de la presión correspondiente a una roca caliza, fundamentando la posible existencia de constrictividades a escala microscópica en la roca. En el trabajo de Solazzi et al. (2019a), las expresiones de las propie-

---

dades hidráulicas con histéresis del modelo han sido utilizadas en un modelado numérico de fractura para calcular el coeficiente de transmisión de la onda P, y la relación entre el deslizamiento de la falla y la tensión sísmica. A su vez, Solazzi et al. (2019b) implementaron el modelo propuesto en un modelado numérico para estudiar la atenuación y dispersión de las ondas sísmicas comúnmente observadas en experimentos de laboratorio de drenaje e imbibición. Song et al. (2019a) y Song et al. (2019b) utilizaron el modelo desarrollado para justificar la variación de órdenes de magnitud de la permeabilidad entre diferentes porosidades al analizar la influencia de la descomposición de hidratos de metano en la subsistencia del fondo oceánico. Jougnot et al. (2020) proponen al modelo como una alternativa para calcular a la permeabilidad en función de la porosidad o de la saturación para estimar el coeficiente de acoplamiento en modelos de potencial electrocinético. Por último, a partir de la base teórica y la geometría del espacio poral propuesta para este modelo, Chen et al. (2020) desarrollaron un modelo de flujo multifásico (agua-aire) considerando al medio poroso representado por tubos tortuosos y constrictivos, obteniendo las propiedades hidráulicas para ambas fases. Finalmente, cabe mencionar que a partir de estos trabajos recientes se observa la aplicabilidad del modelo para contribuir al análisis de estudios de flujo no saturado y procesos asociados al mismo, en gran medida debido a la simplicidad de sus expresiones analíticas.

El modelo de densidad del exceso de carga efectiva derivado en el Capítulo 3 es otro de los aportes originales realizado en el campo del acoplamiento electrocinético. Este hecho se debe a que es el primer modelo que cuenta con una expresión analítica cerrada para medios de saturación variable. El modelo permite estimar la densidad del exceso de carga efectiva en función de la saturación, la permeabilidad, parámetros petrofísicos y químicos del agua poral. Un rasgo importante del modelo es que la generalización de valores de densidad del exceso de carga efectiva de condiciones de flujo saturado a no saturado puede realizarse incorporando un factor relativo de densidad de carga que depende únicamente de las propiedades hidráulicas del medio. Esta dependencia explícita del modelo con la saturación efectiva y la permeabilidad constituye una característica importante pues permite reproducir el comportamiento y la magnitud de datos experimentales tanto de laboratorio como de campo correspondientes a distintas texturas de suelo. Este resultado es interesante puesto que la densidad del exceso de carga efectiva puede variar muchos órdenes de magnitud para las diferentes texturas debido a las significativas diferencias existentes en las propiedades hidráulicas que las caracterizan. Cabe recordar que estas propiedades controlan fuertemente

## 5. Conclusiones

---

el flujo lo que tendrá un impacto directo en la densidad del exceso de carga que es arrastrada. Por otra parte, a partir de las expresiones del modelo y considerando ciertas hipótesis sobre el tamaño de los poros, se obtuvo una relación entre la densidad del exceso de carga efectiva y la permeabilidad. Una característica interesante de esta relación es que representa una generalización a condiciones de saturación parcial de la conocida relación empírica de Jardani et al. (2007). Si bien este modelo ha sido publicado muy recientemente en una revista de la especialidad (Soldi et al., 2019), a la fecha, el mismo cuenta con cuatro citas (Jougnot et al., 2019; Voytek et al., 2019; Rani et al., 2019; Jougnot et al., 2020). En el trabajo de Jougnot et al. (2019) se propone al modelo desarrollado como una herramienta para analizar la importancia de la distribución de tamaño de poros en las estimaciones del potencial electrocinético para simulaciones de flujo no saturado en redes de poro 2D. Voytek et al. (2019) estudiaron el flujo de agua debido a procesos de transpiración y precipitación usando el método del potencial espontáneo y utilizaron el modelo propuesto para justificar que la densidad del exceso de carga efectiva puede aumentar varios órdenes de magnitud cuando la saturación decrece. Rani et al. (2019) cita al modelo para argumentar el uso del método del potencial espontáneo para investigar el flujo de agua. Finalmente, Jougnot et al. (2020) emplearon el modelo desarrollado para fundamentar el aumento de la densidad del exceso de carga efectiva cuando la saturación disminuye y que el rango de esa variación se relaciona estrechamente con la textura del suelo.

Por último, y con el fin de incorporar el fenómeno de histéresis en la estimación de la densidad del exceso de carga efectiva, se derivó un modelo analítico a partir de la base teórica de los modelos desarrollados en los Capítulos 2 y 3. Como resultado se obtuvieron expresiones para la densidad del exceso de carga efectiva para los casos de drenaje e imbibición (Capítulo 4). Los efectos de histéresis se observan explícitamente en la densidad relativa del exceso de carga efectiva expresada en función de la altura de presión. Este resultado se debe a la dependencia única de este factor con las propiedades hidráulicas que son las que controlan el flujo de agua no saturado, y a que la altura de presión es la variable que manifiesta la historia de ese flujo. Por otra parte, se observó que al expresar a este factor, y al coeficiente de acoplamiento electrocinético relativo, en función de la saturación, el fenómeno de histéresis desaparece. Este hecho es consistente con modelos previos y resulta similar a lo observado en el modelo constitutivo para la curva de conductividad hidráulica relativa-saturación efectiva que no presenta histéresis. Uno de los rasgos más significativos de las curvas principales de la densidad relativa del exceso de carga efectiva de drenaje e imbibición es que

---

sus expresiones son sencillas y dependen de solamente cuatro parámetros independientes. De estos parámetros, se observó que el factor radial (que controla la constrictividad) y el valor de radio mínimo de poro son los que producen las variaciones más significativas en las estimaciones de la densidad relativa del exceso de carga efectiva. El modelo se comparó con los únicos datos experimentales disponibles que evidencian el efecto de histéresis en función de la altura de presión, observándose que el modelo propuesto logra reproducir el comportamiento de los datos. No obstante, resulta importante resaltar la necesidad de contar con una mayor cantidad de datos de experimentos con ciclos de drenaje e imbibición para obtener una evaluación más exhaustiva de la capacidad del modelo. Este modelo ha sido publicado muy recientemente en una revista de la especialidad Soldi et al. (2020). Por último, cabe destacar que las expresiones de este modelo, y en particular las de densidad relativa del exceso de carga efectiva, constituyen un significativo e importante aporte de este trabajo de Tesis pues es el primer modelo analítico que incluye efectos de histéresis en el fenómeno del acoplamiento electrocinético.

En síntesis, los modelos analíticos derivados en este trabajo de Tesis permiten mejorar el conocimiento y la descripción actual del flujo de agua y de la densidad del exceso de carga efectiva en medios porosos parcialmente saturados. Tanto los modelos desarrollados como los resultados obtenidos a partir de ellos establecen una base teórica sólida para una mayor comprensión de los fenómenos de histéresis y del potencial electrocinético asociados a las propiedades hidráulicas y a la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva para flujos no saturados. En particular, los modelos desarrollados de la densidad del exceso de carga eléctrica efectiva son un aporte que destaca la utilización de esta variable en el estudio del acoplamiento electrocinético. Una ventaja de estos modelos es que permiten estimar en forma directa el flujo de agua a partir de la contribución del potencial electrocinético a la señal del método del potencial espontáneo. Este método no invasivo es una herramienta fundamental para el monitoreo de aguas subterráneas y procesos hidrológicos asociados a la zona crítica. Además, considerando que uno de los ejes centrales de los estudios de esta zona es mejorar la comprensión de la conexión entre los procesos de la superficie y del subsuelo, los modelos desarrollados pueden contribuir a alcanzar este objetivo a partir de su implementación en modelos acoplados que vinculen diferentes procesos de la zona crítica, como por ejemplo, la evolución de los flujos de agua y de carbono, el acoplamiento del flujo de agua a procesos biogeoquímicos o el análisis del flujo de agua en relación a los procesos de lluvia, derretimiento de nieve y evapotranspiración.



# Bibliografía

- Ahmed, A. S., Jardani, A., Revil, A., y Dupont, J.-P. (2013). SP2DINV: A 2D forward and inverse code for streaming potential problems. *Computers & Geosciences*, 59:9–16.
- Alameri, W., Teklu, T. W., Graves, R. M., Kazemi, H., y AlSumaiti, A. M. (2014). Wettability alteration during low-salinity waterflooding in carbonate reservoir cores. In *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- Allègre, V., Lehmann, F., Ackerer, P., Jouniaux, L., y Sailhac, P. (2012). A 1-D modelling of streaming potential dependence on water content during drainage experiment in sand. *Geophysical Journal International*, 189(1):285–295.
- Allègre, V., Maineult, A., Lehmann, F., Lopes, F., y Zamora, M. (2014). Self-potential response to drainage–imbibition cycles. *Geophysical Journal International*, 197(3):1410–1424.
- Alumbaugh, D., Chang, P. Y., Paprocki, L., Brainard, J. R., Glass, R. J., y Rautman, C. A. (2002). Estimating moisture contents in the vadose zone using cross-borehole ground penetrating radar: A study of accuracy and repeatability. *Water Resources Research*, 38(12):45–1.
- Amidu, S. A. y Dunbar, J. A. (2007). Geoelectric studies of seasonal wetting and drying of a Texas vertisol. *Vadose Zone Journal*, 6(3):511–523.
- Anderson, S. P., von Blanckenburg, F., y White, A. F. (2007). Physical and Chemical Controls on the Critical Zone. *Elements*, 3(5):315–319.
- Annan, A. (2005). Ground-penetrating radar. In *Near-surface geophysics*, pages 357–438. Society of Exploration Geophysicists.
- Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions of the AIME*, 146(01):54–62.
- Assouline, S. (2001). A model for soil relative hydraulic conductivity based on the water retention characteristic curve. *Water Resources Research*, 37(2):265–271.
- Bear, J. (1998). *Dynamics of fluids in porous media*. Dover Publications, Inc., Mineola, N.Y.
- Binley, A., Cassiani, G., Middleton, R., y Winship, P. (2002). Vadose zone flow model parameterisation using cross-borehole radar and resistivity imaging. *Journal of Hydrology*, 267(3-4):147–159.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Bolèvre, A., Revil, A., Janod, F., Mattiuzzo, J., y Jardani, A. (2007). A new formulation to compute self-potential signals associated with ground water flow. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 4(3):1429–1463.
- Bolèvre, A., Revil, A., Janod, F., Mattiuzzo, J. L., y Fry, J. J. (2009). Preferential fluid flow pathways in embankment dams imaged by self-potential tomography. *Near Surface Geophysics*, 7(5-6):447–462.
- Bordes, C., Sénéchal, P., Barrière, J., Brito, D., Normandin, E., y Jougnot, D. (2015). Impact of water saturation on seismoelectric transfer functions: a laboratory study of coseismic phenomenon. *Geophysical Journal International*, 200(3):1317–1335.
- Bousfield, D. W. y Karles, G. (2004). Penetration into three-dimensional complex porous structures. *Journal of colloid and interface science*, 270(2):396–405.
- Brakensiek, D. L. y Rawls, W. J. (1992). Comment on “Fractal processes in soil water retention” by Scott W. Tyler and Stephen W. Wheatcraft. *Water resources research*, 28(2):601–602.
- Brantley, S. L., Goldhaber, M. B., y Ragnarsdottir, K. V. (2007). Crossing disciplines and scales to understand the critical zone. *Elements*, 3(5):307–314.
- Brooks, R. H. y Corey, A. T. (1964). Hydraulic properties of porous media and their relation to drainage design. *Transactions of the ASAE*, 7(1):26–0028.
- Buckingham, E. (1907). Studies on the movement of soil moisture. *US Dept. Agic. Bur. Soils Bull.*, 38.
- Burdine, N. T. (1953). Relative permeability calculations from pore size distribution data. *Journal of Petroleum Technology*, 5(03):71–78.
- Butler Jr, J. J. y Healey, J. M. (1998). Relationship between pumping-test and slug-test parameters: Scale effect or artifact? *Groundwater*, 36(2):305–312.
- Byrdina, S., Friedel, S., Wassermann, J., y Zlotnicki, J. (2003). Self-potential variations associated with ultra-long-period seismic signals at Merapi volcano. *Geophysical Research Letters*, 30(22).
- Carman, P. C. (1937). Fluid flow through granular beds. *Transactions Institute of Chemical Engineers*, 15:150–166.
- Carsel, R. F. y Parrish, R. S. (1988). Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics. *Water Resources Research*, 24(5):755–769.
- Chapman, D., Sahm, E., y Gettings, P. (2008). Monitoring aquifer recharge using repeated high-precision gravity measurements: A pilot study in South Weber, Utah. *Geophysics*, 73(6):WA83–WA93.
- Chapuis, R. P. y Aubertin, M. (2003). On the use of the Kozeny Carman equation to predict the hydraulic conductivity of soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 40(3):616–628.

- Chen, H., Chen, K., Yang, M., y Xu, P. (2020). A fractal capillary model for multiphase flow in porous media with hysteresis effect. *International Journal of Multiphase Flow*, page 103208.
- Cherubini, A., Garcia, B., Cerepi, A., y Revil, A. (2018). Streaming potential coupling coefficient and transport properties of unsaturated carbonate rocks. *Vadose Zone Journal*, 17(1).
- Chilindar, G. V. (1964). Relationship between porosity, permeability, and grain-size distribution of sands and sandstones. In *Developments in Sedimentology*, volume 1, pages 71–75. Elsevier.
- Chorover, J., Kretzschmar, R., Garcia-Pichel, F., y Sparks, D. L. (2007). Soil Biogeochemical Processes within the Critical Zone. *Elements*, 3(5):321–326.
- Christiansen, L., Lund, S., Andersen, O. B., Binning, P. J., Rosbjerg, D., y Bauer-Gottwein, P. (2011). Measuring gravity change caused by water storage variations: Performance assessment under controlled conditions. *Journal of Hydrology*, 402(1-2):60–70.
- Czachor, H. (2006). Modelling the effect of pore structure and wetting angles on capillary rise in soils having different wettabilities. *Journal of Hydrology*, 328(3-4):604–613.
- Darcy, H. (1856). Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*, Eds. Victor Dalmont, Paris, 1856.
- Davis, D. D., Horton, R., Heitman, J. L., y Ren, T. (2009). Wettability and hysteresis effects on water sorption in relatively dry soil. *Soil Science Society of America Journal*, 73(6):1947–1951.
- Davis, J. A., James, R. O., y Leckie, J. O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *Journal of colloid and interface science*, 63(3):480–499.
- Dietrich, S., Weinzettel, P. A., y Varni, M. (2014). Infiltration and drainage analysis in a heterogeneous soil by electrical resistivity tomography. *Soil Science Society of America Journal*, 78(4):1153–1167.
- Doolittle, J., Jenkinson, B., Hopkins, D., Ulmer, M., y Tuttle, W. (2006). Hydromedical investigations with ground-penetrating radar (GPR): Estimating water-table depths and local ground-water flow pattern in areas of coarse-textured soils. *Geoderma*, 131(3-4):317–329.
- Doro, K. O., Cirpka, O. A., y Leven, C. (2015). Tracer tomography: Design concepts and field experiments using heat as a tracer. *Groundwater*, 53(S1):139–148.
- Doussan, C., Jouniaux, L., y Thony, J.-L. (2002). Variations of self-potential and unsaturated water flow with time in sandy loam and clay loam soils. *Journal of Hydrology*, 267(3):173–185.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Fagerlund, F., Niemi, A., y Illangasekare, T. (2008). Modeling of nonaqueous phase liquid (NAPL) migration in heterogeneous saturated media: Effects of hysteresis and fluid immobility in constitutive relations. *Water resources research*, 44(3).
- Feng, M. y Fredlund, D. (1999). Hysteretic influence associated with thermal conductivity sensor measurements. In *Proceedings from Theory to the Practice of Unsaturated Soil Mechanics in Association with the 52nd Canadian Geotechnical Conference and the Unsaturated Soil Group, Regina, Sask*, volume 14, pages 14–20.
- Flett, M., Gurton, R., y Weir, G. (2007). Heterogeneous saline formations for carbon dioxide disposal: Impact of varying heterogeneity on containment and trapping. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 57(1-2):106–118.
- Fwa, T., Tan, S., y Chuai, C. (1998). Permeability measurement of base materials using falling-head test apparatus. *Transportation Research Record*, 1615(1):94–99.
- Gallez, A., Juo, A., y Herbillon, A. (1976). Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics. *Soil Science Society of America Journal*, 40(4):601–608.
- Gao, H. y Li, H. (2015). Determination of movable fluid percentage and movable fluid porosity in ultra-low permeability sandstone using nuclear magnetic resonance (nmr) technique. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 133:258–267.
- Ghanbarian-Alavijeh, B., Millán, H., y Huang, G. (2011). A review of fractal, pre-fractal and pore-solid-fractal models for parameterizing the soil water retention curve. *Canadian Journal of Soil Science*, 91(1):1–14.
- Giardino, J. R. y Houser, C. (2015). *Principles and dynamics of the critical zone*, volume 19. Elsevier.
- Gish, T. J., Dulaney, W. P., Kung, K. J. S., Daughtry, C. S. T., Doolittle, J. A., y Miller, P. T. (2002). Evaluating use of ground-penetrating radar for identifying subsurface flow pathways. *Soil Science Society of America Journal*, 66(5):1620–1629.
- Glover, P. W. J. y Déry, N. (2010). Streaming potential coupling coefficient of quartz glass bead packs: Dependence on grain diameter, pore size, and pore throat radius. *Geophysics*, 75(6):F225–F241.
- Guarracino, L. (2007). Estimation of saturated hydraulic conductivity  $K_s$  from the van Genuchten shape parameter  $\alpha$ . *Water resources research*, 43(11).
- Guarracino, L. y Jougnot, D. (2018). A physically based analytical model to describe effective excess charge for streaming potential generation in water saturated porous media. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(1):52–65.
- Guarracino, L., Rötting, T., y Carrera, J. (2014). A fractal model to describe the evolution of multiphase flow properties during mineral dissolution. *Advances in water resources*, 67:78–86.

- Guichet, X., Jouniaux, L., y Pozzi, J.-P. (2003). Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B3).
- Guo, L. y Lin, H. (2016). Critical zone research and observatories: Current status and future perspectives. *Vadose Zone Journal*, 15(9).
- Ha, D., Zheng, G., Zhou, H., Zeng, C., y Zhang, H. (2019). Estimation of hydraulic parameters from pumping tests in a multiaquifer system. *Underground Space*.
- Haines, W. B. (1930). Studies in the physical properties of soil. V. The hysteresis effect in capillary properties, and the modes of moisture distribution associated therewith. *The Journal of Agricultural Science*, 20(1):97–116.
- Hase, H., Ishido, T., Takakura, S., Hashimoto, T., Sato, K., y Tanaka, Y. (2003).  $\zeta$  potential measurement of volcanic rocks from Aso caldera. *Geophysical Research Letters*, 30(23).
- Helmholtz, H. V. (1879). Studien über electrische grenzschichten. *Annalen der Physik*, 243(7):337–382.
- Hillel, D. (1980). *Fundamentals of soil physics*. Academic Press, New York.
- Hillel, D. (2003). *Introduction to environmental soil physics*. Elsevier.
- Hirst, J. P. P., Davis, N., Palmer, A. F., Achache, D., y Riddiford, F. A. (2001). The ‘tight gas’ challenge: appraisal results from the Devonian of Algeria. *Petroleum Geoscience*, 7(1):13–21.
- Hunter, R. (1981). Zeta potential in colloid science: Principles and applications. *New York, USA*.
- Ikard, S., Revil, A., Schmutz, M., Karaoulis, M., Jardani, A., y Mooney, M. (2014). Characterization of focused seepage through an earthfill dam using geoelectrical methods. *Groundwater*, 52(6):952–965.
- Jackson, M. D. (2008). Characterization of multiphase electrokinetic coupling using a bundle of capillary tubes model. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 113(B04201):doi:10.1029/2007JB005490.
- Jackson, M. D. (2010). Multiphase electrokinetic coupling: Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B07206):doi:10.1029/2009JB007092.
- Jacob, H. M. y Subirm, B. (2006). *Electrokinetic and colloid transport phenomena*. Wiley-Interscience.
- Jardani, A. y Revil, A. (2009). Stochastic joint inversion of temperature and self-potential data. *Geophysical Journal International*, 179(1):640–654.
- Jardani, A., Revil, A., Bolèv, A., Crespy, A., Dupont, J.-P., Barrash, W., y Malama, B. (2007). Tomography of the Darcy velocity from self-potential measurements. *Geophysical Research Letters*, 34(24).

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Jerauld, G. y Salter, S. (1990). The effect of pore-structure on hysteresis in relative permeability and capillary pressure: pore-level modeling. *Transport in porous media*, 5(2):103–151.
- Jougnot, D. y Linde, N. (2013). Self-potentials in partially saturated media: the importance of explicit modeling of electrode effects. *Vadose Zone Journal*, 12(2).
- Jougnot, D., Linde, N., Haarder, E. B., y Looms, M. C. (2015). Monitoring of saline tracer movement with vertically distributed self-potential measurements at the HOBE agricultural test site, Voulund, Denmark. *Journal of Hydrology*, 521(0):314–327.
- Jougnot, D., Linde, N., Revil, A., y Doussan, C. (2012). Derivation of soil-specific streaming potential electrical parameters from hydrodynamic characteristics of partially saturated soils. *Vadose Zone Journal*, 11(1):doi:10.2136/vzj2011.0086.
- Jougnot, D., Mendieta, A., Leroy, P., y Maineult, A. (2019). Exploring the effect of the pore size distribution on the streaming potential generation in saturated porous media, insight from pore network simulations. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(6):5315–5335, <https://doi.org/10.1029/2018JB017240>.
- Jougnot, D., Roubinet, D., Guarracino, L., y Maineult, A. (2020). Modeling streaming potential in porous and fractured media, description and benefits of the effective excess charge density approach. In *Advances in Modeling and Interpretation in Near Surface Geophysics*, pages 61–96. Springer.
- Jougnot, D., Rubino, J. G., Carbajal, M. R., Linde, N., y Holliger, K. (2013). Seismoelectric effects due to mesoscopic heterogeneities. *Geophysical Research Letters*, 40(10):2033–2037.
- Jouniaux, L. y Pozzi, J.-P. (1995). Streaming potential and permeability of saturated sandstones under triaxial stress: Consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 100(B6):10197–10209.
- Jury, W., Gardner, W. R., y Gardner, W. H. (1991). Soil physics. *John Wiley & Sons, Inc. New York*.
- Karube, D. y Kawai, K. (2001). The role of pore water in the mechanical behavior of unsaturated soils. *Geotechnical & Geological Engineering*, 19(3-4):211–241.
- Klausner, Y. (1991). *Fundamentals of Continuum Mechanics of Soils*. Springer-Verlag, New York.
- Klute, A. y Dirksen, C. (1986). Hydraulic conductivity and diffusivity: Laboratory methods. *Methods of soil analysis: part 1 – Physical and Mineralogical Methods*, pages 687–734.
- Kormiltsev, V. V. (1995). Fenómenos electrocinéticos en rocas porosas (en ruso). *AN SSSR, Ural Branch, Sverdlovsk, USSR*, 192:B95.
- Kormiltsev, V. V., Ratushnyak, A. N., y Shapiro, V. A. (1998). Three-dimensional modeling of electric and magnetic fields induced by the fluid flow movement in porous media. *Physics of the earth and planetary interiors*, 105(3):109–118.

- Koubaa, Y., Jamei, M., y Guiras, H. (2018). Hydro-mechanical properties of highly porous limestone rock used for historic monuments in North-East Tunisia. *J Civil Environ Eng*, 8(310):2.
- Kozeny, J. (1927). Über kapillare leitung der wasser in boden. *Royal Academy of Science, Vienna, Proc. Class I*, 136:271–306.
- Kulessa, B., Hubbard, B., y Brown, G. H. (2003). Cross-coupled flow modeling of coincident streaming and electrochemical potentials and application to subglacial self-potential data. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B8).
- Kutílek, M. y Nielsen, D. R. (1992). *Soil hydrology*. Caten Verlag, Germany.
- Lee, K. S. (2007). Effects of hysteresis ink-Sp relationships on the performance of minewaste soil covers. *Geosciences Journal*, 11(3):241–247.
- Legchenko, A. y Valla, P. (2002). A review of the basic principles for proton magnetic resonance sounding measurements. *Journal of Applied Geophysics*, 50(1-2):3–19.
- Lenhard, R., Parker, J., y Mishra, S. (1989). On the correspondence between Brooks-Corey and van Genuchten models. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 115(4):744–751.
- Leung, L. R., Huang, M., Qian, Y., y Liang, X. (2011). Climate–soil–vegetation control on groundwater table dynamics and its feedbacks in a climate model. *Climate Dynamics*, 36(1):57–81.
- Lin, H., Hopmans, J. W., y Richter, D. d. (2011). Interdisciplinary sciences in a global network of critical zone observatories. *Vadose Zone Journal*, 10(3):781–785.
- Linde, N. (2009). Comment on “Characterization of multiphase electrokinetic coupling using a bundle of capillary tubes model” by Mathew D. Jackson. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 114(B06209):doi:10.1029/2008JB005845.
- Linde, N., Doetsch, J., Jougnat, D., Genoni, O., Dürst, Y., Minsley, B. J., Vogt, T., Pasquale, N., y Luster, J. (2011). Self-potential investigations of a gravel bar in a restored river corridor. *Hydrology and Earth System Sciences*, 15(3):729–742.
- Linde, N., Jougnat, D., Revil, A., Matthäi, S., Arora, T., Renard, D., y Dousan, C. (2007). Streaming current generation in two-phase flow conditions. *Geophysical Research Letters*, 34(3):L03306. doi:10.1029/2006GL028878.
- Liu, Z., Wang, W., Cheng, W., Yang, H., y Zhao, D. (2020). Study on the seepage characteristics of coal based on the Kozeny-Carman equation and nuclear magnetic resonance experiment. *Fuel*, 266:117088.
- Luffel, D. L., Howard, W. E., y Hunt, E. R. (1991). Travis Peak core permeability and porosity relationships at reservoir stress. *SPE Formation Evaluation*, 6(03):310–318.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Mahardika, H., Revil, A., y Jardani, A. (2012). Waveform joint inversion of seismograms and electrograms for moment tensor characterization of fracking events. *Geophysics*, 77(5):ID23–ID39.
- Maineult, A., Bernabé, Y., y Ackerer, P. (2004). Electrical response of flow, diffusion, and advection in a laboratory sand box. *Vadose Zone Journal*, 3(4):1180–1192.
- Maineult, A., Bernabé, Y., y Ackerer, P. (2005). Detection of advected concentration and ph fronts from self-potential measurements. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 110(B11).
- Maineult, A., Bernabé, Y., y Ackerer, P. (2006). Detection of advected, reacting redox fronts from self-potential measurements. *Journal of Contaminant Hydrology*, 86(1-2):32–52.
- Maineult, A., Jougnot, D., y Revil, A. (2017). Variations of petrophysical properties and spectral induced polarization in response to drainage and imbibition: a study on a correlated random tube network. *Geophysical Journal International*, 212(2):1398–1411.
- Maineult, A., Strobach, E., y Renner, J. (2008). Self-potential signals induced by periodic pumping tests. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 113(B01203):doi:10.1029/2007JB005193.
- Marshall, D. J. y Madden, T. R. (1959). Induced polarization, a study of its causes. *Geophysics*, 24(4):790–816.
- Masliyah, J. H. y Bhattacharjee, S. (2006). *Electrokinetic and colloid transport phenomena*. John Wiley & Sons.
- Maurice, L., Barker, J., Atkinson, T., Williams, A., y Smart, P. (2011). A tracer methodology for identifying ambient flows in boreholes. *Groundwater*, 49(2):227–238.
- Mazur, P. y Overbeek, J. T. G. (1951). On electro-osmosis and streaming-potentials in diaphragms: II. General quantitative relationship between electrokinetic effects. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 70(1):83–91.
- Miller, E. y Miller, R. (1956). Physical theory for capillary flow phenomena. *Journal of Applied Physics*, 27(4):324–332.
- Mitchell, J. (1991). Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. *Geotechnique*, 41(3):299–340.
- Morel-Seytoux, H. J., Meyer, P. D., Nachabe, M., Tourna, J., van Genuchten, M. T., y Lenhard, R. J. (1996). Parameter equivalence for the Brooks-Corey and van Genuchten soil characteristics: Preserving the effective capillary drive. *Water Resources Research*, 32(5):1251–1258.
- Morris, B. L., Lawrence, A. R., Chilton, P., Adams, B., Calow, R. C., y Klinck, B. A. (2003). *Groundwater and its susceptibility to degradation: a global assessment of the problem and options for management*, volume 3. United Nations Environment Programme.

- Mosthaf, K., Brauns, B., Fjordbøge, A. S., Rohde, M. M., Kerrn-Jespersen, H., Bjerg, P. L., Binning, P. J., y Broholm, M. M. (2018). Conceptualization of flow and transport in a limestone aquifer by multiple dedicated hydraulic and tracer tests. *Journal of hydrology*, 561:532–546.
- Mualem, Y. (1976a). A catalogue of the hydraulic properties of unsaturated soils. *Technical report, Israel Institute of Technology*, pages 28–70.
- Mualem, Y. (1976b). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water resources research*, 12(3):513–522.
- Mualem, Y. (1986). Hydraulic conductivity of unsaturated soils: prediction and formulas. *Methods of Soil Analysis: Part 1 - Physical and Mineralogical Methods*, 5:799–823.
- Mualem, Y. y Beriozkin, A. (2009). General scaling rules of the hysteretic water retention function based on Mualem's domain theory. *European Journal of Soil Science*, 60(4):652–661.
- Mualem, Y. y Dagan, G. (1975). A dependent domain model of capillary hysteresis. *Water Resources Research*, 11(3):452–460.
- Mualem, Y. y Klute, A. (1984). A predictor-corrector method for measurement of hydraulic conductivity and membrane conductance. *Soil Science Society of America Journal*, 48(5):993–1000.
- Naasz, R., Michel, J. C., y Charpentier, S. (2008). Water repellency of organic growing media related to hysteretic water retention properties. *European Journal of Soil Science*, 59(2):156–165.
- National Research Council (2001). *Basic research opportunities in earth sciences*. National Academies Press, Washington, DC, USA.
- Niwas, S., Tezkan, B., y Israil, M. (2011). Aquifer hydraulic conductivity estimation from surface geoelectrical measurements for krauthausen test site, germany. *Hydrogeology Journal*, 19(2):307–315.
- Nourbehecht, B. (1963). *Irreversible thermodynamic effects in inhomogeneous media and their applications in certain geoelectric problems*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- Novák, V. y Hlaváčiková, H. (2019). *Applied Soil Hydrology*. Springer.
- Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical review*, 37(4):405.
- Orellana, E. (1982). *Prospección geoeléctrica en corriente continua*: Madrid. España, Editorial Paraninfo.
- Overbeek, J. T. G. (1952). Electrochemistry of the double layer. *Irreversible Systems. Colloid Science*, 1, pages 115–193.
- Pain, C., Saunders, J., Worthington, M., Singer, J., Stuart-Bruges, W., Mason, G., y Goddard, A. (2005). A mixed finite-element method for solving the poroelastic biot equations with electrokinetic coupling. *Geophysical Journal International*, 160(2):592–608.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Pengra, D. B., Xi Li, S., y Wong, P. (1999). Determination of rock properties by low-frequency AC electrokinetics. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 104(B12):29485–29508.
- Perrier, F. y Morat, P. (2000). Characterization of electrical daily variations induced by capillary flow in the non-saturated zone. *Pure & Applied Geophysics*, 157(5):785.
- Pham, H., Fredlund, D., y Barbour, S. (2003). A practical hysteresis model for the soil-water characteristic curve for soils with negligible volume change. *Geotechnique*, 53(2):293–298.
- Pham, H. Q., Fredlund, D. G., y Barbour, S. L. (2005). A study of hysteresis models for soil-water characteristic curves. *Canadian Geotechnical Journal*, 42(6):1548–1568.
- Plata, J. L. y Rubio, F. M. (2011). The potential of the qualitative interpretation of mrs data: hydrogeophysical study of the lagoons of estaña (spain). *Near Surface Geophysics*, 9(2):225–240.
- Poiseuille, J. L. M. (1838). Ecoulement des liquides: Societe philomatique de Paris. *Extraits des Proces-Verbaux des Seances Pendant l'Annee*, 3:77–81.
- Poulvassilis, A. (1962). Hysteresis of pore water, an application of the concept of independent domains. *Soil Science*, 93(6):405–412.
- Poulvassilis, A. y Tzimas, E. (1975). The hysteresis in the relationship between hydraulic conductivity and soil water content. *Soil science*, 120(5):327–331.
- Pride, S. (1994). Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media. *Physical Review B*, 50(21):15678.
- Ptak, T. y Teutsch, G. (1994). Forced and natural gradient tracer tests in a highly heterogeneous porous aquifer: Instrumentation and measurements. *Journal of Hydrology*, 159(1-4):79–104.
- Quincke, G. (1859). Concerning a new type of electrical current. *Annalen der Physik*, 107(2):1.
- Quincke, G. (1861). Ueber die fortführung materieller theilchen durch strömende elektricität. *Annalen der Physik*, 189(8):513–598.
- Rani, P., Piegari, E., Di Maio, R., Vitagliano, E., Soupios, P., y Milano, L. (2019). Monitoring time evolution of self-potential anomaly sources by a new global optimization approach. Application to organic contaminant transport. *Journal of Hydrology*.
- Reis, J. C. y Acock, A. M. (1994). Permeability reduction models for the precipitation of inorganic solids in berea sandstone. *In situ*, 18(3):347–368.
- Revil, A., Cary, L., Fan, Q., Finizola, A., y Trolard, F. (2005). Self-potential signals associated with preferential ground water flow pathways in a buried paleo-channel. *Geophysical Research Letters*, 32(7).

- Revil, A. y Cerepi, A. (2004). Streaming potentials in two-phase flow conditions. *Geophysical Research Letters*, 31(11).
- Revil, A., Gevaudan, C., Lu, N., y Maineult, A. (2008). Hysteresis of the self-potential response associated with harmonic pumping tests. *Geophysical Research Letters*, 35(16):doi:10.1029/2008GL035025.
- Revil, A. y Glover, P. (1998). Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays. *Geophysical Research Letters*, 25(5):691–694.
- Revil, A. y Jardani, A. (2013). *The self-potential method: Theory and applications in environmental geosciences*. Cambridge University Press.
- Revil, A. y Leroy, P. (2004). Constitutive equations for ionic transport in porous shales. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 109(B3).
- Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthäi, S., y Finsterle, S. (2007). Electrokinetic coupling in unsaturated porous media. *Journal of colloid and interface science*, 313(1):315–327.
- Revil, A., Naudet, V., Nouzaret, J., y Pessel, M. (2003). Principles of electrography applied to self-potential electrokinetic sources and hydrogeological applications. *Water Resources Research*, 39(5).
- Revil, A., Pezard, P. A., y Glover, P. W. J. (1999a). Streaming potential in porous media. 1. Theory of the zeta-potential. *Journal of Geophysical Research*, 104(B9):20021–20031.
- Revil, A., Schwaeger, H., Cathles, L., y Manhardt, P. (1999b). Streaming potential in porous media: 2. Theory and application to geothermal systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 104(B9):20033–20048.
- Revil, A., Titov, K., Doussan, C., y Lapenna, V. (2006). Applications of the self-potential method to hydrological problems. In *Applied Hydrogeophysics*, pages 255–292. Springer.
- Rice, C. L. y Whitehead, R. (1965). Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(11):4017–4024.
- Richards, L. A. (1931). Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Physics*, 1(5):318–333.
- Roubinet, D., Linde, N., Jougnot, D., y Irving, J. (2016). Streaming potential modeling in fractured rock: Insights into the identification of hydraulically active fractures. *Geophysical Research Letters*, 43(10):4937–4944.
- Rovey, C. W. y Cherkauer, D. S. (1995). Scale dependency of hydraulic conductivity measurements. *Groundwater*, 33(5):769–780.
- Rubin, J. (1967). Numerical method for analyzing hysteresis-affected, post-infiltration redistribution of soil moisture 1. *Soil Science Society of America Journal*, 31(1):13–20.
- Rubin, Y. y Hubbard, S. S. (2005). Introduction to hydrogeophysics. In *Hydrogeophysics*, pages 3–22. Springer, New York.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Shaymaa, M., Aziz, Z. A., Bahar, A., y Shamsuddin, M. K. N. (2018). Modelling the effect of hydraulic conductivity on one dimensional contaminant transport in RBF system. *MATEMATIKA: Malaysian Journal of Industrial and Applied Mathematics*, 34(2):261–269.
- Shukla, M. K. (2013). *Soil physics: An introduction*. CRC Press.
- Sill, W. R. (1983). Self-potential modeling from primary flows. *Geophysics*, 48(1):76–86.
- Solazzi, S. G. (2018). *Modelado y análisis de la respuesta sísmica de rocas heterogéneas saturadas por fluidos inmiscibles*. PhD thesis, Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas.
- Solazzi, S. G., Barbosa, N. D., Rubino, J. G., y Holliger, K. (2019a). Modelling the effects of capillary hysteresis on the normal compliance of individual fractures. In *SEG Technical Program Expanded Abstracts 2019*, pages 3653–3657. Society of Exploration Geophysicists.
- Solazzi, S. G., Guerracino, L., Rubino, J. G., y Holliger, K. (2019b). Saturation hysteresis effects on the seismic signatures of partially saturated heterogeneous porous rocks. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(11):11316–11335.
- Solazzi, S. G., Guerracino, L., Rubino, J. G., Müller, T. M., y Holliger, K. (2017). Modeling forced imbibition processes and the associated seismic attenuation in heterogeneous porous rocks. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(11):9031–9049.
- Soldi, M., Guerracino, L., y Jougnot, D. (2017). A simple hysteretic constitutive model for unsaturated flow. *Transport in Porous Media*, 120(2):271–285.
- Soldi, M., Guerracino, L., y Jougnot, D. (2020). An effective excess charge model to describe hysteresis effects on streaming potential. *Journal of Hydrology*, 588:124949.
- Soldi, M., Jougnot, D., y Guerracino, L. (2019). An analytical effective excess charge density model to predict the streaming potential generated by unsaturated flow. *Geophysical Journal International*, 216(1):380–394.
- Song, B., Cheng, Y., Yan, C., Han, Z., Ding, J., Li, Y., y Wei, J. (2019a). Influences of hydrate decomposition on submarine landslide. *Landslides*, 16(11):2127–2150.
- Song, B., Cheng, Y., Yan, C., Lyu, Y., Wei, J., Ding, J., y Li, Y. (2019b). Seafloor subsidence response and submarine slope stability evaluation in response to hydrate dissociation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 65:197–211.
- Stauffer, F., Franke, H.-J., y Dracos, T. (1992). Hysteretic storativity concept for aquifer simulation. *Water resources research*, 28(9):2307–2314.
- Tarbuck, E. J., Lutgens, F. K., Tasa, D., y Tasa, D. (2005). *Earth: an introduction to physical geology*. Pearson/Prentice Hall Upper Saddle River.

- Thanh, L. D., Van Do, P., Van Nghia, N., y Ca, N. X. (2018). A fractal model for streaming potential coefficient in porous media. *Geophysical Prospecting*, 66(4):753–766.
- Thony, J.-L., Morat, P., Vachaud, G., y Le Mouël, J.-L. (1997). Field characterization of the relationship between electrical potential gradients and soil water flux. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 325(5):317–321.
- Topp, G. (1971). Soil-water hysteresis: the domain theory extended to pore interaction conditions 1. *Soil Science Society of America Journal*, 35(2):219–225.
- Topp, G. C. y Miller, E. E. (1966). Hysteretic moisture characteristics and hydraulic conductivities for glass-bead media. *Soil Science Society of America Journal*, 30(2):156–162.
- Tort, A. y Finizola, A. (2005). The buried caldera of Misti volcano, Peru, revealed by combining a self-potential survey with elliptic Fourier function analysis of topography. *Journal of volcanology and geothermal research*, 141(3-4):283–297.
- Tyler, S. W. y Wheatcraft, S. W. (1990). Fractal processes in soil water retention. *Water Resources Research*, 26(5):1047–1054.
- United Nations, W. W. A. P. (2006). *Water: a shared responsibility*. Number 2. UN-HABITAT.
- Uriarte Blanco, C. (2011). *Nuevos dispositivos y criterios de análisis de señales de resonancia magnética para la caracterización humedad/porosidad de suelos y acuíferos superficiales*. PhD thesis, Universidad Politécnica de Madrid.
- van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J*, 44(5):892–898.
- von Smoluchowski, M. (1903). Contribution to the theory of electro-osmosis and related phenomena. *Bull Int Acad Sci Cracovie*, 3:184–199.
- Voytek, E. B., Barnard, H. R., Jougnot, D., y Singha, K. (2019). Transpiration- and precipitation-induced subsurface water flow observed using the self-potential method. *Hydrological Processes*, 33(13):1784–1801, <https://doi.org/10.1002/hyp.13453>.
- Wagner, V., Li, T., Bayer, P., Leven, C., Dietrich, P., y Blum, P. (2014). Thermal tracer testing in a sedimentary aquifer: Field experiment (Lauswiesen, Germany) and numerical simulation. *Hydrogeology Journal*, 22(1):175–187.
- Wang, B., Jin, M., Nimmo, J. R., Yang, L., y Wang, W. (2008). Estimating groundwater recharge in hebei plain, china under varying land use practices using tritium and bromide tracers. *Journal of Hydrology*, 356(1-2):209–222.
- Wang, S., Wu, T., Qi, H., Zheng, Q., y Zheng, Q. (2015). A permeability model for power-law fluids in fractal porous media composed of arbitrary cross-section capillaries. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 437:12–20.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Wei, W., Cai, J., Xiao, J., Meng, Q., Xiao, B., y Han, Q. (2018). Kozeny-Carman constant of porous media: Insights from fractal-capillary imbibition theory. *Fuel*, 234:1373–1379.
- Wurmstich, B. y Morgan, F. D. (1994). Modeling of streaming potential responses caused by oil well pumping. *Geophysics*, 59(1):46–56.
- Xu, C. y Torres-Verdín, C. (2013). Pore system characterization and petrophysical rock classification using a bimodal Gaussian density function. *Mathematical Geosciences*, 45(6):753–771.
- Xu, X. y Liu, W. (2017). The global distribution of Earth's critical zone and its controlling factors. *Geophysical Research Letters*, 44(7):3201–3208.
- Yang, M., Chen, H., y Chen, K. (2019). Study of the hysteresis effect model of SWCC boundary curves based on fractal theory (en chino). *Rock and Soil Mechanics*, 40(10):3805–3812.
- Yang, Y., Lin, X., Elliot, T., y Kalin, R. (2001). A natural-gradient field tracer test for evaluation of pollutant-transport parameters in a porous-medium aquifer. *Hydrogeology journal*, 9(3):313–320.
- Yu, B. (2008). Analysis of flow in fractal porous media. *Applied Mechanics Reviews*, 61(5):050801.
- Yu, B. y Li, J. (2001). Some fractal characters of porous media. *Fractals*, 9(03):365–372.
- Yu, B., Li, J., Li, Z., y Zou, M. (2003). Permeabilities of unsaturated fractal porous media. *International journal of multiphase flow*, 29(10):1625–1642.
- Zhang, J., Vinogradov, J., Leinov, E., y Jackson, M. (2017). Streaming potential during drainage and imbibition. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(6):4413–4435.