

## بررسی پارامتریک توابع نگهداشت خاک در سیستم دو فازی LNAPL-ها

میلاد نوری<sup>۱</sup>، مهدی همایی<sup>\*۲</sup> و محمد بایبوردی<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۹۱/۱۰/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۷/۱۴

<sup>۱</sup>- دانشجوی کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

<sup>۲</sup>- استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

<sup>\*</sup>مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mhomaee@modares.ac.ir

### چکیده

به منظور بررسی رفتار هیدرولیکی LNAPL‌ها در خاک، منحنی‌های نگهداشت خاک برای بنزین و آب به‌وسیله‌ی دستگاه ستون آویزان بدست آمد. سپس، هدایت هیدرولیکی اشباع خاک برای سیالات بنزین و آب به روش بار ثابت تعیین شد. پارامترهای منحنی‌های نگهداشت خاک، برای آب و بنزین بر اساس مدل‌های ون‌گنوختن، بروکس-کوری و کمپبل برآورد شد. بعلاوه هدایت هیدرولیکی غیر اشباع به عنوان تابعی از پتانسیل ماتریک خاک به‌وسیله مدل‌های معلم-ون‌گنوختن، معلم-بروکس-کوری، بوردین-بروکس-کوری و کمپبل تعیین شد. مقدار پارامترهای توزیع تخلخل و پارامترهای نقطه ورود هوا در سیستم دو فازی بنزین-هوا نسبت به آب-هوا افزایش یافت. نتایج نشان داد به دلیل کشش سطحی کمتر بنزین، در مقدار معینی از فاز مایع، مکش کمتری برای خارج کردن بنزین از خاک نسبت به آب لازم است. بنابراین خاک در یک مقدار معین از فاز مایع، نگهداشت کمتری برای بنزین نسبت به آب دارد. همچنین مقیاس‌سازی منحنی نگهداشت بنزین به صورت مناسبی بر مبنای تابع مقیاسی لورت انجام شد. به دلیل لزوجت کم بنزین، هدایت هیدرولیکی اشباع محیط برای بنزین بیشتر از آب بود. لیکن در مکش‌های بیشتر از حدود ۳۰ سانتی‌متر آب، هدایت هیدرولیکی محیط برای آب بیشتر بود.

واژه‌های کلیدی: بنزین، توابع مقیاسی، مدل‌های هیدرولیکی خاک، منحنی نگهداشت خاک

## Parametric Investigation of Soil Retention Functions in Two-Phase NAPL-Air System

**M Nouri<sup>1</sup>, M Homaee<sup>2\*</sup> and M Bybordi<sup>2</sup>**

Received: 8June 2013 Accepted: 8 October 2013

<sup>1</sup>- MSc Student, Dept. of Soil Sci., Tarbiat Modares Univ., Iran.

<sup>2</sup>- Prof., Dept. of Soil Sci., Tarbiat Modares Univ., Iran.

\*Corresponding Author Email: mhomaee@modares.ac.ir

### Abstract

In order to examine hydraulic behavior of LNAPLs in soil, the soil retention and hydraulic conductivity curves for gasoline and water were determined using hanging column and constant head methods, respectively. The soil retention parameters were obtained based on van Genuchten, Brooks-Corey and Campbell's models. In addition, the soil hydraulic conductivity for both fluids were predicted based on Mualem- Brooks-Corey, Burdine- Brooks-Corey, Mualem-van Genuchten and Campbell's functions. The results indicated that the magnitudes of the pore-size distribution parameters and the bubbling pressure parameters were increased in gasoline-air system compared to water-air system. Gasoline was retained less than water owing to its negligible surface tension, yielding less needed tension to drain gasoline out from soils. The scaling of soil-gasoline retention curve was reasonably accomplished via Levrett J-function. Due to insignificant gasoline kinematic viscosity, the saturated soil hydraulic conductivity for gasoline was higher than that for water. However, under unsaturated condition soil hydraulic conductivity for gasoline was less than that for water by increasing the matric head more than approximately 30 cm water.

**Keywords:** Gasoline, Scaling functions, Soil hydraulic models, Soil retention curve

حرکت می‌کند، بخشی به صورت NAPL باقیمانده در محیط متخلخل نگهداشت می‌شود، قسمتی از NAPL به صورت گاز تصنیع و بخشی دیگر بوسیله میکروارگانیسم‌های خاک تجزیه می‌شود (بروست و دوایل ۲۰۰۰، سوگا و همکاران ۲۰۰۴). تحرک و نگهداشت مواد هیدروکربنی در محیط متخلخل به ویژگی‌های فیزیکی آلاینده همچون قابلیت خیس

### مقدمه

آلاینده‌های هیدروکربنی به دو گروه سیالات با چگالی کمتر از آب<sup>۱</sup> LNAPLs و با چگالی بیشتر از آب<sup>۲</sup> DNAPLs تقسیم می‌شوند (وینر ۲۰۰۰). هنگامی که مواد هیدروکربنی از مخازن زیر زمینی<sup>۳</sup> به خاک رها می‌شوند، بخشی از آن به سمت آبهای زیرزمینی

<sup>1</sup> Light Non-Aqueous Phase Liquids

<sup>2</sup> Dense Non-Aqueous Phase Liquids

<sup>3</sup> Underground storage tank (UST)

۲۰۰۶، نوری و همکاران ۱۳۹۱ الف). لورت (۱۹۴۱) با فرض تراکم ناپذیری خاک و سیال و با استفاده از تکنیک مقیاس‌سازی<sup>۱</sup> به برآورد منحنی نگهداشت در سیستم‌های مختلف دو فازی پرداخت. فاکتور مقیاسی لورت به صورت زیر است:

$$J(S_e) = \frac{\gamma_1 h_1}{\sigma_1} \sqrt{\frac{k_1}{\xi_1}} = \frac{\gamma_2 h_2}{\sigma_2} \sqrt{\frac{k_2}{\xi_2}} = \dots \quad [4]$$

که در آن  $J(S_e)$  تابع لورت،  $S_e$  اشباع موثر و  $k$ ،  $\gamma$ ،  $\sigma$ ،  $h$  و  $\xi$  به ترتیب بار فشار موئینگی، کشش سطحی سیال، وزن ویژه سیال، نفوذ پذیری ذاتی و تخلخل کل خاک است. همچنین اندیس‌های ۱ و ۲ نشانگر سیستم‌های مختلف (محیط متخلخل و سیال) می‌باشند. در سیستم‌های دو فازی آب-NAPL،  $h_1$  و  $h_2$  به ترتیب  $h_w$  و  $h_o$  می‌باشند.

در معادله ۴،  $\sqrt{\frac{k}{\xi}}$  نماینده طول میکروسکوپیک خاک است که فقط به ویژگی‌های هندسی خاک مرتبط است. بنابراین در محیط‌های متخلخل یکسان فاکتور مقیاسی لورت به شکل زیر قابل ساده شدن است:

$$J(S_e) = \frac{\gamma_1 h_1}{\sigma_1} = \frac{\gamma_2 h_2}{\sigma_2} = \dots \quad [5]$$

بر اساس پژوهش دموند و روبرت (۱۹۹۱) تابع مقیاسی لورت به دلیل در نظر نگرفتن اثرهای چگالی و زاویه تماس سیال-محیط متخلخل بر منحنی نگهداشت خاک در تمامی موارد قادر به برآورد منحنی نگهداشت خاک نمی‌باشد. مشکل اساسی دیگر این تابع عدم توجه به برهمکنش‌های سیال-محیط می‌باشد. به عبارت دیگر در روش مقیاسی لورت بدون در نظر گرفتن ویژگی‌های هندسی خاک، فقط ویژگی‌های سیال در نظر گرفته شده است. در حالی‌که منحنی نگهداشت خاک به مقدار زیادی به توزیع اندازه ذرات، هندسه خل و فرج محیط و برهمکنش‌های سیال-آب وابسته است (بوسبی و همکاران، ۱۹۹۵). بنابراین با دور شدن سیستم از حالت ایده‌آل و واکنش‌ناپذیر (مانند وجود مقدار زیادی رس و یا حضور سیالات واکنش پذیر با رفتارهای غیرمعمول

کنندگی<sup>۲</sup> سیال، گرانزوی سینماتیکی، جرم ویژه و کشش سطحی و ویژگی‌های فیزیکی محیط از قبیل توزیع تخلخل و شبیه هیدرولیکی وابسته است (مرسر و وادل، ۱۹۹۳). با فرض اینکه محیط متخلخل و سیالات تراکم ناپذیر باشند و با صرف نظر از وجود منبع و مصرف<sup>۳</sup>، حرکت سیالات در محیط‌های متخلخل از ترکیب معادلات اندازه حرکت و پیوستگی قابل توصیف است (ویتاکر، ۱۹۸۶):

$$\xi \left( \frac{\partial S_w}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \{ (K_{rw} K_w (\nabla h_w + \nabla z)) \} \quad [6]$$

$$\xi \left( \frac{\partial S_o}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \{ (K_{ro} K_o (\nabla h_o + \nabla z)) \} \quad [7]$$

$$\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) i + \left( \frac{\partial}{\partial y} \right) j + \left( \frac{\partial}{\partial z} \right) k \quad [8]$$

که در آنها  $\xi$  تخلخل خاک،  $S_w$  و  $S_o$  درصد حجمی به ترتیب آب و  $K_o$ -NAPL و  $K_w$ -NAPL هدایت هیدرولیکی اشباع محیط برای آب و  $K_{rw}$ -NAPL و  $K_{ro}$ -NAPL نفوذ پذیری نسبی محیط برای آب و NAPL،  $z$  پتانسیل ثقلی،  $h_o$  و  $h_w$  به پتانسیل ماتریک محیط برای آب و NAPL و  $i$  روز به ترتیب بردارهای واحد در جهت‌های کارتزینی  $x$  و  $y$  و  $z$  می‌باشند.

رابطه فشار موئینگی-حجم سیال، و هدایت هیدرولیکی-حجم سیال از پیش نیازهای حل معادله حرکت سیالات در محیط متخلخل هستند. منحنی نگهداشت خاک<sup>۴</sup> بیانگر رابطه بین پتانسیل ماتریک (یا فشار موئینگی) و مقدار حجمی فاز مایع محیط است. منحنی نگهداشت و هدایت هیدرولیکی محیط‌های متخلخل تابع ویژگی‌های خاک و مایع خاک هستند. بنابراین با تغییر ویژگی‌های فیزیکی مایع خاک منحنی نگهداشت و هدایت هیدرولیکی نیز تغییر می‌کند (پاین و همکاران، ۲۰۰۸). تا کنون تلاش‌های زیادی برای برآورد منحنی نگهداشت خاک در سیستم‌های دو فازی-NAPL-هواء و NAPL-آب و سه فازی NAPL-آب-هواء انجام شده است (برادفورد و لای، ۱۹۹۶، یستوهال و همکاران، ۱۹۹۸، لنهرد و اوستروم، ۱۹۹۸، هلاند و سکیولاند

<sup>1</sup> Wettability

<sup>2</sup> Source and sink

<sup>3</sup> Soil retention curve

توابع انتقالی را به جای فاکتورهای مقیاس‌سازی برای برآورد منحنی نگهداشت مشتقات نفتی پیشنهاد کرد. نوری و همکاران (۱۳۹۱) به بررسی پارامتریک نگهداشت نفت سفید و آب در محیط‌های دو فازی پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که مقدار پارامترهای توزیع تخلخل مدل‌های هیدرولیکی تقریباً بودن تغییر و پارامترهای نقطه ورود هوا در حضور نفت سفید افزایش یافت.

تاکنون تلاش‌های بسیاری برای مدل‌سازی منحنی نگهداشت خاک صورت گرفته است (لای و همکاران ۱۹۹۷). بروکس و کوری (۱۹۶۴) با بهکار بردن ماده نفتی سالتروول<sup>۲</sup> مدلی تجربی برای برآورد منحنی نگهداشت خاک ارائه کردند:

$$S_e = \left( \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) = (\alpha h)^{-\lambda} \quad [6]$$

که در آن  $h$  بار فشار مویینگی سیال،  $\alpha$  پارامتری است که با پتانسیل ماتریک نقطه ورود هوا رابطه معکوس دارد،  $\lambda$  پارامتر چگونگی توزیع تخلخل،  $S_e$  اشباع موثر،  $\theta_s$  مقدار حجمی فاز مایع خاک در حالت اشباع خاک و  $\theta_r$  رطوبت باقیمانده آ است.

کمپبل (۱۹۷۴) نیز معادله تجربی زیر را برای پیش‌بینی رابطه پتانسیل ماتریک و رطوبت خاک ارائه داده است:

$$\theta = \theta_s \left( \frac{h}{h_0} \right)^{-(1/b)} \quad [7]$$

که در آن  $h$  بار فشار مویینگی سیال در محیط متخلخل،  $h_0$  پتانسیل ماتریک خاک در نقطه ورود هوا به خاک و  $b$  پارامتر توزیع تخلخل و برابر با عکس  $\lambda$  (معادله ۶) است.

ون‌گنوختن (۱۹۸۰) نیز مدلی برای برآورد منحنی نگهداشت خاک ارائه داده است که برای دامنه وسیعی از محیط‌های متخلخل کارآیی مطلوبی ارائه نموده است:

$$S_e = (1 + (\alpha h)^n)^{-m}, \quad m = 1 - \frac{1}{n} \quad [8]$$

و پیچیده) اعتبار فاکتور مقیاسی لورت تحت تاثیر قرار می‌گیرد. ریبل و همکاران (۱۹۸۹) به مدل سازی انتقال و سرنوشت بنزین در محیط‌های غیر اشباع شنی پرداختند. لی و همکاران (۱۹۹۸) منحنی نگهداشت دو خاک شنی را در سه سیستم دو فازی آب- هوا، NAPL- هوا و NAPL- آب بر مبنای روش جریان خروجی چند گامی<sup>۳</sup> (گاردنر ۱۹۵۶) تعیین کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که نسبت پارامتر پتانسیل نقطه ورود هوا مدل ون‌گنوختن با فاکتور مقیاس‌سازی لورت رابطه مستقیم دارد. چن و همکاران (۱۹۹۹) به برآورد پارامتریک منحنی نگهداشت و هدایت هیدرولیکی دو محیط شنی در سه سیستم دو فازی آب- هوا، NAPL- هوا و NAPL- آب پرداختند. آن‌ها برای توصیف منحنی نگهداشت و هدایت هیدرولیکی از هفت مدل هیدرولیکی استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که پارامترهای توزیع تخلخل و نقطه ورود هوا در سیستم‌های دو فازی NAPL- هوا و NAPL- آب نسبت به سیستم آب- هوا بیشتر بوده است. همچنین، تغییرات پارامترهای نقطه ورود هوا نسبت به پارامترهای توزیع تخلخل بیشتر بود. به علاوه، مدل‌های گاردنر- معلم، ون‌گنوختن- معلم، بروتسارت- معلم و کوسوگی- معلم برآورد بهتری نسبت به سایر مدل‌ها داشته‌اند. شارما و محمد (۲۰۰۳) در دامنه محدودی از پتانسیل ماتریک، منحنی‌های نگهداشت یک خاک شنی را در سیستم‌های دو فازی آب- هوا، NAPL- آب و NAPL- هوا مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها همچنین برای برآورد منحنی‌های نگهداشت مایع خاک در محیط‌های دو فازی از مدل ون‌گنوختن استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که مقدار پارامترهای توزیع تخلخل مدل ون‌گنوختن (۶) و (۷) و پارامتر نقطه ورود هوا به خاک مدل ون‌گنوختن (۸) افزایش یافت، که این حاکی از کاهش نگهداشت محیط متخلخل شنی برای LNAPL بود. ماکو (۲۰۰۵) منحنی نگهداشت خاک برای NAPL‌ها را با استفاده از ویژگی‌های زود یافته مقدار ماده آلی، توزیع اندازه نرات و مقدار کلسیم خاک برآورد کرد. او استفاده از

<sup>2</sup> Soltrol

<sup>3</sup> Residual saturation

<sup>1</sup> Multi-step outflow

است. هدف از این فرض محاسبه کردن حالت‌های مختلف جریان در درون محیط متخلخل است. همچنین در این مدل‌ها توزیع خلل و فرج و مفاهیم آماری بسیار اهمیت دارند. از جمله این مدل‌ها می‌توان به مدل معلم (۱۹۷۶) اشاره کرد:

$$K_r = S_e^\ell \left[ \int_0^{S_e} \frac{dS_e}{h(S_e)} / \int_0^1 \frac{dS_e}{h(S_e)} \right]^2 \quad [11]$$

که در آن  $\ell$  پارامتر باز اتصالی منافذ خاک و  $S_e^\ell$  فاکتور اعوجاج است.

در مطالعات مختلف مقادیر و دامنه‌های متفاوتی برای پارامتر  $\ell$  گزارش شده است. معلم (۱۹۷۶) مقدار میانگین  $0/5$  را برای  $45$  نمونه خاک پیشنهاد کرد. یاتس و همکاران (۱۹۹۲) با مطالعه  $36$  نمونه خاک مختلف، مقدار  $\ell$  را از  $-3/21$  تا بیشتر از  $100$  گزارش کردند. شاه و کلین (۱۹۹۰) دامنه  $-8/72$  تا  $14/8$  و میانگین  $0/62$  را برای پارامتر  $\ell$  گزارش کردند. به دلیل آن‌که تعیین مقدار  $\ell$  گاه‌ها هزینه‌بر و وقت‌گیر می‌باشد، در بسیاری از پژوهش‌ها مقدار میانگین  $0/5$  برای پارامتر  $\ell$  مدل معلم در نظر گرفته شده است.

ونگوختن مدل منحنی نگهداشت ونگوختن (معادله ۸) و مدل بروکس-کوری (معادله ۶) را با مدل معلم تلفیق و نتایج حاصل از مدل‌های تلفیقی معلم-بروکس-کوری (معادله ۱۲) و معلم-ونگوختن (معادله ۱۳) را مقایسه کرده است:

$$K_r = S_e^{(2.5 + \frac{2}{\lambda})} \quad [12]$$

$$K_r = S_e^\ell \{1 - [1 - S_e^m]^m\}^2 \quad [13]$$

که در مدل معلم-ونگوختن  $\ell$  اغلب برابر با  $0/5$  در نظر گرفته می‌شود.

همچنین کمپیل (۱۹۷۴) با حل معادله چایلز و کولیس-جورج (۱۹۵۰)، مدل هدایت هیدرولیکی خود را به صورت زیر ارائه داد:

$$K_r = (\frac{\theta}{\theta_s})^{2b+2+p} \quad [14]$$

که در آن، فرض  $p=1$  نتایج مناسب‌تری برای اکثر نمونه‌های خاک ارائه می‌دهد (جکسون ۱۹۷۲).

که در آن  $h$  بار فشار مویینگی سیال،  $m$  و  $n$  پارامترهای شب منحنی نگهداشت خاک و  $\alpha$  با عکس پتانسیل ماتریک نقطه ورود هوا به خاک متناسب است. پژوهش‌های زیادی برای مدل‌سازی هیدرولیکی محیط‌های متخلخل انجام شده است (معلم ۱۹۹۲، لای و همکاران ۱۹۹۷). در یکی از پژوهش‌ها، بروتسارت (۱۹۶۷) مدل‌های برآورد هدایت هیدرولیکی محیط متخلخل را به سه دسته مدل‌های متخلخل یکنواخت<sup>۱</sup>، متخلخل یکنواخت فرض برآورد شده است. در مدل‌های متخلخل یکنواخت فرض برآورد شده است. در این مدل‌ها هدایت هیدرولیکی خاک تابعی نمایی از اشباع موثر است. در مدل‌های متخلخل موازی فرض برآورده است که محیط متخلخل از چند سری لوله‌ای موازی و هم‌ قطر تشکیل شده است. به علاوه، هر مجموعه یک هدایت هیدرولیکی مشخصی دارد و مجموع آن‌ها هدایت هیدرولیکی کل یا هدایت هیدرولیکی محیط متخلخل را تشکیل می‌دهد. مدل بوردین (۱۹۵۳) از جمله مدل‌های متخلخل موازی است:

$$K_r = S_e^2 \left[ \int_0^{S_e} \frac{dS_e}{(h(S_e))^2} / \int_0^1 \frac{dS_e}{(h(S_e))^2} \right] \quad [9]$$

که در آن  $S_e^2$  فاکتور اعوجاج خاک<sup>۲</sup> است. بروکس و کوری با ترکیب معادله ۶ با معادله ۱۰ (مدل بوردین)، مدل برآورد هدایت هیدرولیکی بوردین-بروکس-کوری (مدل ۱۰) را ارائه داده‌اند:

$$K_r = S_e^{(3+\frac{2}{\lambda})} \quad [10]$$

مدل‌های سری‌های موازی اساساً نوعی مدل متخلخل موازی هستند. با این تفاوت که در آن‌ها فرض قطع و بازاتصالی<sup>۳</sup> لحاظ شده است. بدین‌گونه که اگر فرض کنیم یکدسته از مجاری خاک را در یک صفحه قطع کنیم و پس از آن دوباره آن‌ها را به یکدیگر متصل کنیم، از نظر آماری امکان بوجود آمدن حالات مختلفی

<sup>1</sup> Uniform pore size models

<sup>2</sup> The parallel models

<sup>3</sup> The series-parallel models

<sup>4</sup> Tortuosity

<sup>5</sup> Cut and rejoining theory

در این پژوهش برای رسم منحنی‌های نگهداشت آب و بنزین برای خاک از دستگاه ستون آویزان<sup>۱</sup> استفاده شد. آزمایش‌ها در آزمایشگاه فیزیک خاک داشکده کشاورزی تربیت مدرس انجام شدند. برای تعیین منحنی نگهداشت تجربی خاک، ابتدا نمونه‌های خاک از الک دو میلی متری عبور داده شدند و برای اعمال جرم ویژه ظاهری خاک در یک استوانه فشرده شدند. سپس نمونه‌های خاک بروی صفحه سرامیکی قیف بوخنر<sup>۲</sup> دستگاه ستون آویزان قرار گرفته و از زیر با مایع خیس کنده سیستم (بنزین یا آب) اشباع شدند. به‌منظور جلوگیری از تصعید سیالات (بویژه بنزین) درب قیف بوخنر با صفحات سلفونی پوشانده شد. لازم به ذکر است که سوراخی کوچک در صفحه سلفونی برای جلوگیری از کاهش فشار هوا در محفظه قیف تعییه شد. با تنظیم ارتفاع سطح مایع خیس کنده در شاخه آزاد دستگاه از نمونه خاک (h)، نمونه‌های خاک تحت مکش-های مشخصی قرار گرفتند. فرآیند اعمال مکش تا ۲۷۰ سانتی‌متر آب ادامه یافت. در هر مرحله از اعمال مکش، مقدار سیال خارج شده از نمونه خاک در یک استوانه مدرج جمع آوری شده و با کم کردن حجم سیال خارج شده از حجم مایع خاک قبل از اعمال مکش، مقدار حجمی مایع خاک محاسبه شد. مقدار پتانسیل ماتریک مایع خاک نیز با محاسبه اختلاف سطح مایع خیس کنده در شاخه آزاد و نمونه‌های خاک (h) بدست آمد. بدین ترتیب رابطه پتانسیل ماتریک و مقدار حجمی مایع خاک (منحنی نگهداشت تجربی مایع خاک) حاصل شد. از روش بار پایا<sup>۳</sup> برای تعیین هدایت هیدرولیکی خاک برای بنزین و آب استفاده شد. مقدار حجمی مایع خاک (منحنی نگهداشت تجربی مایع خاک) حاصل شد. از روش بار پایا برای تعیین هدایت هیدرولیکی خاک برای بنزین و آب استفاده شد. مقدار مشخصی از خاک مورد مطالعه را درون استوانه‌ی شفاف و با ابعاد معینی ریخته و سپس برای اعمال جرم ویژه ظاهری، خاک فشرده شد. برای جلوگیری از حبس هوا و همچنین بهم

هدف از انجام این پژوهش، بررسی رفتار هیدرولیکی بنزین و آب، و مقایسه آن‌ها با یکدیگر بود. همچنین برآورده منحنی نگهداشت خاک بوسیله مدل‌های ون‌گنوختن، بروکس-کوری و کمپبل و منحنی هدایت هیدرولیکی خاک بوسیله مدل‌های معلم-بروکس-کوری، بوردین-بروکس-کوری، معلم-ون‌گنوختن و کمپبل و بررسی دقیق پیش‌بینی مدل‌ها از دیگر اهداف این پژوهش بود. همچنین با توجه به نواقص فاکتور مقیاسی لورت، اشتاقاق فاکتور مقیاسی جدیدی که بتواند منحنی نگهداشت سیالات را با دقیقی بیشتری تخمین بزند، هدف دیگر این پژوهش بود.

## مواد و روش‌ها

خاک مورد آزمایش از مزرعه پژوهشی داشکده کشاورزی تربیت مدرس برداشت شد. برخی ویژگی‌های خاک مورد آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است. در این جدول، پارامترهای فیزیکی  $\sigma_g$  و  $d_g$  به ترتیب انحراف معیار هندسی و میانگین هندسی قطر ذرات خاک می‌باشند.

آلاینده به کار رفته در این پژوهش، بنزین بود. بنزین یکی از سبک‌ترین مشتقات نفتی است که عمدتاً دارای حدود ۴ تا ۱۲ اتم کربن است. بنزین نسبت به سایر سوخت‌های هیدرولکربنی دارای مقدار بیشتری از مواد آروماتیک سبک از قبیل بنزن، اتیل بنزن، تولوئن و زایلن (BETX) است (جانسون ۱۹۷۷). بنابراین وجود BETX‌ها در خاک و آبهای زیرزمینی شاخص مناسبی برای تشخیص وجود آلودگی محیط به بنزین است. بنزین تجاری کمتر از ۱ درصد قابلیت انحلال در آب (حدود ۵۰ تا ۱۵۰ mg/L) دارد. همچنین، حدود ۱۰ از درصد بنزین رها شده با جریان آبهای زیر زمینی حرکت می‌کند، حدود ۳۰ درصد در تخلخل محیط غیر اشباع نگهداشت می‌شود، حدود ۱۰ درصد به جو نزدیک به سطح خاک بخار می‌شود و حدود ۵۰ درصد از آلاینده رها شده به صورت شناور به روی سطح آب زیر زمینی قرار می‌گیرد (لیمن و همکاران ۱۹۹۱). ویژگی‌های فیزیکی سیالات در جدول ۲ ارائه شده است.

<sup>1</sup> Hanging column

<sup>2</sup> Buchner funnel

<sup>3</sup> Constant head method

پراکندگی مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر اندازه‌گیری شده است. هر چه مقدار  $EF$  به یک نزدیک‌تر باشد، مدل پیش‌بینی بهتری دارد (خداوردی لو و همکاران ۲۰۱۱). شاخص  $CRM$  میل مدل به پیش‌بینی دست‌بالا یا دست-پایین مدل را نشان می‌دهد. مقدار  $CRM$  منفی یعنی مدل مقادیر را بیشتر و  $CRM$  مثبت یعنی مدل داده‌ها را کمتر از داده‌های مشاهده شده پیش‌بینی کرده است. اگر مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده مدل برابر باشند، مقدار ME مشاهده شده و پیش‌بینی شده مدل برابر باشد،  $ME = 0$  و  $EF = 1$ ,  $CD = 1$ ,  $RMSE = 0$  و  $ME = 0$  است. بیان ریاضی آماره‌های فوق به صورت زیر است (همایی و همکاران ۲۰۰۲):

$$ME = \text{Max} | P_i - O_i |_{(i=1)}^n \quad [16]$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2 / n} \quad [17]$$

$$CD = \sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2 / \sum_{i=1}^n (P_i - \bar{O})^2 \quad [18]$$

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2 - \sum_{i=1}^n (P_i - \bar{O})^2}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2} \quad [19]$$

$$CD = \sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2 / \sum_{i=1}^n (P_i - \bar{O})^2 \quad [20]$$

## نتایج و بحث

شکل ۱ داده‌های مشاهده شده و داده‌های برآورد شده منحنی‌های نگهداشت خاک بر مبنای مدل-های ون‌گنوختن، بروکس-کوری و کمپیل برای آب و بنزین را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، در یک مقدار فاز مایع حجمی، مقدار مکش کمتری برای زهکشی بنزین نسبت به آب لازم است. برای توجیه این پدیده می‌بایستی عوامل موثر بر نگهداشت و پتانسیل ماتریک خاک به دقت مورد بررسی قرار گیرند. با توجه به معادله یانگ-لاپلاس<sup>۸</sup> ( $\gamma_m = -2\sigma/r$ ) و با در نظر گرفتن رابطه مستقیم کشش سطحی و پتانسیل ماتریک

خوردگی سطح خاک در اثر تلاطم جریان، جریان سیالات به خاک از پایین به بالا برقرار شد. همچنین با قرار دادن گلوله‌های شیشه‌ایی در محل ورود آب به خاک (انتهای ستون خاک) از تخریب خاک در اثر جریان جلوگیری شد. پس از اعمال جریان یکواخت تحت بار فشار ثابت، دبی سیال عبور کرده از خاک در مدت زمان مشخصی محاسبه شد. سپس با حل معادله دارسی مقدار هدایت هیدرولیکی خاک برای آب و بنزین بدست آمد. منحنی نگهداشت آب و بنزین توسط تابع هیدرولیکی ون‌گنوختن (vG)، بروکس-کوری (BC) و کمپیل تا مکش ۱۵ بار پیش‌بینی شد. منحنی هدایت هیدرولیکی خاک برای آب و بنزین بر مبنای مدل‌های معلم-بروکس-کوری (M-BC)، بوردین-بروکس-کوری (B-BC)، معلم-ون‌گنوختن (M-vG) و کمپیل برآورد شد.

در این تحقیق مقیاس‌سازی منحنی نگهداشت خاک در سیستم دو فازی بنزین هوا بر مبنای داده‌های تجربی منحنی نگهداشت آب و از طریق دو تابع مقیاسی  $J$  و  $\beta$  انجام شد. برای بررسی دقت توابع مقیاسی، مقدار این فاکتورها با نسبت بار فشار مویینگی بنزین-آب در دامنه ۰ تا ۲۷۰ سانتی‌متر آب مقایسه شد. بار فشار مویینگی بنزین و آب در مقدار یکسان مایع حجمی خاک و بر مبنای مدل ون‌گنوختن بدست آمد.

برای بررسی دقت پیش‌بینی مدل‌ها از آماره‌های خطای حدکثراً، ریشه‌ی میانگین مربعات خطأ<sup>۱</sup>، ضریب تبیین<sup>۲</sup>، کارایی مدل<sup>۳</sup> و ضریب جرم باقیمانده<sup>۴</sup> استفاده شد (همایی و همکاران ۲۰۰۲). مقادیر  $RMSE$  بالا نشان می‌دهد که چه مقدار پیش‌بینی‌ها دست‌پایین<sup>۵</sup> یا دست‌بالا<sup>۶</sup> بوده‌اند (دشتکی و همکاران ۲۰۱۰). در این پژوهش برای محاسبه  $RMSE$  از روش مارکواردت (۱۹۶۳) استفاده شد. مقادیر  $CD$  نیز، معرف نسبت بین

<sup>1</sup> Maximum Error

<sup>2</sup> Root Means Square Error

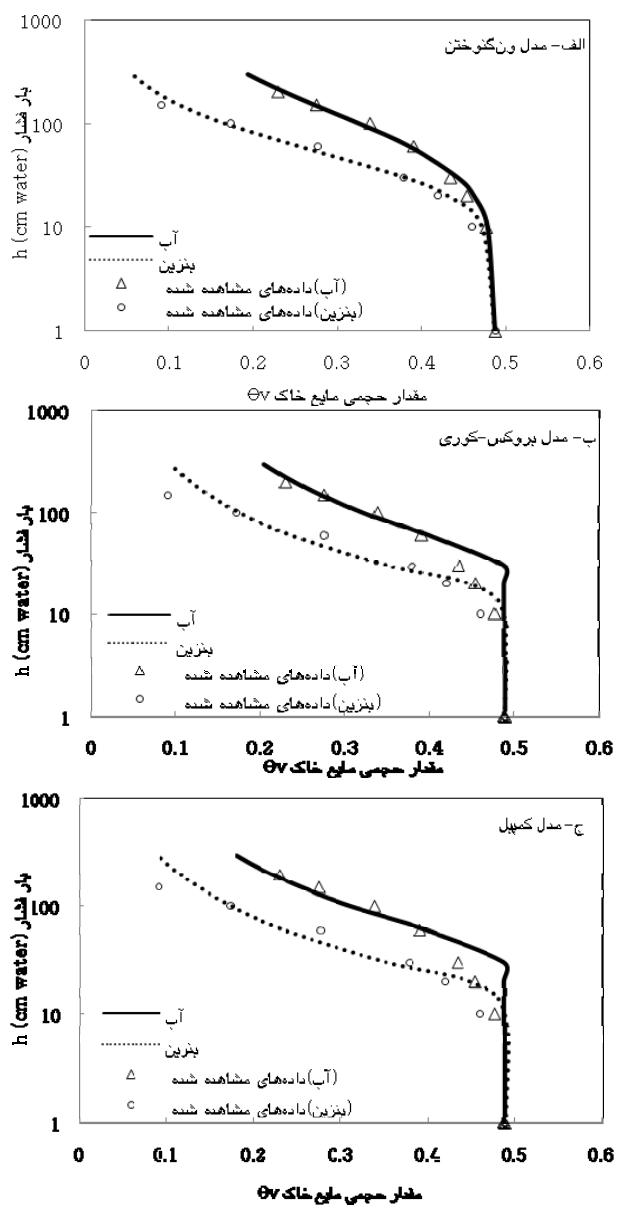
<sup>3</sup> Coefficient of Determination

<sup>4</sup> Modeling Efficiency

<sup>5</sup> Coefficient of Residual Mass

<sup>6</sup> Underestimate

<sup>7</sup> Overestimate



شکل ۱- داده‌های اندازه کیری شده و منحنی‌های نگهداشت برآورده شده خاک برای آب و بتنزین.

خاک انتظار می‌رود با کاهش کشش سطحی سیال،  
مقدار نگهداشت خاک برای سیال مربوطه کاهش یابد.  
بنابراین با توجه به مقادیر کشش سطحی بنزین و آب  
(جدول ۲) می‌توان نتیجه گرفت که در یک مقدار  
مشخص از فاز مایع، مقدار کمتری نیروی مکش برای  
خارج کردن بنزین نسبت به آب لازم است. به عبارت  
دیگر نگهداشت خاک برای بنزین در یک حجم مشخص  
مایع خاک در مقایسه با آب کمتر است. جدول ۳  
پارامترهای مدل‌های هیدرولیکی و نگوختن (G-vG)،  
علم-ونگوختن (M-vG)، بروکس-کوری (BC)،  
علم-بروکس-کوری (M-BC)، بوردین-بروکس-  
کوری (B-BC) و کمیل را نشان می‌دهد.

بر مبنای جدول ۳، مقدار پارامترهای توزیع خل و فرج یا شب منحنی ( $m$ ,  $n$  و  $b/a$ ) در سیستم دو فازی بنزین- هوا نسبت به آب- هوا افزایش یافته است. این افزایش نشان دهنده کاهش شب منحنی نگهداشت خاک در سیستم دو فازی بنزین- هوا است. به علاوه، مقدار پارامترهای نماینده پتانسیل ورود هوا ( $a$ ) و ( $h_0$ ) در منحنی نگهداشت خاک برای سیستم دو فازی بنزین- هوا نسبت به آب- هوا افزایش داشته است. با توجه به اینکه پارامترهای نماینده پتانسیل ورود هوا با عکس پتانسیل نقطه ورود هوا مرتبط هستند، این افزایش نمادی از کاهش مقدار مکش ورود هوا است. این بدان معنا است که مقدار نیروی کمتری برای خارج کردن بنزین نسبت به آب لازم است. نتایج بررسی پارامتری این پژوهش با نتایج پژوهش‌های لی و همکاران (۱۹۹۸)، چن و همکاران (۱۹۹۹)، هاپمنز و همکاران (۱۹۹۸) و شارما و محمد (۲۰۰۳) همخوانی دارد.

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی خاک مورد استفاده در آزمایش.

$\sigma_g$	dg (mm)	$\rho_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	تخلل حجمی (%)	رس (%)	سیلت (%)	شن (%)	بافت
۱۱·۰	·۱۸	۲·۵۲	۱·۲۹	۴۸·۸	۱۰·۶	۲۶·۷	۶۲·۷	sandy loam

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی سیالات به کار رفته در آزمایش.

نام سیال	وزن مخصوص (g/cm <sup>3</sup> )	گرانزوی سینماتیکی (cst <sup>-2</sup> )	گرانزوی دینامیکی (cp)	کشش سطحی (dyne/cm)
بنزین	۰/۶۸	۰/۴۴ <sup>۳</sup>	۰/۳۱	۲۲/۹ <sup>۳</sup>
آب	۰/۹۷۷ <sup>۴</sup>	۰/۸۹۷	۰/۸۹۴ <sup>۴</sup>	۶۸/۱ <sup>۴</sup>

الف. سانتی پوان، ب. سانتی استوکس، ۳. (ویلسون و همکاران ۱۹۸۹)، ۴. (استریتر و همکاران ۱۹۹۸)

ماتریک کمتر از حدود ۳۰ سانتی‌متر آب، هدایت هیدرولیکی خاک برای بنزین کمتر از آب بود. در این مطالعه فاکتور مقیاسی لورت برای داده‌های منحنی نگهداشت تجربی بر مبنای کشش سطحی سیالات (جدول ۲) حدود ۰/۳۵ بود. با تقسیم کردن داده‌های پتانسیل ماتریک منحنی نگهداشت تجربی بنزین بر آب در مقدار حجمی یکسان مایع خاک (بنزین و آب) مقدار ۰/۴۴ آب. بنابراین فاکتور مقیاسی لورت با دقت مناسبی داده‌های منحنی نگهداشت جفت سیالات (مثل بنزین-هواء) را بر مبنای جفت سیال مینا (آب-هواء) تخمین می‌زند. همچنین با توجه به مفهوم زاویه تماس پویا<sup>۱</sup> (تروپیا و همکاران ۲۰۰۷)، ناصافی دیواره مجاری خاک و ناهمگونی جنس ذرات جامد خاک از در نظر گرفتن زاویه تماس سیال-ذرات خاک در فاکتور مقیاسی ارائه شده صرفه نظر شده است. نتایج ارزیابی اعتبار مدل‌های هیدرولیکی خاک در جدول ۴ ارائه شده است. این جدول نشان می‌دهد که در هر دو سیستم دو فازی آب-هواء و NAPL-هواء، مدل ون‌گنوختن کارایی بیشتری نسبت به دو مدل کمپل و بروکس-کوری دارد. مدل‌های بروکس-کوری و کمپل منحنی نگهداشت خاک را در نمودارهای لگاریتمی به صورت دو خط متصل شده در نقطه ورود هواء برآورد می‌کند. این ناپیوستگی<sup>۲</sup> در نقطه ورود هواء به خاک سبب می‌شود که مدل‌های بروکس-کوری و کمپل داده‌های منحنی نگهداشت خاک را بیش برآورد کنند (شکل‌های ۱.ب و ۱.ج). مقادیر CRM منفی در مدل‌های بروکس-کوری و کمپل نشان دهنده بیش برآوردی مدل‌ها است. ناپیوستگی مذکور در منحنی نگهداشت برآورد شده بر مبنای مدل ون‌گنوختن دیده نمی‌شود.

شکل ۲ برآورد هدایت هیدرولیکی خاک برای آب و بنزین توسط مدل‌های هدایت هیدرولیکی معلم-بروکس-کوری، بوردین-بروکس-کوری، معلم-ون-گنوختن و کمپل را نشان می‌دهند. بررسی این نتایج نشان می‌دهد که در پتانسیل‌های صفر و نزدیک به اشباع، مقادیر هدایت هیدرولیکی خاک برای بنزین بیشتر از آب می‌باشد. لیکن در پتانسیل‌های کمتر، این روند تغییر کرده و مقدار هدایت هیدرولیکی محیط برای بنزین کمتر از آب است.

جدول ۲ نشان می‌دهد لزوجت سینماتیکی بنزین کمتر از نصف این مقدار برای آب است. در نتیجه هدایت هیدرولیکی اشباع محیط برای بنزین نسبت به آب بیشتر است. از طرف دیگر، با توجه به رابطه مستقیم بین لزوجت سینماتیکی و مقاومت هیدرولیکی خاک R<sub>H</sub>، کاهش لزوجت سینماتیکی سبب افزایش هدایت هیدرولیکی اشباع می‌شود. همچنین شکل ۲ نشان می‌دهند که با کاهش مقدار پتانسیل ماتریک، مقدار هدایت هیدرولیکی خاک برای آب و بنزین کاهش یافته است. این کاهش هدایت هیدرولیکی برای بنزین بیشتر از آب بوده است. بهگونه‌ای که در پتانسیل‌های ماتریک کمتر از حدود ۳۰ سانتی‌متر آب، مقدار هدایت هیدرولیکی برای بنزین کمتر از آب می‌باشد. دلیل این پدیده را باید در منحنی نگهداشت خاک برای آب و NAPL جستجو کرد. با توجه به شکل ۱ در یک پتانسیل ماتریک یکسان خاک، مقدار فاز مایع در سیستم‌های دوفازی NAPL-هواء کمتر از سیستم دوفازی آب-هواء است. در نتیجه در پتانسیل ماتریک‌های کمتر، مقدار کمتری مایع در سیستم‌های دوفازی NAPL-هواء وجود دارد و مقدار تخلخل موثر در جریان محیط متخازل برای هدایت بنزین کمتر از آب است. به همین دلیل در پتانسیل‌های

<sup>۱</sup> Dynamic contact angle

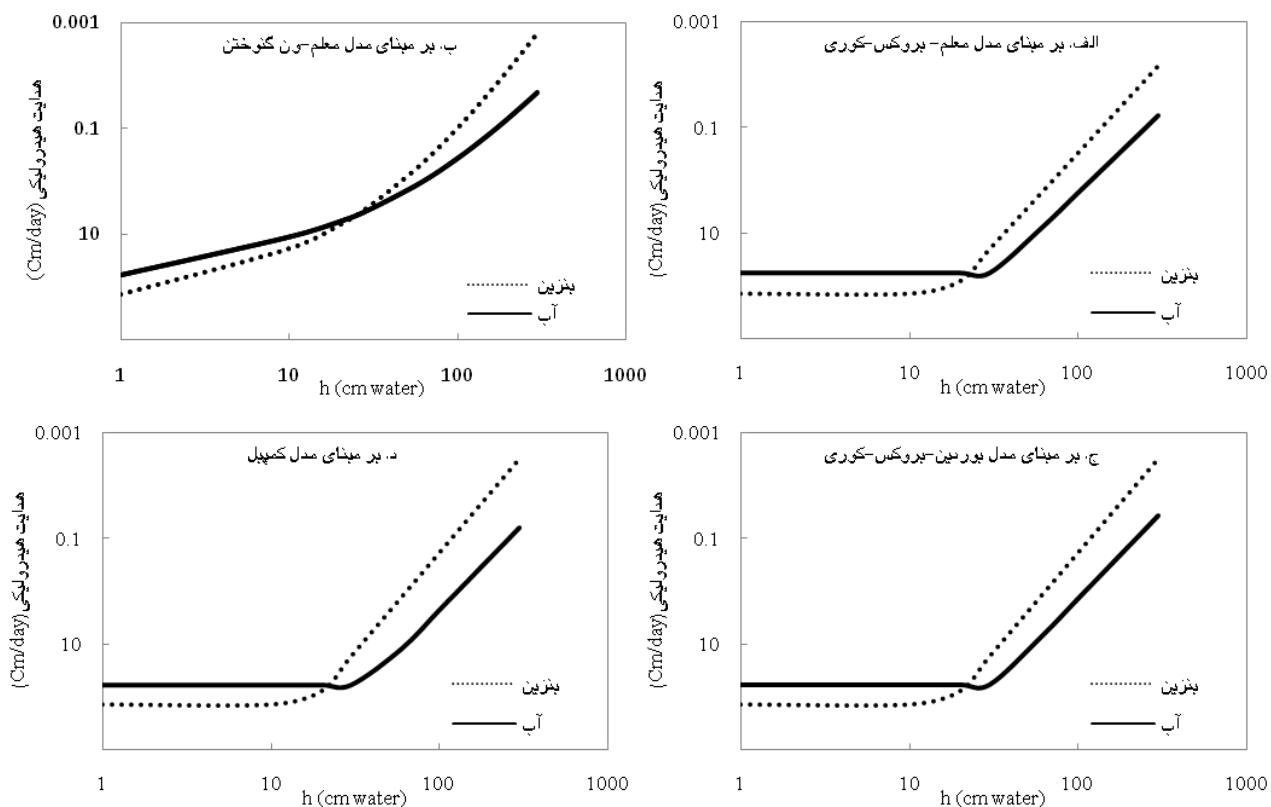
<sup>۲</sup> Discontinuity

مدل ون گنوختن به صورت فرآیندی تدریجی می‌باشد.

به عبارت دیگر نگاه مدل‌های بروکس-کوری و کمپبل به فرآیند ورود هوا به خاک به صورت نقطه‌ای و دیدگاه

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های منحنی نگهداشت و هدایت هیدرولیکی خاک.

مدل											سیال
M-vG و vG					B-BC و M-BC .BC			کمپبل		پارامترهای مشترک	
n	m	$\alpha$	$\theta_r$	$\ell$	$\alpha$	$\lambda$	$\theta_r$	$h_0$	b	$\theta_s$	$K_s$
-	-	1/cm	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>		1/cm	-	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	cm	-	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	cm/day
۱/۶	۰/۲۷	۰/۰۱۵	۰/۰۰	۰/۵	۰/۰۲۷	۰/۴۱	۰/۰۰	۳۷	۲/۴	۰/۴۹	۵۷/۸۴
۲/۰۴	۰/۵۱	۰/۰۲۶	۰	۰/۵	۰/۰۵۸	۰/۵۸	۰/۰۰	۱۷/۳	۱/۷۳	۰/۴۹	۱۳۷/۵۴
بنزین											



شکل ۲- منحنی‌های برآورد شده پتانسیل ماتریک-هدایت هیدرولیکی خاک مورد مطالعه برای بنزین و آب.

ون‌گنوختن نشان‌دهنده کم برآورده مدل ون‌گنوختن است. به علاوه، مدل‌های بروکس-کوری و کمپبل RMSE کمتری نسبت به مدل ون‌گنوختن داشته‌اند. به-

بنابراین بیش برآورده مدل‌های بروکس-کوری و کمپبل در ناحیه ورود هوا به خاک در مدل ون‌گنوختن دیده نمی‌شود (شکل ۱.الف). مقادیر CRM مثبت در مدل

نتیجه نگهداشت کمتر خاک برای بنزین) است. همچنین فاکتور مقیاسی لورت با دقت مناسبی داده‌های منحنی نگهداشت بنزین- هوا را بر مبنای داده‌های جفت سیال پایه پیش‌بینی کرد. نتایج اعتبار سنجی مدل‌های هیدرولیکی نشان می‌دهد که کارایی مدل ون‌گنوختن در برآورد منحنی نگهداشت خاک برای بنزین و آب بیشتر از مدل‌های بروکس- کوری و کمپبل است. مقدار مثبت آماره‌ی CRM مدل ون‌گنوختن نشان‌دهنده کم برآوردی مدل و مقادیر CRM منفی در مدل‌های بروکس- کوری و کمپبل نشان دهنده بیش‌برآوردی آن‌ها است. مقدار آماره RMSE مدل ون‌گنوختن نسبت به مدل‌های بروکس- کوری و کمپبل کمتر بود. به‌طور کلی، مدل ون‌گنوختن پیش‌بینی بهتری از نگهداشت خاک در سیستم‌های دو فازی بنزین- هوا ارایه می‌نمایند.

طور کلی، مدل ون‌گنوختن بهترین پیش‌بینی را برای منحنی نگهداشت خاک ارایه کرد.

#### نتیجه‌گیری کلی

نتایج بررسی پارامتریک نگهداشت بنزین و آب در خاک نشان داد که به دلیل کشش سطحی کمتر بنزین نسبت به آب، نگهداشت خاک برای بنزین از آب کمتر است. همچنین مقدار پارامترهای توزیع تخلخل یا شب منحنی ( $\lambda$  و  $a/b$ ) و پارامترهای نقطه ورود هوا ( $a$  و  $1/h_0$ ) مدل‌های هیدرولیکی در حضور بنزین افزایش می‌یابد. به دلیل لزوجت سینماتیکی کمتر بنزین نسبت. به آب، هدایت هیدرولیکی اشباع خاک برای بنزین بیشتر از آب است. لیکن با افزایش مکش، هدایت هیدرولیکی غیر اشباع محیط برای بنزین از آب کمتر می‌شود. دلیل این پدیده کمتر بودن حجم مایع خاک در سیستم دو فازی بنزین- هوا نسبت به سیستم دو فازی آب- هوا (در

جدول ۴- آماره‌های محاسبه شده برای ارزیابی مدل‌های ون‌گنوختن، بروکس- کوری و کمپبل.

CRM (-)	EF (-)	CD (-)	RMSE (%)	ME (%)	سیال	مدل
.۰/۰۱	.۹۹	.۹۹	۱/۲	۲/۲	بنزین	ون‌گنوختن
.۰/۰۰	.۹۹	.۹۸	.۷	۱/۲	آب	
-۰/۰۱	.۹۵	۱	۲/۹	۴/۸	بنزین	بروکس- کوری
-۰/۰۳	.۸۹	.۶۸	۲/۳	۵/۲	آب	
-۰/۰۲	.۹۵	۱	۲/۹	۴/۸	بنزین	کمپبل
-۰/۰۳	.۹۳	.۸۱	۲/۳	۵/۳	آب	

#### منابع مورد استفاده

نوری م، همایی م و بای‌بوردی م، ۱۳۹۱ الف. بررسی پارامتریک ویژگی‌های هیدرولیکی خاک در حضور آلانینه نفت سفید. نشریه حفاظت منابع آب و خاک، شماره ۱. صفحه‌های ۲۷ تا ۴۸.

نوری م، همایی م، بای‌بوردی م، ۱۳۹۱ ب. ارزیابی پارامتریک توانایی نگهداشت خاک در حضور نفت خام در حالت سه فازی. نشریه حفاظت منابع آب و خاک، شماره ۲. صفحه‌های ۱۵ تا ۲۴.

Bradford SA and Leij FJ, 1996. Predicting two-and three-fluid capillary pressure-saturation relationships of porous media with fractional wettability. Water Resources Research 32(2): 251-259.

Brooks RH and Corey AT, 1964. Hydraulic properties of porous media. Hydrology Papers, Colorado State University.

Brost EJ and DeVaul GE, 2000. Non-aqueous phase liquid (NAPL) mobility limits in soil. American Petroleum Institute.

Brutsaert W, 1967. Some methods of calculating unsaturated permeability. Trans ASAE 10(3): 400-404.

Burdine N, 1953. Relative permeability calculations from pore-size distribution data. Trans AIME 198(1): 71-78.

Busby RD, Lenhard RJ and Rolston DE, 1995. An Investigation of Saturation-Capillary Pressure Relations in Two-and Three-Fluid Systems for Several NAPLS in Different Porous Media. Ground Water 33(4): 570-578.

Campbell GS, 1974. A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data. Soil Science 117(6): 311.

- Chen J, Hopmans J and Grismer M, 1999. Parameter estimation of two-fluid capillary pressure-saturation and permeability functions. *Advances in Water Resources* 22(5): 479-493.
- Childs EC and Collis-George N, 1950. The permeability of porous materials. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 201(1066): 392-405.
- Dashtaki SG, Homae M and Khodaverdiloo H, 2010. Derivation and validation of pedotransfer functions for estimating soil water retention curve using a variety of soil data. *Soil Use and Management* 26(1): 68-74.
- Demand AH and Roberts PV, 1991. Effect of interfacial forces on two-phase capillary pressure—saturation relationships. *Water Resources Research* 27(3): 423-437.
- Gardner W, 1956. Calculation of capillary conductivity from pressure plate outflow data. *Soil Science Society of America Journal* 20(3): 317.
- Holland JO and Skjaeveland S, 2006. Physically based capillary pressure correlation for mixed-wet reservoirs from a bundle-of-tubes model. *SPE Journal* 11(2): 171-180.
- Homae M, Dirksen C and Feddes R., 2002. Simulation of root water uptake: I. Non-uniform transient salinity using different macroscopic reduction functions. *Agricultural Water Management* 57(2): 89-109.
- Hopmans JW, Grismer ME, Chen J and Liu Y, 1998. Parameter estimation of two-fluid capillary pressure saturation and permeability functions. US Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Jackson RD, 1972. On the calculation of hydraulic conductivity. *Soil Science Society of America Journal* 36(2): 380-382.
- Johnson R, 1977. Assessment of Gasoline Toxicity. PEDCo Environmental , Inc. 11499 Chester Road Cincinnati, Ohio 45246.
- Khodaverdiloo H, Homae M, van Genuchten MTh and Dashtaki SG, 2011. Deriving and validating pedotransfer functions for some calcareous soils. *Journal of Hydrology* 399(1-2): 93-99.
- Leij FJ, Russell WB and Lesch SM, 1997. Closed form expressions for water retention and conductivity data. *Ground Water* 35(5): 848-858.
- Lenhard RJ and Oostrom M, 1998. A parametric model for predicting relative permeability-saturation-capillary pressure relationships of oil-Water water systems in porous media with mixed wettability. *Transport in Porous Media* 31(1): 109-131.
- Lenhard RJ and Parker J, 1987. Measurement and prediction of saturation-pressure relationships in three-phase porous media systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 1(4): 407-424.
- Leverett M, 1941 .Capillary behavior in porous media. *Trans. AIME* 142: 341-358.
- Liu Y, Hopmans J, Grismer M and Chen J, 1998. Direct estimation of air–oil and oil–water capillary pressure and permeability relations from multi-step outflow experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 32(3): 223-245.
- Lyman WJ, Reidy PJ and Levy BS, 1991. Assessing UST Corrective Action Technology: A Scientific Evaluation of the Mobility and Degradability of Organic Contaminants in Subsurface Environments. Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.
- Makó A, 2005. Measuring the two-phase capillary pressure-saturation curves of soil samples saturated with nonpolar liquids. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36(4-6): 439-453.
- Marquardt DW, 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics* 11(2): 431-441.
- Mercer J and Waddell D, 1993. Contaminant transport in groundwater. Pp. 430-439. In: Maidment DR, (ed). *Handbook of Hydrology*. McCraw-Hill New York N.Y.
- Mualem Y, 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research* 12(3): 513-522.
- Mualem Y, 1992. Modeling the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Pp. 15-35. In: van Genuchten MTh, Leij FJ and Lund LJ, *Proceedings of the International Workshop on Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils October 11-13, 1989, Riverside, California..*
- Payne F, Quinnan J and Potter S, 2008. *Remediation Hydraulics*. CRC Press Boca Raton, Florida.
- Reible DD, Malhiet Tissa H and Mark E, 1989. Modeling gasoline fate and transport in the unsaturated zone. *Journal of Hazardous Materials* 22(3): 359-376.
- Schuh W and Cline R, 1990. Effect of soil properties on unsaturated hydraulic conductivity pore-interaction factors. *Soil Science Society of America Journal* 54(6): 1509-1519.
- Sharma R and Mohamed M, 2003. Patterns and mechanisms of migration of light non-aqueous phase liquid in an unsaturated sand. *Geotechnique* 70(3-4): 305-313.
- Soga K, Page JW and Illangasekare TH, 2004. A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach. *Journal of Hazardous Materials* 110(1-3): 13-27.
- Tropea C Yarin AL and Foss JF, 2007. *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*, 1. Springer, Berlin.
- Ustohal P, Stauffer F and Dracos T, 1998. Measurement and modeling of hydraulic characteristics of unsaturated porous media with mixed wettability. *Journal of Contaminant Hydrology* 33(1): 5-37.

- van Genuchten MTh, 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal* 44(5): 892-898.
- Weiner ER, 2000. *Applications of Environmental Chemistry: A Practical Guide for Environmental Professionals*. CRC Press, New York.
- Whitaker S, 1986. Flow in porous media II: The governing equations for immiscible, two-phase flow. *Transport in Porous Media* 1(2): 105-125
- Wilson JL, Conrad S, Mason WR, Peplinski W and Hagan E, 1989. Laboratory investigation of residual liquid organics from spills, leaks, and the disposal of hazardous wastes in ground water. Final report, April 1986-August 1989. In: New Mexico Inst. of Mining and Technology, Socorro, NM (USA).
- Yates S, van Genuchten MTh, Leij F and Warrick A, 1992. Analysis of measured, predicted, and estimated hydraulic conductivity using the RETC computer program. *Soil Science Society of America Journal* 56(2): 347-354.