

Diss. ETH No. 12436

**MOBILE COLLOIDAL PARTICLES
IN SUBSURFACE SYSTEMS:
RELEASE, TRANSPORT, AND THEIR ROLE
IN CONTAMINANT TRANSPORT**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
DANIEL GROLIMUND

Dipl. Natw. ETH
born October 14, 1969
citizen of Beinwil SO

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. H. Sticher, examiner
Prof. Dr. M. Borkovec, co-examiner
Prof. Dr. M. Elimelech, co-examiner

Zürich 1998

SUMMARY

Mobile colloidal particles have been identified to be involved in a considerable number of environmentally relevant processes. A considerable number of these processes may have hazardous consequences. For example, most recently mobile colloidal particles have been reported to enhance the spreading of contaminants in subsurface systems.

In order to predict the susceptibility of a subsurface system to hazardous consequences initiated by mobile colloidal particles, a detailed understanding of the following processes is required:

- (i) The generation of mobile colloidal particles,
- (ii) the life-time of these particles within the system,

and for the case of colloid facilitated transport

- (iii) the association of the contaminant with the mobile particles.

Significant improvements concerning the understanding of these processes have been made for well-characterized model systems. However, at the present time it remains inconclusive

whether or not the knowledge gained from studies using idealized systems can be directly applied to problems in heterogeneous natural systems. Particularly, additional systematic investigations addressing the release and transport behavior of natural colloidal particles within natural porous media are needed in order to assess the general validity of available theories and concepts.

In the present thesis, various aspects of the problem of enhanced contaminant transport by in-situ mobilized colloidal particles are examined.

The importance of mobile colloidal particles in subsurface systems is pointed out in *Chapter 1*.

Chapter 2 deals with the *sorption* behavior of natural porous media. A simple flow-through reactor technique is described for measurements of sorption isotherms on solid environmental materials. This method represents a hybrid between a batch and a column experiment. The method turns out to be particularly advantageous in situations where intensive prewashing of the sorbent is essential. Additionally, this method represents a powerful tool to identify the factors responsible for the apparent deviations in sorption parameters measured by different methods or under varying experimental conditions.

Chapters 3 to 5 are related to the subject of *particle release* in natural porous media. In *Chapter 3*, results of primarily phenomenological investigations of particle release from several subsurface materials in laboratory-scale column experiments are presented. We demonstrate the impact of chemical and physical disturbances upon the mobilization of colloidal particles from these natural porous media. The mobilization experiments were used to identify and demonstrate general characteristics of the release process. Type and concentration of solutes present in the pore

water turned out to be key parameters in controlling the observed release behavior. As a consequence, a distinct interplay between mobilization of colloidal particles and multicomponent transport phenomena could be established.

In *Chapter 4*, a theoretical framework concerning the modeling of release processes of colloidal particles from natural porous media is presented. On the basis of the advection-dispersion transport model several analytical and numerical solutions for various mobilization scenarios are given. The different scenarios include release initiated by either chemical or physical disturbances as well as considering a homogeneous or heterogeneous population of particles, respectively.

The applicability of the developed model approaches is tested in *Chapter 5*. Additionally, selected model approaches derived in the previous chapter serve as a basis for quantifying release phenomena of colloidal particles observed for various environmentally relevant mobilization scenarios. Different initiating disturbances reveal distinct differences concerning the corresponding release characteristics.

A systematic investigation of the *transport behavior* of in-situ mobilized soil particles in their *parent* porous medium is presented in *Chapter 6*. Emphasis was placed on particle advection, dispersion, and deposition kinetics. Compared to a conservative tracer, colloidal particles reveal differences in their transport behavior. Colloidal particles are involved in physicochemical processes resulting in deposition of particles, show a pronounced size exclusion effect, and have an increased dispersivity compared to a conservative tracer. Quantitative analysis of the observed particle transport demonstrates that the transport of the natural soil colloidal particles in their parent porous media can be adequately described by the advection dispersion equation with a first order,

irreversible deposition kinetics term. To describe the behavior of the conservative tracer, dead-end regions, which are most likely not accessible for particles, have to be included in the modeling. The impact of chemical and physical parameters on the deposition rate coefficients turn out to be in qualitative agreement with available theories. It is shown that particle filtration (deposition) theories, though derived for ideal systems, can still be used to explain and better understand the transport behavior of in-situ mobilized colloidal particles in their parent porous medium.

In *Chapter 7* we provide unambiguous evidence that, in a natural porous material, colloid facilitated transport can indeed represent the dominant transport pathway for a strongly sorbing contaminant. Mimicking a contamination-remediation scenario for dump sites, we observed enhanced contaminant transport by in-situ mobilized colloidal particles. Conventional transport models, which neglect mobilization of colloidal particles, underestimate the total solution concentrations of the contaminant by many orders of magnitude. While one has to be careful in translating the results obtained from laboratory column studies into actual field situations, the simulated situation and the observed processes are likely to be operational in the field.

ZUSAMMENFASSUNG

Mobile kolloidale Teilchen sind an einer Vielzahl von Umweltrelevanten Prozessen beteiligt. Die Mehrzahl dieser Prozesse hat jedoch unerwünschte Auswirkungen. So wurde beispielsweise beobachtet, dass mobile kolloidale Teilchen die Ausbreitung von Schadstoffen im Untergrund beschleunigen.

Um die potentielle Anfälligkeit von terrestrischen Systemen für derartige Phänomene beurteilen zu können, müssen folgende Prozesse verstanden sein:

- (i) Die Freisetzung bzw. Entstehung von mobilen Partikeln,
- (ii) das Verhalten derartiger Partikeln im betreffenden System,

und im Falle von beschleunigtem Schadstofftransport

- (iii) das Sorptionsverhalten der betreffenden Schadstoffe.

Ein entsprechendes Prozessverständnis ist für klar definierte Modellsysteme erarbeitet worden. Dennoch, zum jetzigen Zeitpunkt

ist noch nicht geklärt, ob dieses Wissen vorbehaltlos auf natürliche, heterogene Systeme anwendbar ist oder nicht.

Zusätzliche Untersuchungen an natürlichen Systemen erscheinen notwendig. Die generelle Gültigkeit der aufgestellten Theorien und Konzepte könnte auf diese Weise überprüft werden.

Die vorliegende Arbeit diskutiert die oben genannten Prozesse in Zusammenhang mit dem beschleunigten Schadstofftransport.

Die Bedeutung von mobilen kolloidalen Teilchen in terrestrischen Systemen wird in *Kapitel 1* behandelt.

Im Zentrum von *Kapitel 2* steht das Sorptionsverhalten von natürlichen porösen Medien. Eine einfache Durchflussreaktor-Technik wird beschrieben. Sie kann bei der Bestimmung von Adsorptionsisothermen von natürlichen Materialien eingesetzt werden. Diese Reaktortechnik stellt eine Kombination von herkömmlicher Batch- und Säulentchnik dar. Diese neuartige Kombination erweist sich als vorteilhaft, wenn intensives Vorwaschen (Vorequilibrieren) erforderlich ist. Zusätzlich kann diese Technik eingesetzt werden, um systematische Fehler bei der Messung von Sorptionsisothermen zu finden.

Kapitel 3 bis 5 behandeln die Mobilisierung von Partikeln in natürlichen porösen Medien. In *Kapitel 3* werden zunächst Ergebnisse mehrheitlich phänomenologischer Untersuchungen dargestellt. Das Mobilisierungsverhalten verschiedener natürlicher Materialien wurde in Säulenexperimenten im Labormassstab untersucht. Die Auswirkungen von chemischen und physikalischen Störungen auf das Mobilisierungsverhalten des Systems werden aufgezeigt. Die durchgeführten Experimente dienen zur Identifizierung von generellen Eigenschaften des Mobilisierungsprozesses. Dabei erweisen sich sowohl die stoffliche Zusammensetzung des Porenwassers als auch dessen Gesamtkonzentration als

Schlüsselfaktoren. Eine ausgeprägte Kopplung zwischen dem kompetitiven Transport der vorhandenen Lösungskomponenten und der Mobilisierung von kolloidalen Partikeln kann festgestellt werden.

In *Kapitel 4* werden die theoretischen Grundlagen zur Modellierung der Mobilisierung von kolloidalen Partikeln erarbeitet. Verschiedene Mobilisierungsszenarien werden dabei betrachtet. Die entsprechenden analytischen oder numerischen Lösungen basieren alle auf der Advektions-Dispersionsgleichung. Die verschiedenen Szenarien beinhalten sowohl die Mobilisierung durch chemische als auch durch physikalische Systemstörungen. Ausserdem wird eine homogene Partikelpopulation einer heterogenen Population gegenübergestellt.

Die Anwendung und Überprüfung der entwickelten Modelle erfolgt in *Kapitel 5*. Ausserdem werde ausgewählte Modellansätze zur quantitativen Beschreibung von verschiedenen Mobilisierungsexperimenten verwendet. Dabei werden verschiedene umweltrelevante Szenarios diskutiert. Wird die Mobilisierung durch unterschiedliche Störungen ausgelöst, ergeben sich deutliche Unterschiede betreffend der resultierenden charakteristischen Eigenschaften der Mobilisierung.

Das Transportverhalten von natürlichen kolloidalen Teilchen in natürlichen porösen Medien wird in *Kapitel 6* untersucht. Spezielle Beachtung finden dabei die Advektion, die Dispersion und das Depositionsverhalten der Partikel. Vergleiche mit einem inerten Tracer zeigen deutliche Unterschiede im Transportverhalten. Nebst der beobachtbaren Deposition weisen die Partikel eine erhöhte Transportgeschwindigkeit und eine ebenfalls erhöhte Dispersivität auf. Die Durchbruchkurven der Partikel lassen sich mit der Advektions-Dispersionsgleichung beschreiben, vorausgesetzt, dass die Deposition mitberücksichtigt wird. Die Deposition

kann durch einen kinetischen Prozess erster Ordnung beschrieben werden. Der inerte Tracer hingegen zeigt Abweichungen vom klassischen Advektion-Dispersionsverhalten; zur adäquaten Beschreibung muss das Modell um Zonen mit immobilem Porenwasser erweitert werden. Der Einfluss von chemischen und physikalischen Grössen auf das Depositionsverhalten kann quantitativ mit den vorhandenen Theorien und Konzepten erklärt werden. Es zeigt sich, dass die Filtrationstheorie, obwohl an idealen Systemen entwickelt, auch das Transportverhalten von natürlichen kolloidalen Teilchen in natürlichen Systemen zumindest im Ansatz erklären kann.

In *Kapitel 7* wird das Phänomen des beschleunigten Schadstofftransport dokumentiert. Es kann eindeutig experimentell bestätigt werden, dass dieser Prozess auch in natürlichen porösen Medien den dominierenden Transportmechanismus darstellen kann. Die Sanierung einer Deponie wird im Labormassstab simuliert. Der weitaus grössere Anteil des verlagerten Schadstoffes wird durch mobilisierte kolloidale Teilchen transportiert. Klassische Transportmodelle, welche die Mobilisierung von kolloidalen Teilchen unberücksichtigt lassen, unterschätzen phasenweise die beobachteten Konzentrationen um mehrere Grössenordnungen (!). Obwohl bei der Übertragung von der Labor- auf die Feldskala Vorsicht geboten ist, ist anzunehmen, dass die beobachteten Prozesse und die resultierenden Phänomene auch in realen Systemen wahrscheinlich sind.