



Doctoral Thesis

Transport of nonlinearly adsorbing solutes in heterogeneous porous media

Author(s):

Micha, Jiva Dimitrova

Publication Date:

2003

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004649729> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 15171

Transport of Nonlinearly Adsorbing Solutes in Heterogeneous Porous Media

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zürich

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

Jiva Dimitrova Micha

Dipl.-Phys.

University of Heidelberg, Germany

born on June 20, 1974

citizen of Bulgaria

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Wolfgang Kinzelbach, examiner
Prof. Dr. Gabriel Wittum, co-examiner
Dr. Sabine Attinger, co-examiner

Zürich, 2003

Abstract

In this thesis we focus our investigations on subsurface transport processes of a solute dissolved in groundwater. Moreover, the solute adsorbs nonlinearly on the soil matrix. Starting with transport in homogeneous media, we introduce a new methodology to identify transport parameters. The transport velocity and the dispersion coefficient are evaluated by means of generalized spatial or temporal moments taking into account dissolved as well as adsorbed concentrations.

However, natural aquifers show a wide range of spatial variability. In our work this heterogeneous structure is involved by considering spatial heterogeneity in the permeability field on the one side, and the adsorption parameters on the other side. In all cases, the transport behavior is investigated by using a stochastic modeling approach.

In the first part we investigate the transport in physically heterogeneous media. For mildly heterogeneous media we construct a perturbation theory around the homogeneous nonlinear theory and derive explicit expressions for asymptotic and transient large-scale transport parameters. Asymptotically, we find that the large-scale parameters are exactly the same as for linearly adsorbing transport. Differences between transport with linear and nonlinear adsorption become apparent for transient times. The characteristic time or length scales required to reach the asymptotic regime depend on the degree of nonlinearity: the smaller the Freundlich exponent p , the larger the required characteristic time or travel distance. The theoretical results are verified twofold: in a semi-analytical and in a numerical approach. Here, we find an excellent agreement with the analytical predictions. The results are extended to strongly heterogeneous domains by using homogenization theory. Again, the large-scale parameters equal the results from linear transport theory.

The reliability of the effective and ensemble parameters for reproduction of the large-scale transport behavior in heterogeneous domains is tested by means of an equivalent transport model. While the effective dispersive flux provides reliable results in localization approximation, the ensemble dispersive flux has to be modeled in full nonlocal form not only for transient but also for asymptotic times. Our results imply that the ensemble dispersive flux never displays the actual dilution of the solute but only artificial ensemble mixing effects.

In the second part we extend our investigations to transport in a chemically heterogeneous medium. Here, we start with evaluation of the effective large-scale transport behavior. In a homogenization theory approach we derive a general up-scaling method using the total mass conservation of the solute. Our investigations show that the effective transport parameters, such as the effective dispersion coeffi-

cient, become time- and space-independent only if the type of the effective adsorption isotherm, i.e. the effective Freundlich exponent, does not change on the macroscopic scale. This is the case for transport with a fluctuating Freundlich distribution coefficient. Here, the large-scale transport equation has the same structure as on the small scale. However, the asymptotic effective dispersion coefficient differs from the asymptotic value in linear transport theory. Higher order correction terms have a considerable impact on the asymptotic behavior.

In contrast, transport with a variable Freundlich exponent shows a completely different large-scale behavior. In this case, the type of differential equation changes on the macroscopic scale. The effective adsorption isotherm is no longer a power law function of the dissolved concentration, but depends in a more complicated relationship on the concentration field. Additionally, the effective dispersion coefficient becomes a function of the dissolved concentration.

The results of this thesis contribute to a better understanding of reactive transport systems leading to a self-sharpening concentration profile. Moreover, they give a comprehensive analysis of the essential processes and the expected solute behavior in heterogeneous media. The work points out that upscaling can change the type of the transport equation on the large scale and provides new aspects of the relevance and applicability of effective parameters and effective theories.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir das Transportverhalten von reaktiven, im Grundwasser gelösten Substanzen. Unser besonderes Interesse gilt nicht-linearen Adsorptionsprozessen, die durch eine Freundlich Isotherme beschrieben werden können. Zunächst betrachten wir Transportprozesse in homogenen Medien und entwickeln eine Methode zur Identifizierung von Transportparametern, die von räumlichen oder zeitlichen Momenten der gelösten und der adsorbierten Konzentrationen ausgeht. Diese Methode erlaubt es zum ersten Mal, dass die Grundwassergeschwindigkeit und der Dispersionskoeffizient für Transportprozesse mit nichtlinearer Adsorption aus Konzentrationsdaten bestimmt werden.

Natürliche Aquifere sind durch eine Reihe von räumlichen Variabilitäten charakterisiert, die sich über mehrere Längenskalen ausdehnen können. In dieser Arbeit untersuchen wir zwei Arten von Heterogenität, die durch räumliche Fluktuationen des Durchlässigkeitsfeldes oder als Resultat von räumlichen Unterschieden in den Adsorptionsparametern entsteht. In allen untersuchten Fällen wird das langskalige Transportverhalten durch die Methode der stochastischen Modellierung bestimmt.

Im ersten Teil der Arbeit befassen wir uns mit dem Transport in einem physikalisch heterogenen Medium. In einem störungstheoretischen Ansatz berechnen wir explizite Resultate, die das Verhalten der Transportparameter sowohl für asymptotische als auch für transiente Zeiten wiedergeben. Im Limes langer Zeiten finden wir die gleichen Resultate wie in der linearen Transporttheorie. Dennoch treten für kürzere Transportzeiten Unterschiede auf. Das transiente Verhalten der Transportparameter wird durch zwei relevante Zeitskalen charakterisiert. Die advective und die dispersive Zeitskala hängen von der Stärke der Nichtlinearität ab: Je grösser p ist, desto schneller wird das asymptotische Regime erreicht. Die theoretischen Resultate werden semi-analytisch und numerisch verifiziert. Wir finden eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen. Die störungstheoretischen Untersuchungen werden unter Anwendung von Homogenisierungstheorie auf stark heterogene Medien erweitert. Auch hier stimmen die Ergebnisse mit den Resultaten der linearen Transporttheorie überein.

Im weiteren wird die Anwendbarkeit der Ensemble- und effektiven Transportparameter auf heterogene Formationen getestet, indem sie bei Simulationen eines äquivalenten homogenen Mediums benutzt werden. Wir stellen fest, dass die tatsächliche Vermischung durch eine lokalisierte Transportgleichung wiedergegeben werden kann. Die Ensemblevermischung kann dagegen durch einen lokalen Ansatz nicht reproduziert werden. Sie wird erst durch die Anwendung eines nichtlokalen Ansatzes, d.h. einer Integro-Differentialgleichung wiedergegeben. Dieses Ergebnis

deutet darauf hin, dass der ensembled gemittelte dispersive Fluss nie die tatsächliche Verdünnung im Aquifer darstellen wird. Er ist viel mehr ein Ausdruck künstlicher Vermischungseffekte innerhalb des Ensembles.

Das zweite Thema unserer Untersuchungen behandelt Transportprozesse in einem chemisch heterogenen Medium. Als erstes untersuchen wir das effektive makroskopische Transportverhalten. Wir benutzen Homogenisierungstheorie und entwickeln eine allgemeine Skalierungsmethode, der die Erhaltung der Gesamtmasse zu Grunde liegt. Wir stellen fest, dass der effektive, asymptotische Dispersionskoeffizient nur dann zeit- und raumunabhängig wird, wenn das effektive Adsorptionsgesetz auf der Makroskala den gleichen funktionellen Zusammenhang mit der gelösten Konzentration, d.h. den gleichen Freundlich Exponenten, wie auf der Mesoskala aufzeigt. Das ist der Fall für den Transport in einem Feld, in dem nur die Adsorptionskapazität fluktuiert. In diesem Fall bleibt die Form der makroskopischen Transportgleichung erhalten. Dennoch ändert sich der asymptotische Wert des effektiven Dispersionskoeffizienten. Es treten Korrekturterme höherer Ordnung auf, die das Transportverhalten wesentlich verändern können.

Im Gegensatz dazu zeigt das makroskopische Transportverhalten im Falle eines variierenden Freundlich Exponenten eine völlig neue Struktur auf. In diesem Fall ändert sich die Art der Transportgleichung. Die effektive Adsorption ist nicht mehr durch eine Potenzfunktion der gelösten Konzentration gegeben. Sie wird eine kompliziertere Funktion der gelösten Konzentration. Ausserdem wird der effektive Dispersionskoeffizient konzentrationsabhängig.

Diese Arbeit leistet einen wesentlichen Beitrag im Verständnis von Transportprozessen, die zu einem aufgestellten Konzentrationsprofil führen. Ausserdem charakterisiert sie wesentliche Prozesse und Verhaltensmuster von gelösten Substanzen in heterogenen Medien. Die Resultate weisen darauf hin, dass der Übergang zwischen unterschiedlichen Skalen zu einer Veränderung des Transportverhaltens führen kann und liefert damit neue Aspekte bei der Anwendung und der Relevanz von effektiven Theorien und effektiven Gesetzen.