Variables meteorológicas y niveles de concentración de material particulado de 10 μm en Andacollo, Chile: un estudio de dispersión y entropías

Patricio R. Pacheco^{1*}, María C. Parodi², Eduardo M. Mera¹ y Giovanni A. Salini³

(1) Departamento de Física, Facultad de Ciencias Naturales, Matemática y del Medio Ambiente, Universidad Tecnológica Metropolitana, José Pedro Alessandri 1242, Santiago, Chile, (correo-e: patricio.pacheco@utem.cl; emera@utem.cl).

(2) Departamento de Industria, Facultad de Ingeniería, Universidad Tecnológica Metropolitana, José Pedro Alessandri 1242, Santiago, Chile (correo- e: cparodi@utem.cl).

(3) Departamento de Matemática y Física Aplicadas, Facultad de Ingeniería, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Alonso de Ribera 2850, Concepción, Chile (correo-e: gsalini@ucsc.cl).

* Autor a quien debe ser dirigida la correspondencia.

Recibido Jun. 24, 2020; Aceptado Ago. 26, 2020; Versión final Oct. 1, 2020, Publicado Dic. 2020

Resumen

El objetivo de esta investigación es contrastar un modelo Gaussiano de dispersión de contaminantes, usando la rosa de los vientos de la ciudad de Andacollo (Chile), con un modelo cuya génesis está en la teoría del caos y que emplea datos crudos de carácter público de mediciones de la estación Andacollo del Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire (SINCA) de Chile. Los datos conforman series de tiempo de material particulado, temperatura, humedad relativa, presión, radiación solar y magnitud de la velocidad del viento. El tratamiento caótico de cada serie entrega su exponente de Lyapunov, su coeficiente de Hurst y su entropía de correlación. La aproximación caótica muestra que las entropías de las variables meteorológicas actúan sobre la del contaminante provocando su decaimiento asintótico según pérdida de persistencia, explicando sus interacciones térmicas localizadas. Se concluye que los modelos exhiben predicciones similares al comparar el decaimiento del contaminante PM10.

Palabras clave: dispersión; series de tiempo; coeficiente de Lyapunov; caos; procesos irreversibles

Meteorological variables and concentration levels of particulate matter of 10 μm in Andacollo, Chile: a dispersion and entropy study

Abstract

The objective of this research study is to compare pollutant dispersion in a Gaussian model, using the wind rose from the city of Andacollo (Chile), with a model based on the chaos theory that uses raw public Andacollo station data from the Chilean National Air Quality Information System (SINCA, for its acronym in Spanish). The data consist of time series for particulate matter, temperature, relative humidity, pressure, solar radiation, and wind speed magnitude. The chaotic treatment of each series provides their corresponding Lyapunov exponent, Hurst coefficient, and correlation entropy. The chaotic approximation shows that entropies of meteorological variables act on that of the pollutant, causing an asymptotic decay according to the loss of persistence. This explains its localized thermal interactions. It is concluded that both models show similar predictions when comparing the decay of the pollutant PM10.

Keywords: dispersion; times series; Lyapunov coefficient; chaos; irreversible processes

INTRODUCCION

El material particulado se encuentra en el polvo, cenizas, hollín, partículas metálicas, cemento o polen. Otras fuentes de origen son la combustión industrial y doméstica del carbón, de los procesos industriales, incendios, erosión eólica y erupciones volcánicas, de las construcciones, demoliciones y otros (Salini, Medina, 2017; Gramsch et al., 2020; Đorđević et al., 2020). Los efectos principales en la salud humana van desde la irritación en las vías respiratorias, deposición en los pulmones que origina enfermedades como la silicosis y la asbestosis, así como empeoran el asma y las enfermedades cardiovasculares (Gramsch et al., 2016). También experimentan deterioro todo tipo de superficies (viviendas, esculturas públicas, etc.). Afectan la vegetación al interferir en la fotosíntesis. En el Medio ambiente, disminuyen la visibilidad e inducen la formación de nubes.

Las partículas suspendidas también se clasifican por su tamaño, pero como tienen una infinidad de formas no es posible caracterizarlas con una sola dimensión geométrica real. Por ello, se utiliza el diámetro aerodinámico como un indicador del tamaño de la partícula; este indicador es igual al diámetro de una partícula esférica de densidad unitaria que tiene la misma velocidad terminal que la partícula considerada, independiente de su forma, tamaño o densidad bajo condiciones de temperatura, presión y humedad existentes. El uso de este concepto permite también determinar el transporte, los procesos de remoción en el aire y en superficies, así como la trayectoria de las partículas dentro del sistema respiratorio.

Al clasificarse por su tamaño, se divide en la fracción gruesa o respirable (PST, partículas suspendidas totales) con diámetro aerodinámico teórico de partículas menores a 10 μm y mayores a 2.5 μm , definida como PM10 y una fracción fina con diámetro de partícula menor a 2.5 μm , definida como PM2.5 (Spurny, 2000; Legarreta et al., 2015). Generalmente se identifican diferentes rangos de tamaños de partícula denominados “modas”, que están relacionados en su mayoría con el mecanismo de formación de las partículas: nucleación (McMurry, 2000), acumulación y moda gruesa (Watson y Chow, 2000), como se muestra en la Figura 1.

Fig.1. Distribución de partículas con relación al tamaño, distribución y composición química (adaptado de Watson y Chow, 2000)

Esto hace de especial relevancia analizar mecanismos de dispersión del material particulado, lo que este estudio realiza desde la perspectiva de un modelo de dispersión gaussiana y uno de entropía comparándose los resultados. La Figura 2 presenta la Serie de Tiempo de material grueso de 10 μm (medido en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) objeto del estudio.

Fig.2. La serie de tiempo presenta la evolución de la concentración de material particulado PM10, Estación Andacollo, Chile, para un periodo de 3.2 años (01 de junio del 2016 hasta el 22 de septiembre del 2019)

OTROS ANTECEDENTES

Hay una serie de antecedentes adicionales que es necesario detallar para documentar en mejor forma este trabajo: i) Modelo gaussiano de dispersión para fuentes puntuales; ii) Dispersión de contaminantes a partir de la entropía; iii) Localización de las medidas; y iv) Aplicación del modelo de dispersión gaussiana.

Modelo gaussiano de dispersión para fuentes puntuales

Un modelo tradicional en el análisis del transporte en aire de concentraciones de contaminantes, como el PM, que aplica procesos de difusión turbulenta y de advección por viento, es el de dispersión Gaussiana (Rojano, Arregoces, 2016). El cálculo de emisiones de contaminantes se puede estimar usando los factores de emisiones normados según la Agencia Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, 1995). La aplicación del modelo se valida con mediciones del PM10 en zonas próximas a la faena (Jomolca et al., 2013). Esto permite obtener las distancias respecto de la fuente donde ocurren las máximas concentraciones y es un indicador de posibles violaciones del estándar anual, para material particulado PM10, según la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2006) que es más drástica que la norma chilena. Por otro lado, para una distancia dada, el coeficiente de dispersión es tanto más grande cuanto más inestable es la atmósfera, en otras palabras, una mayor turbulencia favorece la dispersión de los contaminantes (Martin, 1976). Por este motivo, los coeficientes son mayores de día que de noche, y mayores también en suelo urbano que en suelo rural.

La forma general de la ecuación de dispersión gaussiana, con coordenadas del foco de emisión (0, 0, H) y suponiendo que las moléculas de contaminante son reflejadas por el suelo - desde un punto de vista matemático - es posible tener en cuenta este efecto sumando la contribución de una fuente ficticia con coordenadas (0, 0, -H), lo que queda representada por la ecuación (Abdel- Rahman, 2008; Arya, 1998; Turner, 1994; Rojano, Arregoces, 2016):

$$C_{(x,y,z;H)} = \frac{Q}{2 \pi \sigma_y \sigma_z u} e^{-\frac{1}{2} \frac{y^2}{\sigma_y^2}} \left\{ e^{-\frac{1}{2} \frac{(H-z)^2}{\sigma_z^2}} + e^{-\frac{1}{2} \frac{(H+z)^2}{\sigma_z^2}} \right\} \quad (1)$$

Se observa que existen derivaciones de esta expresión para su uso en condiciones más especializadas. Esta fórmula estima la concentración en el receptor situado en "x" (metros) viento abajo, "y" (metros) altura de medición del viento transversal, y en una altura "z" (metros) sobre el suelo que resulta desde una emisión de altura efectiva H (la altura de una chimenea, por ejemplo) por encima del suelo. $C(x, y, z; H)$ es la concentración del contaminante, en g/m^3 ; Q es la tasa de emisión del contaminante, en g/s; u es la velocidad del viento en la altura de emisión, en m/s; σ_y es la desviación estándar de la distribución de concentración en la dirección transversal, en m, a una distancia x viento abajo de la fuente; σ_z es la desviación estándar de la distribución de concentración en la dirección vertical, en m, a una distancia x viento abajo de la fuente; y π es la constante matemática pi.

Dispersión de contaminantes a partir de la entropía

Desde un punto de vista histórico, la termodinámica se ha centrado en el estudio de procesos en equilibrio en los cuales el determinismo funciona correctamente. La reversibilidad y el orden definen dichos procesos. Sin embargo, Prigogine observa que lejos de la situación de equilibrio aparecen espontáneamente nuevos tipos de estructuras (Eckert, Bestehorn y Thess, 1998). Del caos surgen estructuras ordenadas que exigen un aporte de energía para conservarse, que no mantienen relaciones lineales y que no son posibles de predecir justamente por su carácter no lineal. Cercano al punto en el que se organizan estructuras disipativas se observan grandes fluctuaciones que en lugar de amortiguarse pueden llegar a expandirse por todo el sistema llevándolo a nuevas situaciones que son cualitativamente muy diferentes de las que se encuentran cerca del equilibrio. La termodinámica muestra cómo los sistemas capaces de alejarse del determinismo tienen que situarse lejos del equilibrio. Hay que distinguir, por ello, condiciones del equilibrio, condiciones del no-equilibrio, proceso que conduce de uno a otro y umbral que separa a ambos, ver Figura 3:

Fig 3. Dinámica de estructuras disipativas (Manríquez, 1987).

En un principio se tienen unas condiciones de equilibrio (sean cuales sean éstas) en el que se producen unas fluctuaciones respecto de dichas condiciones que con el paso del tiempo se amortiguan. Si se va aportando energía las fluctuaciones van siendo más grandes pero el sistema aún consigue amortiguarlas. Hasta que llega un momento en el que cierto umbral, U , se supera. La fluctuación ya no se amortigua, sino que se estabiliza en un estado alejado del equilibrio original pero igualmente estable mientras continúe el aporte de energía: se ha formado una estructura disipativa (Manríquez, 1987). La relación de Gibbs de la termodinámica clásica del equilibrio establece que (Liu et al., 2013):

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} dN_j \quad (2)$$

donde S es la entropía que contiene toda la información posible concerniente al sistema termodinámico en estudio, T es la temperatura, U es la energía interna total, p es la presión, V es el volumen que contiene al sistema, μ_j es el potencial químico para la j -ésima especie componente (medido en Gibbs/mol) y se define por:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (3)$$

Se observa que, si un sistema contiene más de una especie de partículas, hay un potencial químico diferente asociado a cada especie, definido como el cambio en energía cuando el número de partículas de esa especie se incrementa en una unidad. El potencial químico es un parámetro fundamental en termodinámica y se asocia a la cantidad de materia. N_j número de partículas de la j -ésima especie que puede escribirse como $N_j = \rho_j / \rho$ donde ρ_j es la densidad de la componente j -ésima tal que $\rho = \sum \rho_j$ y $\sum N_j = 1$. Dividiendo la ecuación (2) por la masa total M , se obtiene:

$$d \frac{S}{M} = \frac{1}{T} d \frac{U}{M} + \frac{p}{T} d \frac{V}{M} - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} d \frac{N_j}{M} \quad (4)$$

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} d \left(\frac{1}{\rho} \right) - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} dn_j \quad (5)$$

Al dividir por dt la ecuación (4):

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \frac{d \left(\frac{1}{\rho} \right)}{dt} - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} \frac{dn_j}{dt} \quad (6)$$

Usando la Primera Ley de la Termodinámica, la ecuación de continuidad y la ecuación de balance por componentes y reescribiendo la derivada local de la entropía $S = V \cdot s$, donde V es el volumen, se determina la razón de emisión de entropía por unidad de volumen, s :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla^* \left(s\vec{v} + \frac{1}{T} \vec{J}_{\text{Flujo de Calor}} - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} \vec{J}_{\text{Flujo difusivo de masa},j} \right) + \sigma \quad (7)$$

Según Onsager (Onsager, 1931; Li et al., 2020), la componente j del flujo de calor es:

$$J_{\text{flujo de calor},j} = J_{q,j} = -K \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad \text{unidades S.I.:} \left[\frac{\text{Joules}}{\text{seg m K}} \right] \left[\frac{\text{K}}{\text{m}} \right] \quad (8)$$

En esta ecuación K es la conductividad térmica, mientras que:

$$\vec{J}_{\text{Flujo difusivo de masa},j} = \vec{J}_{m,j} = \rho_{r,j} (\vec{v}_j - \vec{v}) \quad \text{unidades S.I.:} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \left[\frac{\text{m}}{\text{seg}} \right] \quad (9)$$

Donde $\vec{v}_j$ es la componente j de la velocidad relacionada a $\vec{v} = \sum \rho_j \vec{v}_j / \rho$, $\rho_{r,j}$ es cantidad de moles de la especie j en el volumen V y se expresa en moles metros cúbicos y, finalmente, a σ se le denomina término de producción de entropía a los alrededores con unidades de Potencia / (Temperatura * Volumen). La expresión:

$$-\nabla^* (s\vec{v}) \quad (10)$$

Representa el flujo de entropía asociado a la configuración de las partículas constituyentes del sistema y se relaciona con sus posiciones según sus velocidades o momentum. Está físicamente ligada con el número de

arreglos posibles en que pueden tenerse todas las partículas del sistema especificado mientras conjuntos de propiedades, como la energía, se conservan. Al escribir:

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot (\vec{J}_{\text{Flujo de Calor}}) \quad (11)$$

Se tiene la tasa de acumulación local de calor. El término:

$$-\nabla \cdot \left(\frac{1}{T} \vec{J}_{\text{Flujo de Calor}} \right) \quad (12)$$

Es la razón de incremento de entropía local por unidad de volumen y el término:

$$-\nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} \vec{J}_{\text{Flujo difusivo de masa, } j} \right) \quad (13)$$

Representa la variación en el tiempo de la entropía por unidad de volumen asociada al potencial químico para todas las especies componentes. Finalmente se construye el flujo de entropía, $\vec{J}_s$ (en unidades del Sistema Internacional: J / (seg K m²) = (W / m²) / K):

$$\vec{J}_s = s\vec{v} + \frac{1}{T} \vec{J}_q - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} \vec{J}_j \quad (14)$$

Concluyéndose:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_s + \sigma \quad (15)$$

Con:

$$-\nabla \cdot \vec{J}_s \quad (16)$$

Flujo de entropía por unidad de volumen a través de la superficie cuyo contorno encierra al sistema. Analizando las unidades en ecuación [15], según el sistema internacional, a partir de:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(s\vec{v} + \frac{1}{T} \vec{J}_{\text{Flujo de Calor}} - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} \vec{J}_{\text{Flujo difusivo de masa, } j} \right) + \sigma \quad (17)$$

Se desprende:

$$\frac{1}{\text{seg}} \frac{\text{J}}{\text{K}} \left[\frac{1}{\text{m}^3} \right] \equiv \frac{1}{\text{m}} \frac{\text{J}}{\text{K}} \left[\frac{\text{m}}{\text{seg}} \right] \frac{1}{\text{m}^3} + \left[\frac{1}{\text{m}} \right] \frac{1}{\text{K}} \frac{\text{J}}{\text{K m seg}} \left[\frac{\text{K}}{\text{m}} \right] + \left[\frac{1}{\text{m}} \right] \left[\frac{1}{\text{K}} \right] \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \left[\frac{\text{m}}{\text{seg}} \right] + \frac{1}{\text{seg}} \frac{\text{J}}{\text{K}} \left[\frac{1}{\text{m}^3} \right] \quad (18)$$

La ecuación (14) es el flujo y entrega la entropía por unidad de volumen a través de la superficie de interés cuyo contorno encierra al sistema. La disipación es el resultado de un proceso irreversible que tiene lugar en sistemas termodinámicos homogéneos. En este tipo de procesos la energía se transforma de una forma inicial a una forma final, tal que la capacidad de la forma final para hacer trabajo es menor que la de la forma inicial. A través del software CDA se calcula el flujo de entropía $\partial s / \partial t$ (lado izquierdo de la ecuación (17)). Cantidad que se determina a partir de las series de tiempo de los contaminantes. El lado derecho de (17) representa las fuentes contaminantes.

Localización de las medidas

Andacollo tiene coordenadas geográficas de Longitud: 071°6'1.84" Latitud: S30°15'38.2". Por el Oeste limita con Coquimbo, al norte con La Serena, al este con las comunas de Vicuña y Río Hurtado y al sur con la comuna de Ovalle. Su geografía está conformada por los cordones de los Andes y el Viento y la altura media supera los 1000 m.s.n.m., el clima del Departamento Minas es templado frío, semiárido, mediterráneo con una estación húmeda invernal y seca en verano. La temperatura media es de 13°C con mínimos registrados en sectores poblacionales de -20°C en invierno (-24°C en Varvarco) y de 30°C en verano (ocasionalmente en lugares altos se registran 41°C). Los vientos predominantes proceden del sector Noroeste con rapidez promedio que supera los 85 Km/ h y más. Los imprevistos vientos del Sur y Este, transportan hielos y frío. La masa húmeda resultante del Pacífico se descarga mayoritariamente en la Cordillera de los Andes, básicamente en forma de nieve y parte queda en la Cordillera del Viento. Mas allá de esta Cordillera, el aire se vuelve seco.

El modelo Gaussiano supone geometría de pluma ideal, cierto estado de equilibrio de las emisiones de contaminantes atmosféricos y una meteorología estacionaria (Rojano y Arregoces, 2016). La magnitud y dirección del viento, la altura, H , del foco emisor y su posición se miden usando de referencia el patio interior de losa de concreto, a la intemperie, de la Escuela Padre Blas Hernández Sánchez (Chequipilla s/n). La rosa de vientos, para el periodo de medida, Figura 4 (b), da las direcciones y magnitudes predominantes del viento: (i) Este, (ii) Este Nor Este y (iii) Oeste Sur Oeste. La comuna se encuentra distribuida principalmente entre el ángulo subtendido por los puntos cardinales Este – Norte, lo que determinaría una orientación natural de arrastre y dispersión de material particulado por régimen de viento dominante hacia el asentamiento urbano (Córdova et al, 2016; Wang et al, 2020).

Por otro lado, para el modelo caótico, este trabajo usa el registro de datos del SINCA correspondiente a mediciones de la Estación Andacollo (1018 msnm) con registros de material particulado horario PM10, temperatura (TEMP), humedad relativa (HR), radiación solar (RAD), presión (P), magnitud de la velocidad del viento (VV). Se debe señalar que las estaciones de Andacollo no miden PM2.5, CO y otros contaminantes aéreos que pueden ser de interés en cualquier estudio sobre efecto de contaminantes en la atmosfera (Li et al., 2018). Los datos corresponden a un período que va desde 01 de junio del 2016 hasta el 22 de septiembre del 2019, es decir a 3.2 años aproximadamente. Muchas de las Series de Tiempo se completaron con técnicas adecuadas pues su registro aparecía con datos faltantes (Pacheco et al., 2019). Se analizaron las bases de datos de 6 variables, cada una del orden de 29008 datos (lo que da un total no ideal, pero adecuado para el tratamiento numérico no lineal, de 174036 datos), con el Software Chaos Data Analyzer (CDA) que permite determinar el exponente de Lyapunov (λ), la Dimensión de Correlación (D), la Entropía de Correlación (S_K), el exponente de Hurst (H). Estos parámetros hacen posible caracterizar la naturaleza de los procesos asociados a los contaminantes en el aire (procesos reversibles o irreversibles) y su termodinámica (Pacheco et al., 2019; Liu et al., 2013)

Fig 4. (a). Imagen satelital de Andacollo (Fuente: Google Maps, 2020). (b) Diagrama de la rosa de los vientos de Andacollo con el número de horas (eje cardinal Norte) que el viento sopla en las direcciones y magnitudes indicadas.

Aplicación del modelo de dispersión gaussiana

En los últimos años la actividad minera en Andacollo muestra una creciente caída (agotamiento del recurso, precios fluctuantes, etc.) por lo que, en general, la matriz de estudio de la contaminación zonal se centraliza en la componente tierra caracterizada por los relaves mineros, que es el conjunto de desechos que dejan los procesos mineros. Constituidos usualmente por una mezcla de rocas molidas, agua y concentrados minerales residuales, hoy forman parte del terreno sobre el que Andacollo se ha ido construyendo. Este artículo se aplica a la componente aire, con los contaminantes que lo afectan. El modelo de dispersión Gaussiana presenta dificultades y una de ellas está en determinar σ_y y σ_z pues son coeficientes de dispersión turbulenta que dependen de la clase de estabilidad y de la distancia de medición al foco emisor en la dirección del viento x . Existen diversos procedimientos de aproximación al estudio de la dispersión de los contaminantes (Turner, 1994; McMullen, 1975; Martin, 1976), pero en todos es de relevancia considerar las categorizaciones atmosféricas: A: es la más inestable; B: es moderadamente inestable; C: es ligeramente inestable; D: es neutra; E: es ligeramente estable; F: es la más estable.

Para efectos de dispersión de contaminantes es deseable una condición atmosférica inestable ya que el movimiento vertical del aire se ve favorecido, generalmente, en el día cuando la radiación origina que el aire circundante en la superficie de la tierra esté más caliente y liviano respecto al aire de la atmosfera; el movimiento constante se origina cuando el aire caliente se eleva mezclándose con el frío y pesado de la parte superior y este tiende a bajar. En cambio, una condición estable obstaculiza el esparcimiento de los medios contaminantes del aire puesto que el aire más caliente se encuentra encima del frío inhibiendo así la mezcla vertical; esta condición también es conocida como inversión térmica. Se aplicó la aproximación propuesta por McMullen (McMullen, 1975) para el cálculo de la desviación de la concentración de contaminante, la cual se expresa en:

$$\sigma = e^{\left[I + J \ln x + K (\ln x)^2 \right]} \quad (19)$$

donde σ es la desviación de la concentración del contaminante, ya sea horizontal σ_y o vertical σ_z ; $\ln x$: logaritmo natural de la distancia a nivel de suelo, x expresada en kilómetros. I , J , K son constantes empíricas para una condición de estabilidad correspondiente a cada valor de σ (según Tablas de Valores para σ_y y σ_z de McMullen (McMullen, 1975)). En este estudio se seleccionaron valores en la condición moderadamente inestable).

Las constantes I , J y K se pueden obtener a partir de un ajuste por el método de los mínimos cuadrados de una función matemática que surge de las curvas propuestas por Turner (Turner, 1994). La Figura 5 muestra un decaimiento de la concentración del contaminante en la medida que su detección se aleja del foco emisor de contaminantes, considerando diferentes magnitudes del viento. Esta figura es semejante con la Figura 7 (b) que representa el decaimiento del cociente $S_{K,C}/S_{K,VM}$ según variable meteorológica.

Tabla 1. Concentración de contaminantes según orientación cardinal de vientos y distancia: (i). Vientos Este, (ii). Vientos Este-Nor- Este, (iii). Vientos Oeste -Sur -Oeste

(i).		(ii)		(iii)	
$d \text{ (km)}$	$C(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	$d \text{ (km)}$	$C(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	$d \text{ (km)}$	$C(\mu\text{g}/\text{m}^3)$
0,1	200	0,2	104	-	-
0,2	68,4	0,5	30,4	0,5	79,4
0,3	33,7	1	11,3	1,3	18,91

Fig. 5. Decaimiento de concentración de contaminante PM10 según orientación cardinal de vientos y distancia

Comparación de niveles de concentración

El modelo teórico de dispersión Gaussiana para el decaimiento de concentración de PM10, en el corto plazo, se puede comparar con medidas de campo de dos campañas (2018 y 2020) efectuadas en la ciudad de Andacollo por la Universidad Tecnológica Metropolitana, entre cuyos objetivos estaba el realizar mediciones de evolución en el tiempo de concentración de PM10. El promedio para un día fue 37.51 µg/m³. Si se compara este valor de medidas de terreno con el que predice el modelo de dispersión según orientación Este - Nor - Este (segunda fila y columna, Tabla 1, (ii)), para condiciones iniciales semejantes, con $x = 0.5$ km desde el foco emisor al punto de referencia, con $u = 6.53$ m/s promedio y $Q = 5.6$ g/s (Rojano, Arregoces, 2016), se obtiene:

$$\varepsilon_{\%r} = \left| \frac{37.51 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} - 30.40 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}}{37.51 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}} \right| \sim 18.95\% \quad (20)$$

Mostrando una diferencia porcentual si bien apreciable, susceptible de mejorar. Esto se puede interpretar como un llamado a técnicas de medición más estrictas y controladas y a una depuración del modelamiento. Realizando cálculos del error relativo porcentual para los valores de la Tabla 1 según (i), (ii), (iii) muestra diferencias porcentuales semejantes e inferiores. Notamos, además, que las partículas de la fracción gruesa tienen una velocidad de sedimentación mayor y por ello, permanecen menos tiempo en el aire y su impacto es más local.

La OMS (OMS, 2006) recomienda: Partículas gruesas (MP10): 20 µg/m³ de media anual; 50 µg/m³ de media en 24 h. En Chile, según el Diario Oficial del 24 de noviembre del 2017, la norma anual de PM10 es de 50 µg/m³ N (µg/m³ normal), y la concentración de contaminantes para la norma diaria (24 horas) es de 150 µg/m³N. A pesar de las recomendaciones realizadas por la OMS (OMS, 2006) sobre la materia, se aumentan los niveles de contaminación admitidos, liberando la entrada de más industrias (y construcciones inmobiliarias) en zonas saturadas y latentes. El promedio anual de concentración de material particulado PM10 desde el 31 de Diciembre de 2018 al 31 de Diciembre 2019 en la ciudad de Andacollo (Figura 6), según los registros de la Estación Andacollo bajo administración del SINCA, es de 44,3 µg/m³ y de 40.0 µg/m³ para 24 horas, valores promediados que están por sobre la media anual y diaria recomendada por la OMS, pero bajo la norma chilena vigente.

Fig. 6. Serie de Tiempo de concentración de PM10 (un año: 31 de Diciembre 2018 a 31 de Diciembre 2019), Estación Andacollo, Chile. La línea representa el promedio anual.

La segunda parte de este trabajo aplica la teoría del caos a series temporales (Salini, Medina, 2017), en un registro de largo plazo de 3.2 años, de: concentración de PM10, magnitud de la velocidad del viento, presión, radiación solar, temperatura y humedad relativa. El propósito es explicar, además del decaimiento de la concentración del contaminante en un período amplio, el efecto de la entropía en los procesos de interacción entre el contaminante y la meteorología, como esta conectividad afecta la capa límite atmosférica.

METODOLOGIA

El exponente de Lyapunov (λ) se define como (Salini y Pérez, 2015; Salini, 2018):

$$\lambda = \frac{1}{N} \ln \frac{d_N}{d_0} \quad (21)$$

siendo N es el número de iteraciones. Vale decir, si dos puntos de una órbita están muy próximos inicialmente, se calcula este exponente para N grande. Si luego de N iteraciones los puntos se separan, habrá indicio de posible caos en dicho sistema. Un valor positivo del máximo exponente de Lyapunov es indicio de caos (Sprott, 2003). Para una serie de tiempo dada, la suma de todos los exponentes positivos de Lyapunov define su entropía S_K y su recíproco el tiempo promedio de predictibilidad, $T_P = 1/S_K$ (Salini y Pérez, 2015; Chen et al., 2017). En la práctica el exponente de Lyapunov se obtiene a partir de esta ecuación en el límite de N, número de iteraciones, grande, para el cual la saturación es evidente. Por lo mismo, y por condiciones de estabilidad en su cálculo, se deben tener por sobre 5000 datos idealmente (Wolf et al., 1985). Por otra parte, la entropía de correlación (Sprott, 2006) se define como:

$$K_2 = \lim_{m \rightarrow \infty} \lim_{T \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \log \frac{C(m, r)}{C(m+1, r)} \sim S_K = \text{entropía de Kolmogorov} \quad (22)$$

donde $C(m, r)$ es la integral de correlación de la trayectoria reconstruida de una serie temporal, siendo m la dimensión de encaje o de embedding y r es el radio del círculo cuyo centro está sobre un objeto que se compone de puntos discretos (en dimensiones superiores a dos, los círculos se transforman en (hiper) esferas). K_2 es cero, positivo o infinito para datos regulares, caóticos o aleatorios, respectivamente. Un método para estimar K_2 para datos experimentales está basado en Grassberger y Procaccia (1983). Estas relaciones forman parte del procedimiento de cálculo numérico a través de un software que se aplica a cada serie temporal (tanto de contaminantes como de variables meteorológicas), cada una de 29008 datos, una vez que no presentan datos faltantes.

Tabla 2. Cálculo de parámetros caóticos para las variables meteorológicas y de contaminantes del estudio. Símbolos: λ : Exponente de Lyapunov; D = Dimensión de Correlación; S_K = Entropía de Correlación; H = Exponente de Hurts

	λ (bits/h)	D	S_K (bits/h)	H
PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.167 ± 0.020	4.477 ± 0.541	0.195	0.906226
HR =Húmeda Relativa, %	0.027 ± 0.007	2.514 ± 0.05	0.146	0.9743689
TEMP = Temperatura (°C)	0.499 ± 0.021	1.928 ± 0.439	0.419	0.9168313
VV = Velocidad del Viento (m/s)	0.670 ± 0.022	3.0 ± 0.968	0.306	0.8946702
P = Presión (mbar)	1.702 ± 0.038	4.019 ± 0.185	0.226	0.9677787
Rad = Radiación (W / m^2)	0.356 ± 0.025	1.135 ± 0.485	0.381	0.8221663

RESULTADOS

La presión atmosférica es una de las variables de estado del tiempo menos notable, y en la vida cotidiana casi nadie le da importancia. Sus variaciones diarias en superficie no son perceptibles, como lo es el caso de la temperatura, la precipitación, la humedad relativa o el viento. Pero la presión es de la mayor relevancia en las variaciones diarias del tiempo, ya que crea los vientos, que a su vez producen modificaciones en la temperatura o en la humedad relativa o en las precipitaciones. Por su relación con las otras variables del tiempo, las variaciones en la presión del aire son un factor de la mayor relevancia en los pronósticos del tiempo (Santiago et al., 2020). La Tabla 2 muestra en la columna del coeficiente de Lyapunov (λ) que la presión tiene el mayor valor (es la más caótica) seguida por el de la velocidad del viento, es decir son las variables más caóticas. Desde el punto de vista de las entropías de las variables meteorológicas (Kennedy et al., 2015), la más alta entropía de Kolmogorov (S_K) (Kolmogorov, 1959) la tiene la temperatura, seguida por la magnitud de la velocidad del viento que precede a la presión lo que indica que la presión juega un activo rol en los regímenes de vientos. Ordenando los datos según su persistencia, dada por el coeficiente de Hurst (H), y el cociente entre las entropías de Kolmogorov del contaminante (C) material particulado PM10 y la de las variables meteorológicas (VM). A partir de la Tabla 3 se construye la Figura 7 que da la relación de tendencia entre $S_{K,C}/S_{K,VM}$ y (a) coeficiente de Hurst H y (b) % pérdida de persistencia ($= 1 - H$)

Tabla 3. Contiene las VM, H y el cociente de entropías, $S_{K,C}/S_{K,VM}$

VM	H	% pérdida de persistencia $= 1 - H$	$S_{K,C}/S_{K,VM}$
HR(1)	0,9743689	2,563	1,3356
P(2)	0,9677787	3,222	0,8628
VV(3)	0,8946702	10,533	0,6372
TEMP(4)	0,9168313	8,317	0,5643
RAD(5)	0,8221663	17,783	0,5118

Fig.7. Cociente de entropías de C sobre VM, según (a) H y (b) $1 - H$ en el eje horizontal

Se ordenó el cociente entre las entropías de Kolmogorov del contaminante material particulado PM10 y las variables meteorológicas, $S_{K,C}/S_{K,VM}$, siguiendo una secuencia decreciente lo que determinó un orden “natural” según persistencia, de acuerdo al coeficiente de Hurst, de las variables meteorológicas (HR, P, VV, TEMP, RAD) considerando cual propicia más la sustentabilidad del contaminante. A mayor pérdida de persistencia de la VM menor posibilidad de sustentabilidad del contaminante (decae su entropía), la Tabla 3 y la Figura 7 (b) resumen estas observaciones. A continuación, se construyó el cociente entre las entropías de Kolmogorov de las VM (HR, P, VV, TEMP, R) y del contaminante material particulado PM10 $S_{K,C}/S_{K,VM}$. La Figura 8 de la Tabla 4 representa el efecto del cociente $S_{K,VM}/S_{K,C}$ sobre VM con el (a) coeficiente de Hurst y (b) % pérdida de persistencia en el eje horizontal.

Tabla 4. Cociente $S_{K,VM}/S_{K,C}$ sobre VM

VM	H	1-H	$S_{K,VM}/S_{K,C}$
HR(1)	0.9743689	2,563	0,7487
P(2)	0.9677787	3,222	1,159
VV(3)	0.8946702	10,533	1,5693
TEMP(5)	0.9168313	8,317	1,7721
RAD(5)	0.8221663	17,783	1,9538

Fig. 8. Representación del comportamiento del cociente $S_{K,VM}/S_{K,C}$ según (a) H y (b) 1-H

DISCUSIÓN

La Figura 7 (b) muestra que, en general, las variables meteorológicas localizadas de la atmósfera troposférica de Andacollo restan entropía al material particulado PM10, reduciéndole sus propiedades termodinámicas. La atmósfera es diatérmica, es decir, que no es calentada directamente por la radiación solar, sino de manera indirecta a través de la reflexión de dicha radiación en el suelo y en la superficie de mares y océanos. Las entropías totales por variables meteorológicas y por contaminante:

$$\Delta S_{K, \text{TOTAL, VARIABLES METEOROLOGICAS}} = \Delta S_{K, \text{HR, TEMP, VV, P}} = 1.097 \text{ bits/h} \quad (23)$$

$$\Delta S_{K, \text{MATERIAL PARTICULADO PM10}} = \Delta S_{K, \text{MP10}} = 0.195 \text{ bits/h} \quad (24)$$

$$\Delta S_K = \Delta S_{K, \text{MP10}} - \Delta S_{K, \text{HR, TEMP, VV, P}} = -0.902 \frac{\text{bits}}{\text{h}} \quad (25)$$

El flujo de entropía es desde la mayor (inicial) a la menor (final) por lo que la ecuación (25) da un flujo negativo o neguentrópico (Liu et al., 2013; Pacheco, Mera, Salini, 2019). Cantidades que, a través del principio de Landauer, pueden transformarse a unidades termodinámicas. Los resultados implican un límite a la difusión vertical y horizontal del material particulado. La Figura 8 (b) muestra que el contaminante estudiado tiene un efecto de amortiguamiento débil ya que no se observa un decaimiento de la curva de tendencia de la entropía de las variables meteorológicas. Estas amortiguan los efectos del contaminante estudiado y sus propiedades termodinámicas: calor, capacidad para hacer trabajo y energía interna (la suma de todas las energías existentes en el sistema contaminante (cinética, térmica, potencial, etc.)), lo que es corroborado por el decaimiento asintótico del cociente $S_{K,C}/S_{K,VM}$, Figura 7 (b). En definitiva, impiden que la perturbación provocada por la acción del contaminante PM10 se pueda expandir por todo el sistema llevándolo a nuevos estados de equilibrio, que pueden ser, cualitativamente, muy diferentes a la inicial. Así se muestra concordancia con otros estudios (Rojano y Arregoces, 2016) ya mencionado y Figura 5. De igual forma otro estudio de modelación multiescala (Santiago et al., 2020), reprodujo la dispersión de contaminantes al incluir información sobre las propiedades del flujo de viento gracias al acoplamiento con el modelo meteorológico.

Wang demostró (Wang et al., 2020) que el viento corriente abajo puede promover la propagación de nubes contaminantes, por el contrario, el viento corriente arriba puede suprimir la dispersión a baja intensidad y facilitar la uniformidad de la distribución de la concentración, alineándose con el uso de la rosa de los vientos.

CONCLUSIONES

Según los modelos de aproximación al fenómeno de dispersión de contaminantes aplicados se comprueba:

- 1.- En el modelo de dispersión Gaussiana, bajo categorización moderadamente inestable, se desprende un rápido decaimiento de la concentración, con la distancia al foco emisor.
2. El análisis caótico, de una data de 3.2 años, correspondientes a 174036 datos, de material particulado PM10 y variables meteorológicas (humedad relativa, temperatura, velocidad del viento) muestra que:
 - a.- El material particulado (PM10) responde a un proceso de características disipativas e irreversibles ($\lambda > 0$, $S_K > 0$) en la medida que su emisión, y la energía en el tiempo asociada (ecuación (15)), continúe invadiendo la atmósfera, dentro de la capa límite, de Andacollo.
 - b.- Esta dinámica del PM10 no amortigua las dinámicas propias de las variables meteorológicas (VM) consideradas (Figura 7 (b)), también caóticas, las que en su conjunto reducen, en gran medida, las consecuencias del PM10 en la climatología troposférica localizada del estudio, lo que se ve corroborado por un buen horizonte de visibilidad. De este trabajo se desprende que son los flujos de entropía (de las VM) los que conservan el estado de equilibrio de la climatología local.
 - c.- Estudios en zonas de procesos minero-industrial (Arrieta, 2016) identificaron tres tipos de fuentes de emisión: las fijas dispersas (que predominan), las móviles y en baja proporción las puntuales. Los modelos de dispersión de PM10 aplicados en las zonas de topografía simple y compleja, dieron como resultado que la dirección y velocidad del viento está condicionada por la misma. Los dos modelos físicos matemáticos analizados (en el corto y largo plazo) son comparables en relación con el efecto de la meteorología sobre el contaminante. Un estudio extendido en el tiempo de las bases de datos publicas disponibles del SINCA junto a mediciones experimentales permitiría generalizar los resultados.

AGRADECIMIENTOS

Iniciativa financiada por el Programa de Iniciación en I+D y Creación, año 2017, código L217-23, Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM), Santiago, Chile. Parte de este trabajo fue financiado por el Proyecto DINREG 04/2019, de la Universidad Católica de la Sma. Concepción.

REFERENCIAS

- Arrieta, A., *Dispersión de Material Particulado (PM10), con Interrelación de Factores Meteorológicos y Topográficos*, <https://doi.org/10.19053/1900771X.v16.n2.2016.5445>, Ingeniería Investigación y Desarrollo, 16(2), 43-54 (2016).
- Chen, Y., Wang, J. y Feng, J., *Understanding the Fractal Dimensions of Urban Forms Through Spatial*, <https://doi.org/10.3390/e19110600>, Entropy, 19(11), 600 (2017)
- Córdova A. M. y otros 7 autores, *On the Transport of Urban Pollution in an Andean Mountain Valley*, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.05.0371>, Aerosol Air Qual. Res., 16, 593–605 (2016)
- Đorđević, D., Milanković, J.D., Pantelić, A., Petrović, S., Gambaro, A., *Coarse, Fine and Ultrafine Particles of Sub-urban Continental Aerosols Measured Using an 11-Stage Berner Cascade Impactor*, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.11.022>, Atmos Pollut Res., 11(3), 499-510 (2020)
- Eckert, K., Bestehorn, M., Thess, A., *Square Cells in Surface-Tension-Driven Bénard Convection: Experiment and Theory*, <https://doi.org/10.1017/S0022112097007842>, J. Fluid Mech., 356, 155–197(1998)
- Gramsch, E. y otros., *Influence of Surface and Subsidence Thermal Inversion on PM2.5 and Black Carbon Concentration*, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.066>, Atmos. Environ., 9, 290– 298 (2014)
- Gramsch, E. y otros 7 autores, *Citizens' Surveillance Micro-network for the Mapping of PM2.5 in the City of Concón, Chile*, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.04.0179>, Aerosol Air Qual Res., 20, 358–368 (2020)
- Grassberger, P. y Procaccia, I., *Characterization of Strange Attractors*, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.346>, Phys Rev Lett., 50, 346–349 (1983)
- Jomolca, Y., Lima, L. y Manduca, M., *Determinación de Concentraciones y Flujos Atmosféricos de Metales Pesados y Radionucleidos de Interés Ambiental en Deposiciones Atmosféricas Totales*, Revista Cubana de Química, 25(3), 19 (2013)
- Kennedy, I.R., Geering, H., Rose, M. T. y Crossan, A N., *A Simple Method to Estimate Entropy of Atmospheric Gases from their Action*, <https://doi.org/10.3390/e21050454>, Entropy, 21(5) (2015)
- Kolmogorov, A. N., *On Entropy per unit Time as a Metric Invariant of Automorphisms*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 124, 754-755 (1959)

- Legarreta, A., Corral, A., Delgado, M., Torres, J., Flores, J., y López, F., *Material Particulado y Metales Pesados en Aire en Ciudades Mexicanas*, Cultura Científica y Tecnológica, No 56(12) (2015)
- Li, R., Dong, Y., Zhu, Z., Li, Ch., Yang, H., *A Dynamic Evaluation Framework for Ambient Air Pollution Monitoring*, <https://doi.org/10.1016/j.apm.2018.07.052>, Appl Math Model., 65, 52-71 (2019)
- Li, Y., Sun, M., Yuan, G., Zhou, O y Liu, J., *Study on Development Sustainability of Atmospheric Environment in Northeast China by Rough Set and Entropy Weight Method*, <https://doi.org/10.3390/su11143793>, Sustainability, 11(14), 3793 (2019)
- Li, N., Zhao, P., Wang, J., Deng, Y., *The Long-Term Change of Latent Heat Flux over the Western Tibetan Plateau*, <https://doi.org/10.3390/atmos11030262>, Atmosphere, 11(3), 262 (2020)
- Liu, Y., Liu, Ch., Li, Z., *Implication of Negative Entropy Flow for Local Rainfall*, <https://doi.org/10.3390/e15093449>, Entropy, 15, 3449-3457(2013)
- Manríquez, R., *Estructuras Disipativas. De la Termodinámica a la Psicoterapia Familiar*, Revista Asociación Española Neuropsiquiatría, vol. VII (11), 435-454 (1987)
- Martin, D.O., *Comment On The Change of Concentration Standard Deviations with Distance*, <https://doi.org/10.1080/00022470.1976.10470238>, J. Air Pollut. Control Assoc., 26(2), 145 - 147(1976)
- McMullen, R.W., *The Change of Concentration Standard Deviations with Distance*, <https://doi.org/10.1080/00022470.1975.10470179>, J. Air Pollut. Control Assoc., 25(10), 1057- 1058 (1975)
- McMurry, P.H., *The History of Condensation Nucleus Counters*, <https://doi.org/10.1080/02786820050121512>, Aerosol Sci Tech, 33(4), 297-322 (2000)
- Molina, C., Toro, A. R., Morales, R.G.E., Manzano, C. y Leiva-Guzmán, M.A., *Particulate Matter in Urban Areas of South-central Chile Exceeds Air Quality Standards*, <https://doi.org/10.1007/s11869-017-0459-y>, Air Qual. Atmos. Health., 10, 653–667 (2017)
- OMS, Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre (2006)
- Onsager, L., *Reciprocal Relations in Irreversible Processes I*, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405>, Phys. Rev., 37, 405–426 (1931)
- Pacheco, P., Mera, E. y Salini, G., *Medición Localizada de Contaminantes Atmosféricos y Variables Meteorológicas: Segunda Ley de la Termodinámica*, <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642019000300105>, Inf. Tecnol., 30(3), 105-116 (2019)
- Rojano, R.E., Mendoza, Y.I., Arregoces, H., Restrepo, G.M., *Dispersión de Contaminantes del Aire (PM₁₀, NO₂, CO, COV y HAP) emitidos desde una Estación Modular de Compresión, Tratamiento y Medición de Gas Natural*, <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642016000500012>, Inf. Tecnol., 27(5), 99-110 (2016)
- Salini, G. y Pérez, P., *A Study of the Dynamic Behavior of Fine Particulate Matter in Santiago, Chile*, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.10.0323>, Aerosol Air Qual. Res., 15, 154-165 (2015)
- Salini, G.A., Medina, E., *Estudio sobre la Dinámica Temporal de Material Particulado PM₁₀ Emitido en Cochabamba, Bolivia*, <http://dx.doi.org/10.20937/RICA.2017.33.03.07>, Rev. Int. Contam. Ambient., 33 (3), 437- 448 (2017)
- Salini, G.A., *Understanding the Chaotic Behavior of Particulate Matter Concentrations using Nonlinear Techniques*, <http://doi.org/10.2495/AIR180121>, Wit Trans Ecol Environ., 30, 129-140 (2018)
- Santiago, J. L. y otros, *Performance Evaluation of a Multiscale Modelling System Applied to Particulate Matter Dispersion in a Real Traffic Hot Spot in Madrid (Spain)*, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.10.001>, Atmos Pollut Res., 11, 141 -155 (2020)
- SINCA, Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire en Chile (2020).
- Sprott, J. C., *Chaos Data Analyzer software* (1995)
- Sprott, J. C., *Chaos and time-series analysis*, Oxford University Press: Oxford, UK (2003)
- Spurny, K.R., *Atmospheric Condensation Nuclei P. J. Coulter 1875 and John Aitken 1880 (Historical Review)*, <https://doi.org/10.1080/027868200303777>, Aerosol Sci Tech., 32(3), 243-248 (2000)
- Turner, D.B., *Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates: An Introduction to Dispersion Modeling*, Second Edition, CRC Press LLC: Boca de Ratón, Florida (1994)
- US EPA, Emissions Factors & AP 42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors (2019)
- Wang, H., Li, S., Zhu, Z., Huai, W., *Analyzing Solute Transport in Modeled Wetland Flows under Surface Wind and Bed Absorption Conditions*, <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119319>, Int J Heat Mass Tran., 150, 119319 (2020)
- Watson, J., Chow, J., *Reconciling Urban Fugitive Dust Emissions Inventory and Ambient Source Contribution Estimates: Summary of Current Knowledge and Needed Research*. Desert Research Institute. Energy Environmental Engineering Desert. University and Community College System of Nevada (2000).
- Wolf, A., Swift, J.B., Swinney, H.L. y Vastano, J.A., *Determining Lyapunov Exponents from a Time Series*, [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(85\)90011-9](https://doi.org/10.1016/0167-2789(85)90011-9), Physica 16D, 285 - 317, North-Holland, Amsterdam (1985)