



بررسی پارامتریک رفتار هیدرولیکی پرکلرواتیلن در سیستم‌های دو فازی

منصور چترنور^۱، مهدی همایی^{۲*}، صفورا اسدی کپورچال^۳ و محمد محمودیان شوشتری^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

^۲ استاد گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

^۳ استادیار گروه علوم خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت

^۴ استاد گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز

تاریخ پذیرش: ۹۵/۲/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۴/۸/۱۲

Parametric Assessment of Perchloroethylene Hydraulic Behaviour in a Two-Phase System

Mansour Chatrenour,¹ Mehdi Homaei,^{2*} Safoora Asadi Kapourchal³ & Mohammed Mahmoodian Shoshtari⁴

¹ MSc. Student in Soil Science, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran

² Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran

³ Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agricultural Sciences, University of Guilan, Rasht

⁴ Professor, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University, Ahwaz.

Abstract

Quantitative description of soil hydraulic properties is crucial for preventing organic contamination entering the soil and groundwater. In order to assess the hydraulic behaviour of Perchloroethylene as a toxic chlorinated contaminant in soil, the retention curves for Perchloroethylene and water were determined. The Saturated hydraulic conductivity of both fluids examined was determined by the constant head method. The Perchloroethylene and water hydraulic conductivities obtained were 492.84 and 450.27 cm day⁻¹, respectively. The porous medium retention parameters were obtained based on the van Genuchten, Brooks-Corey and Kosugi retention models. Further, the unsaturated hydraulic conductivity for both fluids was obtained based on the Mualem-Brooks-Corey, Mualem-van Genuchten and Mualem-Kosugi models. The accuracy performance of the models was assessed using some statistics including ME, RMSE, EF, CD and CRM. Results indicated that the van Genuchten model provided better estimations than other models when the fluid studied was Perchloroethylene. The results further indicated that the magnitudes of the pore-size distribution parameters and the bubbling pressure parameters are reduced more in a water-air system compared to a Perchloroethylene-air system. This can be attributed to the high viscosity of water and its considerable resistance against flow. This implies that more suction is needed to drain water out from a porous medium than Perchloroethylene. Consequently, a porous medium provides less retention for Perchloroethylene at a given quantity of fluid than water. Owing to lower Perchloroethylene viscosity, the saturated and unsaturated porous medium hydraulic conductivity of Perchloroethylene was greater than that of water. Since Perchloroethylene has lower retention and larger hydraulic conductivity than water, its infiltration into a porous medium would lead to its faster movement towards groundwater.

Keywords: Soil hydraulic models, Soil retention curve, Unsaturated hydraulic conductivity.

چکیده

بین کمی ویژگی‌های هیدرولیکی خاک نقش مهمی در پیش‌گیری از ورود آلاینده‌های هیدروکربنی به خاک و آب‌های زیرزمینی دارد. به منظور بررسی رفتار هیدرولیکی پرکلرواتیلن به عنوان یک آلاینده سمی کلردار در خاک، منحنی‌های نگهداشت پرکلرواتیلن و آب در خاک رسم شد. سپس هدایت هیدرولیکی اشباع برای این دو سیال به روش بار ثابت تعیین شد که مقدار آن برای آب و پرکلرواتیلن به ترتیب ۳۹۵/۲۷ و ۴۱۰/۸۴ سانتی‌متر بر روز به دست آمد. سپس پارامترهای مدل‌های نگهداشت ون‌گنوختن، بروکس-کوری و کوسوگی و هدایت هیدرولیکی غیراشباع به عنوان تابعی از پتانسیل ماتریک خاک بر پایه‌ی مدل‌های معلم-ون‌گنوختن، معلم-بروکس-کوری و معلم-کوسوگی تعیین شد. دقت مدل‌ها به وسیله‌ی آماره‌های خطای ماکزیمم، ریشه میانگین مربعات خطا، ضریب تعیین، کارایی مدل و ضریب جرم باقی‌مانده مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که برای سیال پرکلرواتیلن، مدل ون‌گنوختن نسبت به دو مدل دیگر از دقتی بیشتر برخوردار است. مقدار پارامترهای توزیع تخلخل و نقطه ورود هوا در سیستم دو فازی آب-هوا نسبت به پرکلرواتیلن-هوا کاهش یافت. این رفتار به دلیل لزوجت و مقاومت بیشتر آب نسبت به پرکلرواتیلن در برابر جریان است. به این مفهوم که زهکشی آب نسبت به پرکلرواتیلن از محیط متخلخل به مکش بالاتری نیاز دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در یک مقدار معین از فاز مایع، آب نسبت به پرکلرواتیلن نگهداشت بیشتری دارد. به دلیل لزوجت کمتر پرکلرواتیلن، هدایت هیدرولیکی اشباع و غیراشباع محیط متخلخل برای پرکلرواتیلن بیشتر از آب است. سیال پرکلرواتیلن با توجه به هدایت هیدرولیکی بیشتر و نگهداشت کمتری که نسبت به آب دارد، در صورت ورود به محیط متخلخل حرکت سریع‌تری به سمت آب‌های زیرزمینی خواهد داشت.

کلمات کلیدی: مدل‌های هیدرولیکی خاک؛ منحنی نگهداشت خاک؛ هدایت هیدرولیکی غیراشباع خاک.

* Corresponding Author. E-mail Address: mhomaei@modares.ac.ir

۱- مقدمه

هرچند که آلاینده‌های هیدروکربنی در زیست‌بوم‌های خشک گزند کمتری برای محیط زیست دارند، لیکن چنانچه وارد اکوسیستم‌های آبی شوند، خطر واقعی آنها آشکار می‌شود. بنابراین تعیین ویژگی‌های فیزیکی این آلاینده‌ها از عوامل بسیار مهم در مقابله با حرکت آنها در محیط و تخریب زیست‌بوم است. برای دستیابی به روش‌های پاک‌سازی و حذف NAPL ها از محیط زیست، نیاز به اطلاعاتی معتبر و دقیق درباره ویژگی‌های هیدرولیکی این آلاینده‌ها در محیط‌های متخلخل است [۱۷]. از مهم‌ترین ویژگی‌های هیدرولیکی مکان‌های آلوده می‌توان به هدایت هیدرولیکی و نگهداشت خاک اشاره کرد [۱۵ و ۱۶]. از آنجا که تعیین دقیق این ویژگی‌های هیدرولیکی در محیط‌های متخلخل بسیار دشوار و پرهزینه است، بسیاری از پژوهشگران به مدل‌سازی و شبیه‌سازی رفتار این آلاینده‌ها در انواع محیط‌های متخلخل پرداخته‌اند. معادله عمومی حرکت سیالات در خاک غیراشباع را می‌توان با استفاده از رابطه زیر توضیح داد:

$$\xi \left(\frac{\partial S_w}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \{ (k_w (\nabla h_w + 1)) \} \quad (1)$$

$$\xi \left(\frac{\partial S_o}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \{ (k_o (\nabla h_o + 1)) \} \quad (2)$$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) i + \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) j + \left(\frac{\partial}{\partial z} \right) k \quad (3)$$

که در آنها، S_w و S_o رطوبت حجمی، K_w و K_o هدایت هیدرولیکی و h_w و h_o پتانسیل ماتریک آب^۱ و NAPL و ξ تخلخل خاک است.

مدل‌هایی چند توسط پژوهشگران مختلف برای توصیف منحنی نگهداشت خاک ارائه شده است. یکی از مدل‌هایی که برای بررسی جریان نفت در خاک استفاده شده، مدل بروکس-کوری (۱۹۶۴) است [۱۸]:

$$S_e = \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) = (\alpha h)^{-\lambda} \quad (4)$$

که در آن S_e اشباع مؤثر، α عکس مکش در نقطه ورود هوا به خاک (L^{-1})، h پتانسیل ماتریک، λ شاخص توزیع اندازه تخلخل خاک، θ رطوبت حجمی خاک، θ_s رطوبت اشباع خاک و θ_r رطوبت باقی‌مانده خاک است.

یکی دیگر از مدل‌های ارائه‌شده برای نگهداشت آب در خاک، مدل ون‌گنوختن [۱۹] است که شکل کلی آن به صورت زیر است:

آلاینده‌های محیط زیست را می‌توان به دو گروه عمده‌ی معدنی و آلی تقسیم کرد [۱ و ۲]. هرچند پژوهش‌های بسیار زیادی درباره آلاینده‌های معدنی انجام شده، لیکن بسیاری از ابهامات درباره اثرات زیان‌بار آنها در زیست‌بوم باقی مانده است [۳ و ۴]. در اغلب این پژوهش‌ها زیان‌های ناشی از عناصر سنگین [۵، ۶ و ۷] و یا رها شدن زباله‌های جامد شهری [۸ و ۹] در محیط زیست بررسی شده است. پژوهش‌های اندکی نیز درباره حرکت آلاینده‌های بیولوژیک در محیط‌های اشباع و غیراشباع خاک صورت گرفته است [۱۰ و ۱۱]. آلاینده‌های آب نیز به دو گروه آلی و معدنی تقسیم می‌شوند. آلاینده‌های آلی با توجه به حالیتی که در سیستم‌های آبی دارند، شامل دو دسته محلول و نامحلول هستند. از جمله مواد محلول می‌توان به انواع نمک‌ها و از آلاینده‌های نامحلول در آب می‌توان به فاز مایع غیرآبی (NAPL)^۱ اشاره کرد. فاز مایع غیرآبی شامل دو گروه LNAPL^۲ و DNAPL^۳ است. LNAPL ها چگالی کمتری نسبت به آب دارند و روی آب به حالت شناور منتقل می‌شوند [۱۲]. حال آنکه DNAPL ها چگالی بیشتری نسبت به آب داشته و از ناحیه‌ی اشباع خاک حرکت می‌کنند. این حرکت تا زمانی ادامه دارد که حجم مواد آلاینده بر اثر فرآیند اشباع باقی‌مانده کم شود یا اینکه در اثر لایه‌ای با نفوذپذیری محدود، حرکت جانبی آنها متوقف شود. در نتیجه، مستقیماً وارد آب‌های زیرزمینی شده و موجب آلودگی آن می‌شوند [۱۳ و ۱۴].

DNAPL ها به هنگام ورود به خاک، تحت تأثیر دو نیرو قرار می‌گیرند. نیروی ثقل سبب حرکت به سمت پایین و نیروی موئینگی^۴ باعث حرکت در جهت‌های مختلف می‌شود. گرانروی این ترکیبات از مهم‌ترین ویژگی‌هایی است که بر سرعت انتقال و نفوذ NAPL ها در محیط متخلخل اثر می‌گذارد [۱۵ و ۱۶]. با افزایش لزوجت این ترکیبات، سرعت حرکت آنها در محیط متخلخل کاهش می‌یابد. هیدروکربن‌های کلریدی با لزوجت اندک همچون متیلن کلرید^۵، پرکلرواتیلن^۶، تی‌سی‌آی^۷ و کربن‌تتراکلرید دارای سرعت نفوذ بیشتری در آب هستند. این آلاینده‌ها نزدیک به ۱/۵ تا ۳/۵ برابر تندتر از آب حرکت می‌کنند. ترکیبات با لزوجت بیشتر، مانند سوخت دیزلی و نفت خام (LNAPL)، حدود ۲ تا ۱۰ برابر کندتر از آب حرکت می‌کنند [۱۳].

می‌دهند، مقدار هدایت هیدرولیکی خاک را در سیستم‌های سه‌فازی کاهش می‌دهند.

هفستی و همکاران [۲۴] منحنی نگهداشت سه‌فازی آب-پرکلرواتیلن-هوا را با اندازه‌گیری منحنی نگهداشت دوفازی بر اساس مفهوم لورت^۱ به دست آوردند و مشاهده کردند که حجم کل مایعات در محیط متخلخل شامل آب- NAPL- هوا، تابعی از فشار مویینه‌ای در سطح مشترک فاز پیوسته NAPL - هوا است. آنان نتیجه گرفتند که مفهوم لورت برای NAPL‌های غیرپخشیده‌ای همچون پرکلرواتیلن، نتایج قابل‌قبولی ارائه می‌کند و برای تعیین بخش کوچکی از منحنی نگهداشت آب-پرکلرواتیلن-هوا قابل استفاده است. لنهاارد و همکاران [۲۵] رابطه بین نفوذپذیری و فشار-اشباع سیالات را در سیستم هوا-NAPL-آب، بررسی کردند و از رابطه بین نفوذپذیری نسبی و اشباع سیالات برای تعیین اشباع باقی‌مانده استفاده کردند. این پژوهشگران دریافتند که نفوذپذیری نسبی NAPL، در حالت‌های اشباع کامل و مقدار باقی‌مانده صفر است و بدین ترتیب مدلی ریاضی برای پیش‌بینی رفتار NAPL باقی‌مانده در سیستم سه‌فازی هوا-NAPL-آب به دست آوردند.

مقایسه‌ی مقادیر اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده NAPL باقی‌مانده، تطابق مناسبی در سطح اطمینان ۹۵٪ نشان داد. نوری و همکاران در پژوهشی به بررسی اثر نفت سفید بر ویژگی‌های هیدرولیکی منحنی نگهداشت و هدایت هیدرولیکی خاک پرداختند [۱۵ و ۱۶]. آنها در پژوهش خود با استفاده از سه مدل پارامتریک، شامل مدل‌های ون‌گنوختن، بروکس-کوری و کمپل رفتار این آلاینده را در محیط متخلخل پیش‌بینی کرده و نتیجه گرفتند که این سیال نگهداشت کمتری نسبت به آب در محیط متخلخل دارد. همچنین به دلیل گران‌روی بیشتر نفت سفید و نگهداشت کمتر آن نسبت به آب، هدایت هیدرولیکی اشباع و غیراشباع کمتری در محیط متخلخل خاک دارد. مدل بروکس-کوری و کمپل نسبت به مدل ون‌گنوختن کارایی کمتری برای پیش‌بینی رفتار دو سیال داشتند و سه مدل کمپل، بروکس-کوری و ون‌گنوختن، برای نفت سفید نسبت به آب از کارایی بیشتری برخوردار بودند.

هدایت هیدرولیکی خاک توانایی خاک را در انتقال آب و یا آلاینده‌ها نشان می‌دهد و به صورت تابعی از مقدار رطوبت یا مکش خاک تعریف می‌شود. با توجه به پیچیده بودن و تغییرات نقطه‌ای در محیط‌های خاکی، پیش‌بینی پارامترهای هدایت هیدرولیکی غیراشباع، دشوار، زمان‌بر و

$$S_e = (1 + (\alpha h)^n)^{-m}, \quad m = 1 - \frac{1}{n} \quad (\Delta)$$

که در آن n و m پارامترهای توزیع تخلخل، α پارامتر نقطه عطف منحنی و S_e اشباع مؤثر است.

کوسوگی [۲۰] با این فرض که توزیع اندازه ذرات یک متغیر تصادفی از نوع لوگ نرمال است، مدلی سه‌پارامتری شامل میانگین، واریانس توزیع اندازه ذرات و بیشترین شعاع منافذ را برای منحنی نگهداشت خاک پیشنهاد کرده است:

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \begin{cases} \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(h/\alpha)}{\sqrt{2n}} \right) & h < 0 \\ 1 & h \geq 0 \end{cases} \quad (6)$$

که در آن erfc تابع خطای متمم، α نقطه ورود هوا به خاک (L^{-1}) و n انحراف استاندارد توزیع فشار کاپیلاری در منافذ تغییر یافته (-) است.

لنهاارد و بروکس [۲۱] به بررسی منحنی نگهداشت چند بستر رسی برای مایعات قطبی و غیرقطبی (آب و سالترو^۲) پرداخته و منحنی نگهداشت را به دست آوردند. آنان نتیجه گرفتند که در بسترهای رسی، در یک مقدار معین از فاز مایع خاک، آب با نیروی بیشتری نگهداشته می‌شود. این پژوهشگران دلیل نگهداشت کمتر سالترو را کشش سطحی کم و زاویه‌ی تماس بیشتر این سیال نسبت به آب، عنوان کردند. فرند و همکاران [۲۲] در سیستم‌های دوفازی پرکلرواتیلن-هوا و سه‌فازی آب-پرکلرواتیلن-هوا، ارتباط نزدیکی بین منحنی زهکشی سیالات در سیستم‌های دوفازی و سه‌فازی، در مقادیری از PCE ورودی، مشاهده کردند. این پژوهشگران مشاهده کردند که در مقادیری از اشباع سیالات به جز مقدار اشباع باقی‌مانده، از روابط فشار-اشباعی که در سیستم‌های دوفازی برقرار است، برای سیستم‌های سه‌فازی نیز می‌توان استفاده کرد. مک‌براید و همکاران [۲۳] در سیستم سه‌فازی NAPL-آب-هوا، خیز مویینگی NAPL‌هایی را بررسی کردند که ضریب پخشیدگی متفاوتی در آب داشتند، و مشاهده کردند که ناپیوستگی در توزیع مواد نفتی (با ضریب پخش شدن منفی) روی آب، نشان‌دهنده‌ی کاهش مکش ماتریک خاک در سیستم سه‌فازی NAPL-آب-هوا است. حضور NAPL‌های با ضریب پخشیدگی مثبت در سیستم سه‌فازی باعث افزایش بار فشار مویینگی می‌شود. بنابراین NAPL‌هایی که یک لایه‌ی پیوسته و غیرمتحرک در فصل مشترک آب-هوا تشکیل

با توجه به تفاوت ویژگی‌های فیزیکی آب و NAPLها، دقت و توانایی مدل‌ها برای برآورد منحنی نگهداشت NAPLها باید به صورت کمی شود. هدف از این پژوهش، تعیین پارامترهای مدل‌های منحنی نگهداشت بروکس-کوری، ون گنوختن و کوسوگی در سیستم‌های دوفازی "NAPL-هوا" و "آب-هوا" برای سیالات پرکلرواتیلن و آب در محیط متخلخل بود. تعیین هدایت هیدرولیکی اشباع در سیستم دو فازی NAPL-هوا و برآورد هدایت هیدرولیکی غیراشباع توسط مدل‌های معلم-ون گنوختن، معلم-بروکس و کوری، و مدل معلم-کوسوگی، در سیستم‌های دوفازی NAPL-هوا نیز از دیگر اهداف این پژوهش بود.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش از پرکلرواتیلن و آب به عنوان دو سیال مورد آزمون استفاده شد. پرکلرواتیلن با نام اختصاری PCE، از گروه ترکیبات آلیفاتیک کلردار با فرمول شیمیایی C_2Cl_4 بوده و جرم مولکولی و چگالی آن به ترتیب $165/83 \text{ g/ml}$ و $1/62 \text{ g/ml}$ است. این ترکیب به صورت مایعی فرار، به شدت پایدار و اغلب غیرقابل اشتعال است. حلالیت پرکلرواتیلن به اندازه 150 mg/l در دمای 20 درجه سانتی‌گراد است. در دمای 25 درجه سانتی‌گراد، نقطه ذوب و جوش PCE به ترتیب 19°C و $121/1^\circ\text{C}$ و فشار بخار آن $18/5 \text{ mmHg}$ است. پرکلرواتیلن به عنوان حلال انواع چربی‌ها و تمیزکننده خشک^{۱۳}، در خشک‌شویی‌ها، صنایع فلزی و نساجی از کاربرد گسترده‌ای برخوردار است. برخی ویژگی‌های فیزیکی سیالات استفاده‌شده در این پژوهش در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی سیالات به کاررفته در آزمایش

نام سیال	گران‌روی (cp)	کشش سطحی (dyne/cm)	چگالی (g.cm ⁻³)
پرکلرواتیلن	0/839	32/86	1/623
آب	1	72/2	1

۱. سانتی پواز

هیدروکربن‌های کلردار به دلیل خاصیت الکترون‌گاتیویته زیاد، نسبت به فرآیندهای تجزیه بیولوژیک هوازی مقاومند. پرکلرواتیلن تحت شرایط بی‌هوازی از طریق فرآیند هالوژن‌زدایی احیایی^{۱۴} به تری‌کلروآتن (TCE)، ایزومرهای دی‌کلرواتان (DCE) و سایر ترکیبات همچون وینی‌کلرید^{۱۵} و آتن تبدیل می‌شود.

پرهزینه است. به همین دلیل پژوهشگران از روش‌های آسان‌تر مانند به‌کارگیری پارامترهای منحنی نگهداشت خاک استفاده کرده‌اند. یکی از این روش‌ها که به‌صورتی فراگیر مورد استفاده قرار گرفته، مدل معلم [۲۶] است که در آن، سری‌های موازی با فرض قطع و بازاتصال (Cut and rejoining theory) تخلخل خاک لحاظ شده است:

$$K_r = S_e^{0.5} \left[\int_0^{S_e} \frac{dS_e}{h(S_e)} / \int_0^1 \frac{dS_e}{h(S_e)} \right]^2 \quad (7)$$

که در آن k_r هدایت هیدرولیکی غیراشباع محیط متخلخل است.

ون گنوختن با ترکیب مدل معلم (۱۹۷۶) با مدل نگهداشت پارامتریک خود، مدلی را به صورت زیر پیشنهاد کرد که هم‌اکنون به گونه‌ای گسترده از آن استفاده می‌شود:

$$K_r = S_e^{0.5} \{1 - [1 - S_e^m]^m\}^2 \quad (8)$$

با ترکیب مدل‌های ون گنوختن و بروکس-کوری، مدل معلم-بروکس-کوری به دست می‌آید که فرم عمومی آن به صورت زیر است:

$$K_r = S_e^{(2.5 + \frac{2}{\lambda})} \quad (9)$$

مدل معلم-کوسوگی نیز که از ادغام مدل‌های معلم (۱۹۷۶) و کوسوگی (۱۹۹۴) به دست می‌آید به صورت زیر است:

$$K(S_e) = \begin{cases} K_s S_e' \left\{ \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(h/a)}{\sqrt{2n}} + \frac{n}{\sqrt{2}} \right) \right\}^2 & h < 0 \\ K_s & h \geq 0 \end{cases} \quad (10)$$

ماکو و الک [۲۷] در خاک‌های آلوده به NAPLها تراوش^{۱۱} و هدایت هیدرولیکی جریان‌های چندفازی^{۱۲} را بررسی و مشاهده کردند که به هنگام نفوذ آب به خاک‌های آلوده به NAPLها، NAPL از مجاری درشت زهکشی می‌شود اما مقادیر زیادی از NAPL در مجاری کوچک‌تر نیز باقی می‌ماند که از تخلخل مؤثر در جریان می‌کاهد. همچنین لایه‌ای از NAPL روی ذرات خاک باقی‌مانده که موجب کاهش شعاع مجاری می‌شود. بنابراین، هدایت هیدرولیکی اشباع خاک آلوده به مواد نفتی برای آب با گذشت زمان کاهش می‌یابد.

اندازه‌گیری هدایت هیدرولیکی اشباع به روش بار پایا یا ثابت^{۱۸} انجام شد. در این روش، مقداری مشخص از خاک مورد آزمون در درون استوانه‌ای با ابعاد مشخص ریخته شد. سپس با فشردن خاک درون استوانه، جرم ویژه ظاهری مورد نظر به دست آمد. پس از برقراری جریان تحت فشار بار ثابت، دبی سیال عبوری از خاک در زمان‌های مشخص اندازه‌گیری و آنگاه هدایت هیدرولیکی اشباع خاک به دست آمد.

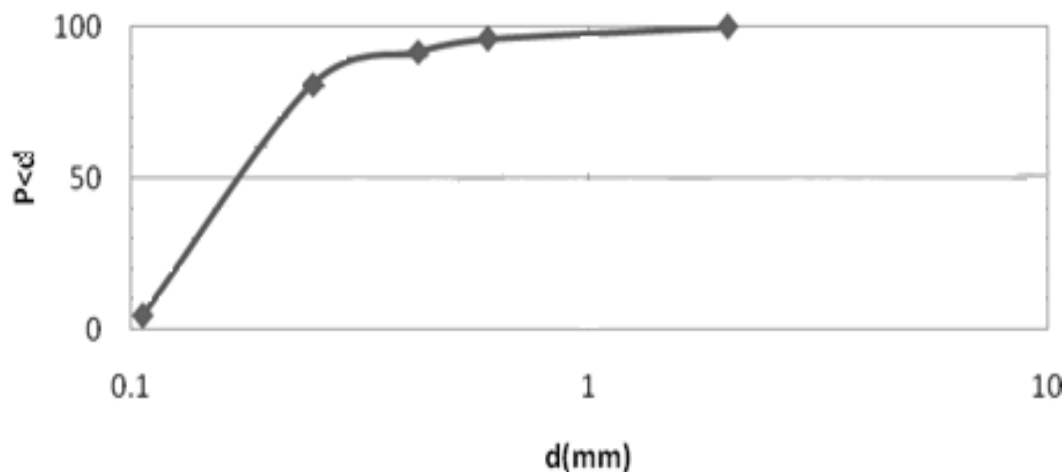
برخی ویژگی‌های خاک مورد آزمون در جدول ۲ ارائه شده است. در این جدول، پارامترهای فیزیکی σ_g و d_g به ترتیب بیانگر انحراف معیار هندسی و میانگین هندسی قطر ذرات خاک هستند.

افزون بر روش هیدرومتری، توزیع اندازه ذرات خاک به روش ستون‌های الک نیز تعیین شد. شکل ۱ منحنی تجمعی اندازه ذرات خاک به روش ستون‌های الک را نشان می‌دهد.

برای رسم منحنی‌های نگهداشت آب و پرکلرواتیلن در شن خلیج فارس، از دستگاه ستون آویزان^{۱۶} استفاده شد. ابتدا نمونه‌های خاک برای رساندن آنها به جرم ویژه ظاهری مورد نظر در یک استوانه فشرده شدند. سپس نمونه‌های فشرده‌شده روی صفحه سرامیکی قیف بوخنر^{۱۷} دستگاه ستون آویزان قرار گرفتند و از پایین با مایع اشباع شدند. با تنظیم ارتفاع سطح سیال در شاخه آزاد دستگاه از نمونه خاک (h)، نمونه‌های خاک تحت مکش‌های از پیش تعیین‌شده قرار گرفتند. فرآیند اعمال مکش تا ۲۷۰ سانتی‌متر آب ادامه یافت. در هر مرحله از اعمال مکش، مقدار سیال خارج‌شده از نمونه خاک در یک استوانه مدرج گردآوری و با کم کردن حجم سیال خارج‌شده از حجم مایع خاک پیش از اعمال مکش، مقدار حجمی سیال خاک محاسبه شد. مقدار پتانسیل ماتریک سیال خاک نیز با محاسبه اختلاف سطح سیال خیس‌کننده در شاخه آزاد و نمونه‌های خاک (h) به دست آمد. به این ترتیب، رابطه پتانسیل ماتریک و مقدار حجمی سیال خاک و نیز منحنی نگهداشت سیال در خاک به دست آمد.

جدول ۲- برخی ویژگی‌های فیزیکی شن خلیج فارس

درصد شن	درصد سیلت	درصد رس	تخلخل حجمی (%)	ρ_b (g.cm ⁻³)	ρ_p (g.cm ⁻³)	d_g (mm)	σ_g
۱۰۰	-	-	۰/۴۱	۱/۶۳	۲/۶	۱/۰۲۵	۱



شکل ۱- منحنی تجمعی توزیع اندازه ذرات شن خلیج فارس

$$ME = \text{Max} | P_i - O_i |_{(i=1)}^n \quad (11)$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2 / n} \quad (12)$$

$$CD = \sqrt{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2 / \sum_{i=1}^n (P_i - \bar{O})^2} \quad (13)$$

برای مقایسه کمی کارایی مدل‌های هیدرولیکی به‌کاررفته، از آماره‌های خطای حداکثر^{۱۹}، ریشه‌ی میانگین مربعات خطا^{۲۰}، ضریب تبیین^{۲۱}، کارایی مدل^{۲۲} و ضریب جرم باقیمانده^{۲۳} استفاده شد [۲۸ و ۲۹].

آماره‌ها و دامنه‌ی کاربرد آنها به صورت مبسوط توسط زارعی و همکاران [۲۹] ارائه شده است.

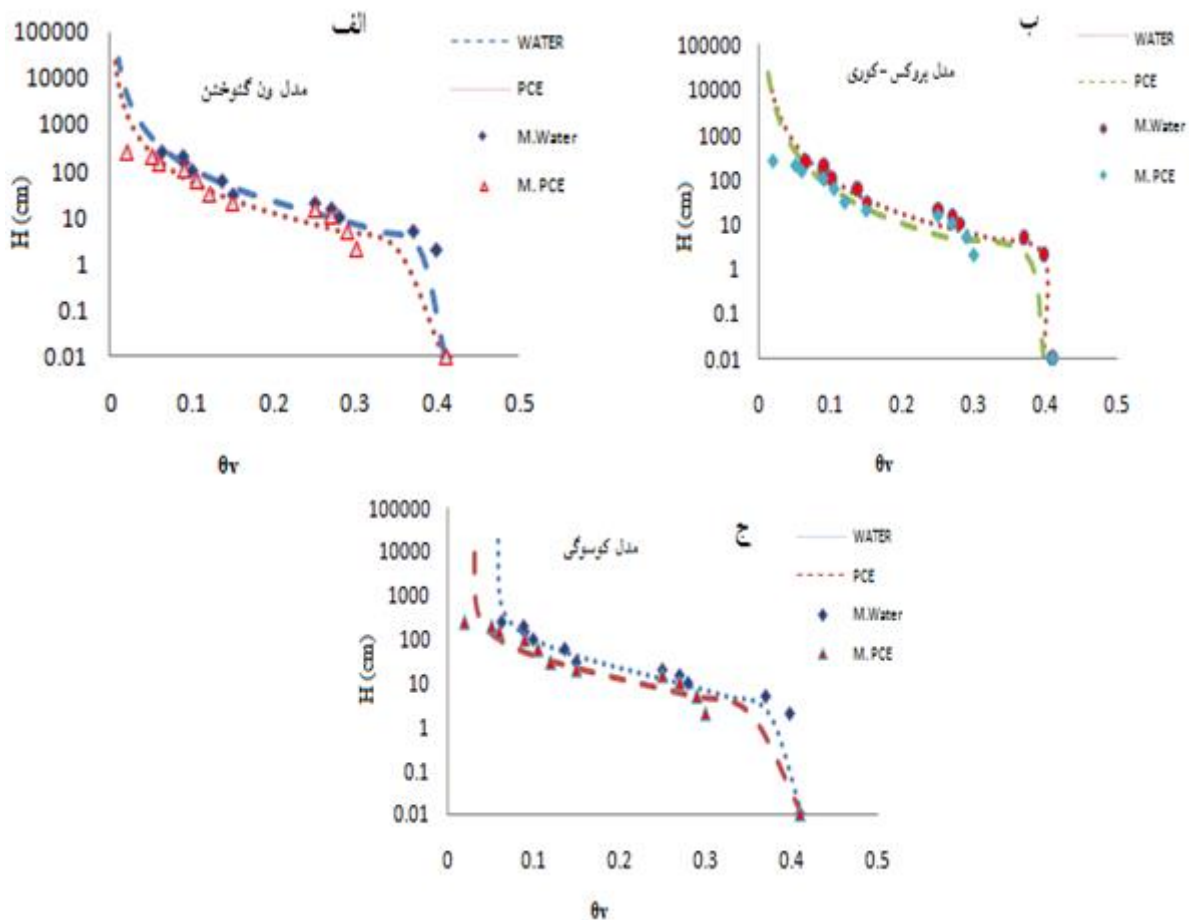
۳- نتایج و بحث

در شکل ۲ مقادیر اندازه‌گیری شده و برآورد شده منحنی‌های نگهداشت خاک مورد آزمون بر مبنای مدل‌های ون گنوختن، بروکس-کوری و کوسوگی برای هر دو سیال پرکلرواتیلن و آب نشان داده شده است.

$$EF = \left[\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2 - \sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2 \right] / \sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2 \quad (14)$$

$$CRM = \left[\sum_{i=1}^n O_i - \sum_{i=1}^n P_i \right] / \sum_{i=1}^n O_i \quad (15)$$

که در آنها، P_i مقادیر پیش‌بینی شده، O_i مقادیر اندازه‌گیری شده، \bar{O} میانگین داده‌های اندازه‌گیری شده، n تعداد داده‌ها، و SD انحراف معیار داده‌ها است. شرح این



شکل ۲- منحنی‌های نگهداشت شن خلیج فارس در سیستم‌های دو فازی برای هر دو سیال آب و پرکلرواتیلن و برازش داده‌ها بر مبنای مدل‌های ون گنوختن (الف)، بروکس-کوری (ب) و کوسوگی (ج)

پایه‌ی معادله‌ی لاپلاس که بر مبنای آن مقدار h برابر با $(2\sigma \cos \alpha) / \rho g r$ است، در مقدار مشخصی از سیال، هر چه کشش سطحی سیال (σ) کاهش و چگالی (ρ) و زاویه‌ی تماس (α) آن افزایش یابد، توانایی نگهداشت خاک برای مایع کاهش می‌یابد. از دیگر سو، بر پایه‌ی معادله‌ی نیوتن $\tau = \eta \, dv/dr$ هر چه گرانروی دینامیکی سیال افزایش یابد، مقاومت و اصطکاک سیال در برابر حرکت افزایش می‌یابد. بنابراین با

بررسی این شکل نشان می‌دهد که در مقداری معین از فاز سیال حجمی، مقدار مکش کمتری برای زهکشی پرکلرواتیلن نسبت به آب لازم است. دلیل این امر مربوط به ویژگی‌های فیزیکی این دو سیال مانند کشش سطحی سیال (σ)، زاویه‌ی تماس (α)، چگالی (ρ) و گرانروی است که بر نگهداشت آنها در خاک مؤثرند. بدیهی است که نگهداشت این دو سیال در خاک ناشی از برآیند این ویژگی‌ها است. بر

بروکس-کوری و کوسوگی است، در دو مدل ون-گنوختن و بروکس-کوری برای پرکلرواتیلن بیشتر از آب است. لیکن در مدل کوسوگی، بین دو سیال پرکلرواتیلن و آب تفاوتی معنادار وجود ندارد و در هر مدل از ترتیب آب > پرکلرواتیلن پیروی می‌کند. بنابراین پتانسیل ورود هوا برای آلاینده‌ی پرکلرواتیلن، از دو سیال دیگر بیشتر است و از ترتیب آب > پرکلرواتیلن برخوردار است.

شکل ۳ برآورد هدایت هیدرولیکی خاک برای آب و نفت خام توسط مدل‌های هیدرولیکی معلم-ون-گنوختن، معلم-بروکس-کوری و معلم-کوسوگی را نشان می‌دهند.

توجه به اینکه آب نسبت به پرکلرواتیلن دارای کشش سطحی و گرانروی کمتری است، نگهداشت بیشتری در خاک خواهد داشت.

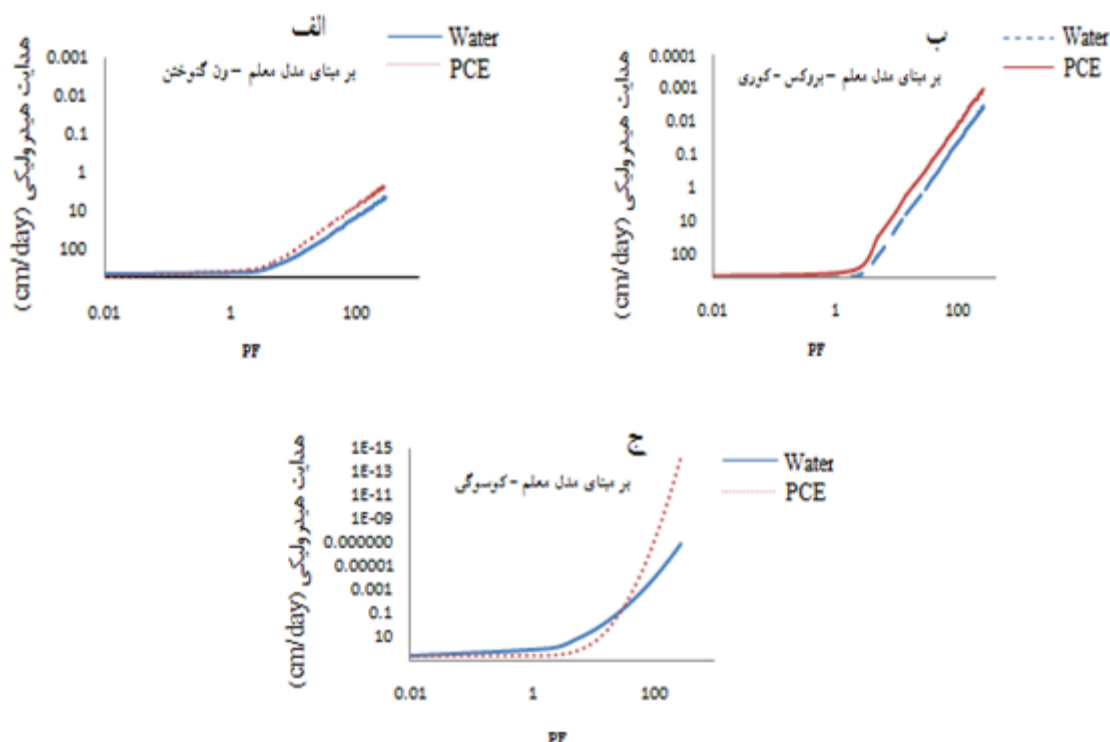
جدول ۳ پارامترهای منحنی نگهداشت و هدایت هیدرولیکی محیط‌های متخلخل مربوط به سیستم‌های دو فازی را نشان می‌دهد. پارامترهای مربوط به توزیع تخلخل n در مدل ون-گنوختن و λ در مدل بروکس-کوری و σ در مدل کوسوگی تفاوت اندکی نسبت به یکدیگر دارند. بنابراین شیب منحنی نگهداشت این سیالات به هم نزدیک بوده و تغییرات معناداری را نشان نمی‌دهند. پارامتر توزیع تخلخل از ترتیب پرکلرواتیلن < آب پیروی می‌کند. پارامتر نماینده پتانسیل ورود هوا به خاک که شامل α در مدل‌های ون-گنوختن،

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های هیدرولیکی معلم-ون-گنوختن (M-VG)، معلم-بروکس-کوری (M-BC) و کوسوگی (M-K) برای شن

خلیج فارس مورد استفاده در پژوهش

		مدل								سیال	
		M-VG			M-BC			M-K		پارامترهای مشترک	
n	m	α^1	θ_r	ℓ	α^2	λ	θ_r	α^3	σ	θ_s	K_s (cm.day ⁻¹)
۱/۴۷	۰/۳۶	۰/۳۴۹	۰/۰۰۱	۰/۵ ^۴	۰/۵۸۹	۰/۳۷	۰/۰۰۱	۰/۱۰۲	۱/۵۸	۰/۴۱	۴۱۰/۸۴
۱/۴۵	۰/۳۱	۰/۲۱۴	۰/۰۰۱	۰/۵ ^۴	۰/۳۵	۰/۳۲	۰/۰۲	۰/۰۷	۱/۶	۰/۴۱	۳۹۵/۲۷

۱. α در مدل ون-گنوختن، ۲. α در مدل بروکس-کوری، ۳. α در مدل کوسوگی، ۴. پارامتر ℓ معلم



شکل ۳- هدایت هیدرولیکی محیط متخلخل مورد آزمون در سیستم‌های دو فازی برای سیالات آب و پرکلرواتیلن بر مبنای مدل‌های معلم-ون-گنوختن (الف)، معلم-بروکس-کوری (ب) و معلم-کوسوگی (ج)

هیدرولیکی پرکلرواتیلن با شدتی بیشتر نسبت به آب صعود می‌کند. این موضوع به ویژه در مدل معلم-ون گنوختن با وضوح بیشتری مشاهده می‌شود.

در جدول ۴ آماره‌های مربوط به اعتبارسنجی برآورد منحنی‌های نگهداشت شن خلیج فارس بر مبنای مدل‌های ون گنوختن، بروکس-کوری و کوسوگی در سیستم‌های دوفازی ارائه شده است. ارقام مندرج در این جدول نشان می‌دهند که مدل ون گنوختن برای آب دارای بیشترین کارایی (۰/۹۷) و کمترین خطای باقی‌مانده (۰/۱۹) در مقایسه با آلاینده‌ی پرکلرواتیلن است. این موضوع برای دو مدل دیگر نیز صادق بوده و نشان می‌دهد که هر دو مدل دیگر برآورد بهتری از نگهداشت آب در خاک در مقایسه با پرکلرواتیلن دارند. در مورد سیال پرکلرواتیلن، مدل کوسوگی کارایی بهتری داشته است. با توجه به آماره‌ی ضریب تبیین، بیشترین پراکندگی مربوط به سیال پرکلرواتیلن در مدل بروکس-کوری است. ارزیابی مقادیر آماره‌ی ME مدل‌ها نشان می‌دهد که مدل بروکس-کوری بیشترین مقدار ME را نسبت به دو مدل دیگر به ویژه در مورد سیال پرکلرواتیلن داشته است. با توجه به نتایج موجود، مدل ون گنوختن و کوسوگی پیش‌بینی بهتری را نسبت به مدل بروکس-کوری برای دو سیال نشان داده‌اند. همچنین، CRM مثبت مدل ون گنوختن نشان دهنده‌ی کم‌برآوردی و CRM منفی مدل‌های بروکس-کوری و کوسوگی نشانگر بیش‌برآوردی این مدل‌ها است.

همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده، هدایت هیدرولیکی اشباع شن خلیج فارس برای پرکلرواتیلن بیشتر از آب است. لیکن با بررسی شکل ۳ مقایسه مقدار هدایت هیدرولیکی این سیالات در مکش‌های مختلف و همچنین مقادیر پیش‌بینی شده در سه مدل مذکور متغیر است. بدیهی است که هرچه گران‌روی سیال افزایش یابد، اصطکاک و مقاومت بیشتری در برابر جریان سیال در محیط متخلخل به وجود می‌آید. با توجه به ارقام ارائه شده در جدول ۱، ترتیب گران‌روی سیالات به صورت آب < پرکلرواتیلن است. در نتیجه، هدایت هیدرولیکی اشباع از ترتیب عکس فوق یعنی آب > پرکلرواتیلن پیروی می‌کند. از سوی دیگر، با توجه به وجود رابطه مستقیم بین گران‌روی و مقاومت هیدرولیکی خاک (R_H)، افزایش گران‌روی باعث کاهش هدایت هیدرولیکی اشباع می‌شود. همچنین با توجه به نگهداشت کمتر پرکلرواتیلن در شن خلیج فارس نسبت به آب در یک پتانسیل ماتریک برابر، مقدار مایع خاک در سیستم پرکلرواتیلن-هوا کمتر است. این پدیده موجب کاهش تخلخل مؤثر خاک در برابر جریان می‌شود. بنابراین منحنی هدایت هیدرولیکی پرکلرواتیلن نسبت به آب در قسمت بالاتری از نظر ارتفاعی قرار می‌گیرد. با توجه به شکل ۳ می‌توان دریافت که تا مکش‌های حدود ۱۵ سانتی‌متر، منحنی دو سیال اختلافی معنی‌دار با یکدیگر ندارند. لیکن از این مکش به بعد، با توجه وضعیت نگهداشت شن خلیج فارس برای NAPLها (شکل ۱)، منحنی هدایت

جدول ۴- آماره‌های محاسبه‌شده برای اعتبارسنجی مدل‌های ون گنوختن، بروکس‌کوری و کوسوگی

سیال	ME (%)	RMSE (%)	CD (-)	EF (-)	CRM (-)	مدل
پرکلرواتیلن	۰/۰۶۹	۰/۱۶	۱/۰۵۷	۰/۹۱	۰/۰۲۷	ون گنوختن
آب	۰/۰۴۶	۰/۰۱۹	۰/۴۵	۰/۹۷	-۰/۰۶۲۵	ون گنوختن
پرکلرواتیلن	۰/۰۷۶	۰/۰۱۹	۱/۰۵۸	۰/۸۹	۰/۰۱۸۰	بروکس-کوری
آب	۰/۰۶۲	۰/۰۲۲	۱/۰۱۱	۰/۹۲	۰/۰۰۸۸	بروکس-کوری
پرکلرواتیلن	۰/۰۶۹۲	۰/۰۲۳	۱/۶۲	۰/۹۰	-۰/۰۶۱	کوسوگی
آب	۰/۰۴۷	۰/۰۱۷	۰/۵۰۲	۰/۹۶	۰/۰۶۷	کوسوگی

۴- نتیجه‌گیری

برای پرکلرواتیلن از آب بیشتر می‌شود. دلیل این پدیده، بیشتر بودن حجم سیال موجود در خاک در سیستم دو فازی آب-هوا نسبت به سیستم دو فازی پرکلرواتیلن-هوا (در نتیجه نگهداشت بیشتر خاک برای آب) است. نتایج اعتبارسنجی مدل‌های هیدرولیکی نشان می‌دهد که مدل ون گنوختن و کوسوگی پیش‌بینی بهتری نسبت به مدل بروکس-کوری در نگهداشت خاک در سیستم‌های دو فازی آب-هوا و پرکلرواتیلن-هوا ارائه می‌کند. از آنجا که سیال

نگهداشت خاک برای آلاینده پرکلرواتیلن کمتر از آب است. همچنین مقدار پارامترهای توزیع تخلخل یا شیب منحنی (λ و σ) و پارامترهای نقطه ورود هوا (α) در مدل‌های هیدرولیکی در حضور پرکلرواتیلن افزایش می‌یابد. به دلیل گران‌روی کمتر پرکلرواتیلن نسبت به آب، هدایت هیدرولیکی اشباع خاک برای پرکلرواتیلن بیشتر از آب است. اما با افزایش مکش، هدایت هیدرولیکی غیراشباع محیط نیز

Monitoring and Assessment; **2013**; **185**: 4087-4096.

- [5] Jafarnejadi A.R, Homae M, Sayyad G. Large scale spatial variability of accumulated cadmium in the wheat farm grains. *Soil and Sediment Contamination Journal*; **2011**; **20**(1): 93-99.
- [6] Asadi Kapourchal So, Asadi Kapourchal Sa, Pazira E, Homae M. Assessing radish potential for phytoremediation of lead- polluted soils resulting from air pollution. *Plant Soil and Environment*; **2009**; **55**(5): 202-206.
- [7] Alipour N, Homae M, Asadi Kapourchal S, Mazhari M. Assessing *Chenopodium album* L. to tolerate and phytoextract lead from heavy metal contaminated soils. *Journal of Environmental Sciences*; **2015**; **13**(1): 105-112. [In Persian]
- [8] Eskandari M, Homae M, Mahmodi S. An integrated multi criteria approach for landfill siting in a conflicting environmental, economical and socio-cultural area. *Waste Management*; **2012**; **32**(8): 1528-1538.
- [9] Eskandari M, Homae M, Mahmodi S, Pazira E, van Genuchten M. Th. Optimizing landfill site selection by using land classification maps. *Environmental Science and Pollution Research*; **2015**; **22**: 7757-7765.
- [10] Farrokhian firouzi A, Homae M, Klumpp E, Kasteel R, Sattari M. Modeling Microbial Contaminant Transport and Deposition in Calcareous Soils under Saturated Conditions. *Journal of Water and Soil science (Science and Technology of Agriculture and Natural Resources)*; **2012**; **15**(58): 53-68. [In Persian]
- [11] Farrokhian Firouzi A, Homae M, Klumpp E, Kasteel R, Tappe W. Bacteria transport and retention in intact calcareous soil columns under saturated flow conditions. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*; **2015**; **62**(2):102-109.
- [12] Weiner E.R. Applications of environmental chemistry: a practical guide for environmental professionals: CRC Press. **2000**.
- [13] Nouri M, Homae M, Bybordi M. Parametric Investigation of Diesel Fuel-Air Capillary Pressure-Saturation Functions. *Iranian Journal of Soil and Water Research*; **2014**; **44**(4): 365-372. [In Persian]
- [14] Nouri M, Homae M, Bybordi M. Comparing Petroleum and Water Hydraulic Properties in Soil. *Journal of Water and Soil science (Science and Technology of Agriculture and Natural Resources)*; **2014**; **17**(66): 123-134. [In Persian]

پر کلرواتیلن نسبت به آب هدایت هیدرولیکی بیشتر و نگهداشت کمتری در محیط متخلخل دارد، در صورت ورود به خاک، حرکتی سریع تر به سمت آب های زیرزمینی خواهد داشت. این آلاینده ی نفتی در صورت ورود به آب های زیرزمینی، موجب تغییر در ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آب شده و زیان های جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می کند.

پی نوشت ها

- ¹Nonaqueous Phase Liquids
- ²Nonaqueous Phase Liquid Lights
- ³Dense Nonaqueous Phase Liquids
- ⁴Capillary
- ⁵Methylene Chloride
- ⁶Perchloroethylene
- ⁷1,1,1-TCA
- ⁸Matric potential
- ⁹Soltrol
- ¹⁰Leverett concept
- ¹¹Seepage
- ¹²Multiphase flow
- ¹³Dry cleaning
- ¹⁴Dehalorespiration
- ¹⁵Viny chloride
- ¹⁶Hanging water column
- ¹⁷Buchner funnel
- ¹⁸Constant Head Method
- ¹⁹Maximum Error
- ²⁰Root Means Square Error
- ²¹Coefficient of Determination
- ²²Modeling Efficiency
- ²³Coefficient of Residual Mass

منابع

- [1] Davari M, Homae M, Rahnemaei R. An analytical deterministic model for simultaneous phytoremediation of Ni and Cd from contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*; **2015**; **22**: 4609-4620.
- [2] Davari M, Rahnemaei R, Homae M. Competitive adsorption-desorption reactions of two hazardous heavy metals in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*; **2015**; **22**: 13024-13032.
- [3] Babaeian E, Homae M, Rahnemaei R. Chelate-enhanced phytoextraction and phytostabilization of lead contaminated soils by carrot, *Daucus Carrota*. *Archives of Agronomy and Soil Science*; **2016**; **62**(3): 339-358.
- [4] Jafarnejadi A.R, Sayyad G, Homae M, Davamei A.H. Spatial variability of soil total and DTPA-extractable cadmium caused by long-term application of phosphate fertilizers, crop rotation and soil characteristics. *Environmental*

- [26] Mualem, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*; **1976**; **12**(3): 513-522.
- [27] Makó A, Elek B. Comparison of Soil Extraction Isotherms of Soil Samples Saturated With Nonpolar Liquids. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*; **2006**; **6**: 331-342.
- [28] Homae M, Dirksen C, Feddes R.A. Simulation of root water uptake. I. Nonuniform transient salinity stress using different macroscopic reduction functions. *Agricultural Water Management*; **2002**; **57**(2): 89-109.
- [29] Zarei Gh, Homae M, Liaghat A.M, Hoorfar A.H. A model for soil surface evaporation based on Campbell's retention curve. *Journal of Hydrology*; **2010**; **380**: 356-361.
- [15] Nouri M, Homae M, Bybordi M. Parametric assessment of soil hydraulic functions at presence of Kerosene contaminant. *Journal of Soil and Water Resources Conservation*; **2012**; **2**(1): 37-48. [In Persian]
- [16] Nouri M, Homae M, Bybordi M. Parametric assessment of soil retention at presence of petroleum in three-phase system. *Journal of Soil and Water Resources Conservation*; **2013**; **2**(2): 15-24. [In Persian]
- [17] Nouri M, Homae M, Bybordi M. Quantitative assessment of LNAPLs retention in soil porous media. *Soil and Sediment Contamination*; **2014**; **23**: 801-819.
- [18] Brooks R.H, Corey A.T. Hydraulic properties of porous media. *Hydrology Papers, Colorado State University*; March **1964**.
- [19] van Genuchten M.T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*; **1980**; **44**(5): 892-898.
- [20] Kosugi K. Three-parameter lognormal distribution model for soil water retention. *Water Resources Research*; **1994**; **30**(4): 891-901.
- [21] Lenhard R.J.B, Brooks R.H. Comparison of Liquid Retention Curves with Polar and Nonpolar Liquids. *Soil Science Society of America Journal*; **1985**; **49**(4): 816-821.
- [22] Ferrand L.A, Milly P, Pinder G.F, Turrin R.P. A comparison of capillary pressure-saturation relations for drainage in two-and three-fluid porous media. *Advances in water resources*; **1990**; **13**(2): 54-63.
- [23] McBride J, Simmons C, Cary J. Interfacial spreading effects on one-dimensional organic liquid imbibition in water-wetted porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*; **1992**; **11**(1-2): 1-25.
- [24] Hofstee C, Dane J, Hill W. Three-fluid retention in porous media involving water, PCE and air. *Journal of contaminant hydrology*; **1997**; **25**(3): 235-247.
- [25] Lenhard R.J, Oostrom M, Dane J.H. A constitutive model for air-NAPL-water flow in the vadose zone accounting for residual NAPL in strongly water-wet porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*; **2004**; **71**(1-4): 261-282.

