

Diss. ETH ex. B

Diss. ETH No. 12225

**Transport of Organic Pollutants in
Aggregated Porous Media:
Effects of Nonlinear and Competitive Sorption
under Saturated and Unsaturated Conditions**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ZÜRICH
for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
CLAUDIA MANUELA FESCH
Dipl. Geoökologin (University of Bayreuth)
born November 28, 1967
in Kassel, Germany



CatE

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. R. P. Schwarzenbach, examiner
Prof. Dr. T. Dracos, co-examiner
Prof. Dr. J. Tarradellas, co-examiner
Dr. S. B. Haderlein, co-examiner

1997

Zusammenfassung

Das Verhalten von Schadstoffen im Untergrund wird im allgemeinen entscheidend von Wechselwirkungen mit reaktiven Oberflächen geprägt. Dabei hängt die Zugänglichkeit reaktiver Sorptionsplätze, wie sie z.B. auf den Oberflächen von Tonmineralen oder Eisen- bzw. Manganoxiden vorhanden sind, stark von deren Verteilung innerhalb eines porösen Mediums, aber auch von dessen Wassergehalt ab. Zudem sind solche Oberflächenplätze für einzelne Substanzen oft nur eingeschränkt verfügbar, weil mehrere Stoffe um die gleichen Plätze konkurrieren.

In dieser Arbeit wurde die Bedeutung einzelner Prozesse bei dem Transport organischer Schadstoffe in strukturierten porösen Medien untersucht, die als Sorbentien Tonmineralaggregate und organische Substanz enthielten. Das Hauptziel war die Entwicklung eines allgemeinen Konzeptes, mit dem der Transport nichtlinear sorbierender Substanzen in solchen Systemen unter gesättigten als auch ungesättigten Bedingungen deterministisch beschrieben werden kann. Dazu wurden nitroaromatische Substanzen (NACs) als reaktive Tracer verwendet, die, zusätzlich zur Verteilung in die organische Substanz, stark und nichtlinear an Tonmineralen sorbieren. Desweiteren wurden Alkylphenole als hydrophobe Tracer verwendet, die ausschließlich in organische Substanz verteilt werden. Thioharnstoff diente als konservativer Tracer. Mit diesen Tracer-Substanzen wurden mehrere Serien von Säulen- und Batchversuchen in enger Verknüpfung mit Modellrechnungen durchgeführt, was die Identifizierung und Quantifizierung einzelner für den Transport in Einzel- oder Mehrstoff-Systemen relevanten Prozesse ermöglichte.

Die gemessenen Durchbruchkurven der NACs wiesen scharfe Adsorptions- und diffuse Desorptionskurven auf, was die nichtlineare Sorption dieser Substanzen am Ton widerspiegelte. Zusätzlich war ein kinetischer Massentransfer sowohl in einer Abflachung der Adsorptionfront als auch in den Ergebnissen von Experimenten mit unterbrochenem Durchfluß erkennbar. Die Durchbruchkurven einer gesamten unter *gesättigten* Bedingungen gemessenen Versuchserie wurden erfolgreich mit einem Zwei-Regionen-Modell beschrieben, das nichtlineare Sorption und retardierte Diffusion von Stoffen in Aggregaten beinhaltet. Dispersion und hydrophobe Verteilungsprozesse

waren bei dem Transport des reaktiven Tracers unbedeutend, wie die Versuche mit den konservativen bzw. hydrophoben Tracern bestätigten. Die Ergebnisse weisen auf die Bedeutung selbst geringer Anteile an immobilen Zonen für den Transport sorbierender Substanzen hin, wenn diese Zonen einen großen Anteil der zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze aufweisen. Für nichtreaktive Substanzen sind diese Bereiche dagegen ohne Bedeutung.

Die Fronten der Durchbruchskurven, die unter *ungesättigten* Flußbedingungen gemessen wurden, waren bei allen Tracern mit abnehmendem Wasser-gehalt zunehmend verbreitert und wiesen einen vorzeitigen Durchbruch auf, was auf eine höhere hydrodynamische Dispersion zurückzuführen war. Der reaktive Tracer wurde bei abnehmendem Wassergehalt zunehmend retardiert, weil bei geringerer Sättigung mehr Sorptionsplätze pro Wasservolumen zur Verfügung standen. Im Vergleich zu dieser erhöhten Retardation der Fronten waren die Auswirkungen der erhöhten Dispersion auf die Durchbruchskurven des reaktiven Tracers nebensächlich. Alle Durchbruchskurven konnten mit dem Modell, das im *gesättigten* System entwickelt wurde, zufriedenstellend simuliert werden, was darauf hinweist, daß Modelle, die unter gesättigten Bedingungen validiert wurden, auch zur Vorhersage reaktiven Stofftransports unter *ungesättigten* Bedingungen herangezogen werden können.

In Säulenexperimenten mit mehreren (nichtlinear sorbierenden) NACs nahm die Mobilität der einzelnen Substanzen aufgrund konkurrierender Sorption deutlich zu. Das Ausmaß dieser Mobilisierung stand im Einklang mit den relativen Affinitäten der konkurrierenden Substanzen zu den Tonmineralen. Es zeigte sich, daß die gelöste Konzentration eines schwach sorbierenden Stoffes über die Eingangskonzentration hinaus ansteigen kann, wenn er von einem stark sorbierenden Stoff von der Oberfläche verdrängt wird.

Da Tonminerale und andere Sorbentien in Böden und Aquiferen oft in Form von Aggregaten vorkommen, sind unsere Ergebnisse allgemein auf den Transport und die Transformation von Substanzen übertragbar, die starke Wechselwirkungen mit Oberflächen eingehen. Die Resultate weisen darauf hin, daß langsame (De)sorption und eingeschränkter Abbau, wie sie im Feld beobachtet werden, auf retardierte Diffusionsprozesse im Porenmaßstab zurückgeführt werden können. In ungesättigten Systemen kann die Bedeutung von Sorptionsprozessen durch einen relativen Anstieg der Sorptionsplätze pro Wasservolumen zunehmen. Durch verstärkte Sorption chemisch reaktiver Substanzen können auch oberflächeninduzierte oder -katalysierte Reaktionen wie z.B. Hydrolysen und Redoxreaktionen beeinflusst werden. Andererseits kann unter Feldbedingungen, wo meist Stoffgemische vorliegen, die Mobilität einzelner Substanzen durch konkurrierende Sorption erhöht werden.

In dieser Arbeit wurden nitroaromatische Substanzen als reaktive Tracer verwendet, weil sie nichtlinear und miteinander konkurrierend an Tonmineralien sorbieren. Aufgrund ihrer vielfältigen Verwendung, z.B. als Pestizide, Farbstoffe, Lösungsmittel und Explosivstoffe, sind diese Schadstoffe in der Umwelt weitverbreitet. Mit einer Abschätzung der Mobilität dieser Substanzen kann somit ein praxisrelevanter Beitrag im Hinblick auf Fragen des Gefährdungspotentials kontaminierter Standorte geleistet werden.

Abstract

The transport and fate of contaminants in the subsurface are significantly affected by interactions with reactive surfaces. In natural porous media, the accessibility of reactive sites, e.g. at clay mineral surfaces or iron and manganese oxide surfaces strongly depends on the distribution of these solids within the porous media as well as on the degree of water saturation of the system. In addition, the availability of such surface sites for a given chemical may be limited due to sorption of other solutes that compete for the same sites.

In this work, the relative importance of individual processes affecting transport of organic pollutants has been examined in structured porous media containing aggregates of clay minerals and organic matter as sorbents. The major goal was to develop general concepts for describing deterministically the transport of nonlinearly sorbing solutes in such systems under saturated and unsaturated conditions. Nitroaromatic compounds (NACs) were used as reactive tracers that, in addition to hydrophobic partitioning into organic matter, sorb strongly and nonlinearly to clay minerals. Furthermore, alkylphenols were chosen as hydrophobic tracers that exclusively partition into organic matter. Thiourea served as nonreactive tracer. Using this multiple tracer approach, various sets of miscible displacement and batch adsorption experiments were carried out in combination with interactive model calculations in order to identify and quantify the relevant processes taking place in single- and multi-solute systems.

The nonlinear sorption behaviour of the NACs to the model sorbent was strongly reflected in their breakthrough curves (BTCs) which exhibited sharp adsorption and tailing desorption fronts. In addition, effects of nonequilibrium mass transfer were indicated by a slight tailing of the adsorption fronts and could be confirmed in interrupted flow experiments. It was shown that all BTCs of the reactive tracer measured under *saturated* conditions could be described successfully with a two-region model that incorporated nonlinear sorption and retarded intra-aggregate diffusion. The effects of dispersion and hydrophobic partitioning were negligible, as was confirmed by the experiments with the nonreactive and the hydrophobic tracers, respectively. The results indicate that a very small volume fraction of immobile regions, which is insignificant for the

transport of conservative solutes, may strongly affect the transport of sorbing solutes if sorption sites are concentrated within these regions.

In the *unsaturated* column experiments, the BTCs of all tracers exhibited stronger spreading and early breakthrough with decreasing water content because of increased hydrodynamic dispersion. With decreasing saturation, the BTCs of the nonlinearly sorbing solute were significantly stronger retarded since the amount of sorption sites per water volume increased. Compared to this increase in retardation, the effects of increased dispersion were insignificant for the transport behaviour of this reactive tracer. All BTCs were described satisfactorily with the model developed in the *saturated* system suggesting that models validated under saturated conditions can also be applied to predict reactive solute transport under steady-state *unsaturated* flow conditions.

Miscible displacement experiments using multiple reactive NACs showed that the mobility of individual compounds may be enhanced significantly by competitive sorption. It was demonstrated that the increase in mobility corresponded to the relative affinities of the competing solutes to the surface. The displacement of weaker sorbing solutes from the surface by stronger sorbing solutes may result in aqueous concentrations of the weaker sorbing solutes that exceed input concentrations.

In soils and aquifers clay minerals and other sorbents are often present in aggregates. Therefore, our results are generally applicable to the transport and transformation of solutes that strongly interact with such surfaces. Our findings suggest that slow (de)sorption and limited degradability, as often observed in the field, may be ascribed to grain scale retarded intra-aggregate diffusion processes. Sorption processes may become even more important under unsaturated conditions because of a relative increase of sorption sites per water volume. Increased sorption of chemically reactive solutes may also affect surface mediated transformations such as hydrolysis and redox reactions. On the other hand, competitive sorption may lead to enhanced mobilities of individual solutes in field systems, where compounds are often present in mixtures.

In the present study, NACs were used as reactive tracers sorbing nonlinearly and competitively to clay minerals. Because of their various fields of application, e.g. as pesticides, dyes, solvents and explosives, these compounds are ubiquitous environmental pollutants. Hence, the results of this study are also of direct practical importance for assessing the mobility of these chemicals in contaminated sites.