

**INVESTIGATION ON MOBILIZATION AND
RETENTION CHARACTERISTICS OF COLLOIDS
AND COLLOID-FACILITATED HEAVY METALS IN
SUBSURFACE ECOSYSTEM**

DIPTO DEB



**DEPARTMENT OF CIVIL ENGINEERING
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
MARCH 2024**

**INVESTIGATION ON MOBILIZATION AND
RETENTION CHARACTERISTICS OF COLLOIDS
AND COLLOID-FACILITATED HEAVY METALS IN
SUBSURFACE ECOSYSTEM**

by

DIPTO DEB

Department of Civil Engineering

submitted

in fulfillment of the requirements of the degree of

DOCTOR OF PHILOSOPHY

to the



INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

MARCH 2024

DEDICATED
TO
MY PARENTS AND WIFE

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled “**Investigation on Mobilization and Retention Characteristics of Colloids and Colloid-Facilitated Heavy Metals in Subsurface Ecosystem**”, being submitted by **Mr. Dipto Deb**, to the **Indian Institute of Technology Delhi** for the award of the degree of ‘**Doctor of Philosophy**’ in the Department of Civil Engineering is a record bonafide research work carried out by him under my supervision and guidance. The thesis work, in my opinion, has reached the requisite standards fulfilling the requirement for the Degree of **Doctor of Philosophy**.

The material contained in the thesis is original and has not been submitted in part or full to any other University or Institute for the award of any other degree or diploma.

Prof. Sumedha Chakma

Department of Civil Engineering

Indian Institute of Technology Delhi

New Delhi, India – 110016

ACKNOWLEDGMENTS

It's a privilege to get an opportunity to acknowledge the depth of my gratitude to the people who have pledged sincere support in the journey towards completion of my research and have supported me in every way possible. I firmly believe that without their continuous support, this work would not have been possible.

First and foremost, I thank Almighty God for giving me the confidence and strength to carry forward my work enthusiastically, besides several ups and downs. I present my deepest gratitude and appreciation to my Ph.D. supervisor Prof. Sumedha Chakma, for his meticulous guidance, constructive suggestions, sustained interest, and support throughout my Ph.D. research. I wholeheartedly acknowledge the cooperation and periodic guidance from my doctoral committee members, Prof. Vasant Matsagar, Prof. C. T. Dhanya, and Prof. Shaikh Z. Ahammad.

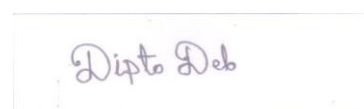
I am very much thankful to Central Research Facility (CRF) and Nanoscale Research Facility (NRF) at Indian Institute of Technology Delhi for providing the required research instruments during my entire experimental work. I also recognize the efforts of the Foundation for Innovation and Technology Transfer (FITT) and Industrial Research and Development (IRD) units for supporting me financially during presenting my work at prestigious international conferences.

I sincerely appreciate all the support staff and members of Simulation Laboratory for arranging utilities for research work. My sincere acknowledgment to Mr. Anil Mishra, Sonu Labs, Delhi for being available for arranging all reagents, instrumentation, and repair works. My seniors have always been a continuous source of inspiration, support, guidance, and motivation. My sincerest respect and gratitude to Dr. Abhishek Narayan Srivastava, a mentor and a friend who has been always beside me for spontaneous support for my research work and at personal

levels. I deeply acknowledge the guidance and support provided by Dr. Sandhya Gupta and Dr. Sandhya Birla at different stages of my Ph.D. I present my profound appreciation to the seniors of Kumaon – EB Wing (Mr. Amarsinh B Landage, Dr. Prasun Halder, and Mr. Kashish Jain) and Lab group – Dr. Alemaheyu Abate, Dr. Lohit Jain, and Dr. Rahul Singh and Ms. Archana Majhi.

I will always be grateful for all the enjoyable company provided by my friends during the whole Ph.D. time. I am thankful to Ms. Nekita Boraah for her continuous support throughout the research life. I will cherish the wonderful moments spent with them throughout my entire life. My juniors and friends have been very kind, respectful, and cooperative towards me. Specially mentioning Mr. Abhay, Ms. Ishita Bhatnagar, Ms. Gauranshi Raj Singh, Mr. Ashish Dobhal, Mr. Ravi Raj, Mr. Gurbinder Singh, Mr. Murali Krishnam Raju, Mr. Rajeev Ranjan, Mr. Sai Kiran Kuntla, Mr. Ashwinth Raj, Mr. Kamalakanta Sahu, and Ms. Roohmoney.

Last, but not the least, I express my deepest gratitude towards my family; specially my mother, Mrs. Tandra Ghosh, my father, Mr. Dilip Kumar Deb, my mother-in-law, Mrs. Ira Das, my Father-in-law, Mr. Tapan Kumar Das, and my wife, Mrs. Manisha Das, all of them supported me morally and helped to build my character ethical.



(Dipto Deb)

ABSTRACT

Over the past few decades, colloid and colloid-facilitated solute transport have emerged as significant environmental issues. Various field and laboratory experiments have substantiated the swift movement of radionuclides, heavy metals, pharmaceuticals, and pesticides, which become adsorbed by colloids within the subsurface aquifer system. Underestimating the migration and retention behavior of colloid-facilitated contaminants imparts a potential threat and risk to subsurface contamination of hazardous pollutants in the aquifer ecosystem. This research study dealt with the experimental investigation on mobilization and retention of CML (Carboxylate Modified polystyrene Latex microspheres) colloids and colloid-facilitated heavy metals [Cr(VI) and Pb(II)] in saturated quartz sand medium comprising different median grain sizes. The experimental inspection revealed that the retention of CML colloids increased with a decrease in sand grain sizes. The peaks of the relative concentration of CML colloids reduced with a decrement in median grain sizes of sand and this observation interpreted that the straining mechanism played a dominant role for the porous medium having finer particles. The peaks of the relative concentrations of CML colloids occurred earlier compared to that of dissolved Cr(VI) and Pb(II) and that signified the co-transport of heavy metals along with colloidal particles in the porous medium having finer grains. Due to the microscopic size of colloidal particles, the movement of the colloidal particles was faster compared to the dissolved heavy metals. The peak concentrations of both heavy metals in the saturated column experiments were higher during the presence of CML colloids in the porous medium compared to that during the absence of any colloidal particles. The unfavorable attachment condition lead to the increment of the concentration of colloid-facilitated heavy metals in the saturated medium as the Zeta potential of both colloidal particles and the quartz sand medium were characterized as negative for the examined ionic strength and pH of the medium. The numerical

model and parametric analysis illustrating colloid-facilitated contaminant transport identified that the blocking of colloidal particles drastically reduced with the down gradient distance from the column inlet. The colloid-attachment coefficient and straining coefficient reduced with increasing grain sizes of the medium and this observation signified that the retention of CML colloids was greatly amplified in the porous medium having a high percentage of finer grains. The temporal moments of the solute breakthrough curves were physically significant to interpret the influence of the transport parameters on the complex solute transport mechanisms in the porous medium. These temporal moments offered a more effective interpretation of scale-dependent lumped parameters used in the governing differential equations for solute transport. The lower-order temporal moments of solute breakthrough curves provided physical insights into the characteristics of solute transport models. Therefore, the temporal moment analysis was performed utilizing the experimental data of the column study to interpret the plume behavior of colloid-facilitated contaminant transport. The lower order temporal moments such as zeroth, first and second order moments were utilized in this study. The result suggested that the eluted mass of CML colloids reduced with higher depth from the column inlet and also, the reduction was maximum for the medium having a higher percentage of finer particles. The increase in the first temporal moment for both CML colloids and dissolved heavy metals with a decrease in sand grain sizes indicated that the average residence time of CML colloid-facilitated heavy metals was higher for finer particles, and it created a chance for longer reaction time between CML colloids, dissolved contaminant, and stationary sand grains in the aquifer system. The longer residence time of CML colloids and dissolved heavy metals enabled the high spreading of colloidal particles and colloid-facilitated heavy metals through the interconnecting voids of the quartz sand medium. Therefore, the second temporal moments of CML colloids and dissolved heavy metals were higher for fine-grained sand medium compared to the coarse-grained sand system. The use of temporal moment analysis incorporated a

physical and realistic representation of profiles of mass retention and travel time from the experimental breakthrough plots of colloid-facilitated contaminant.

This research work developed a numerical model to study the influence of size exclusion and colloid-attachment mechanism in a one-dimensional saturated porous medium. The size exclusion mechanism reduced the pore space accessible for colloid transport and limited colloid transport into larger pores. The migration of colloidal particles was affected by the mechanism of straining, which associated with the blocking of particles at contact points of solid grains and locations of surface roughness that were significantly narrow to allow the movement of particles. The simulated breakthrough plots of mobile colloids and solute attached to the surface of mobile colloids showed early breakthroughs at higher size exclusion, and this phenomenon interpreted the velocity enhancement of mobile colloids at higher exclusion. This rapid velocity increment enabled faster migration of the solute adsorbed to the mobile colloids through the interconnecting voids of the porous medium via advection. Therefore, it could be interpreted that the high size exclusion enabled a higher possibility of groundwater contamination via mobile colloids and the solute adsorbed to the mobile colloidal particles. The peak of breakthrough curves of the relative concentrations of mobile colloids and the solute attached to mobile colloids reduced drastically with an increase in the colloid-attachment coefficient (k_{ac}). The total mass distribution of mobile colloids was uniform through the entire computational domain for low k_{ac} .

In past literature, probabilistic human health risk assessment was not incorporated with the experimental analysis of colloid-facilitated contaminants to investigate the health hazard quotients for carcinogenic and non-carcinogenic risk identifications. This research utilized the experimental breakthrough plots of heavy metals in the Monte Carlo simulation technique to provide a realistic scenario of risk assessment for adults and children through the ingestion and dermal exposure of groundwater resources contaminated by the heavy metals under

consideration. The statistical interpretation revealed that both the health quotient and cancer risk for non-carcinogenic risk and carcinogenic risk, respectively, exceeded the permissible limits prescribed by USEPA, 2018. The dermal exposure route was identified as more vulnerable to the toxicity effect on human health compared to the ingestion route. The high values of 95% percentile of the health quotient for non-carcinogenic risk and cancer risk for carcinogenic risk showed the alarming condition for susceptible groundwater Cr(VI) and Pb(II) contamination. Appropriate and suitable strategies for groundwater remediation need to be formulated to address the harmful effect of ingestion of carcinogenic Cr(VI) and Pb(II) on human health.

शोध प्रबंध का शीर्षक: उपसतह पारिस्थितिकी तंत्र में कोलाइड्स और कोलाइड-सुविधा वाले भारी धातुओं की गतिशीलता और अवधारण विशेषताओं पर जांच

छात्र का नाम: दीप्त देब उपसतह पारिस्थितिकी तंत्र में कोलाइड्स और कोलाइड-सुविधा वाले भारी धातुओं की गतिशीलता और अवधारण विशेषताओं पर जांच

प्रवेश संख्या: 2018CEZ8038

सारांश

पिछले कुछ दशकों में कोलाइड और कोलाइड-सुविधा वाले विलेय परिवहन को प्रमुख पर्यावरणीय चिंताओं के रूप में पहचाना गया है। कई क्षेत्र और प्रयोगशाला-स्तरीय प्रयोगों ने उपसतह जलभृत प्रणाली में मौजूद कोलाइड्स द्वारा अवशोषित रेडियोन्यूक्लाइड्स, भारी धातुओं, फार्मास्यूटिकल्स और कीटनाशकों के तेजी से प्रवासन की पुष्टि की है। कोलाइड-सुविधा वाले संदूषकों के प्रवासन और अवधारण व्यवहार को कम आंकने से जलीय प्रणाली में खतरनाक प्रदूषकों के उपसतह संदूषण का संभावित खतरा और जोखिम होता है। यह शोध अध्ययन विभिन्न मध्य अनाज आकार वाले संतृप्त क्वार्ट्ज रेत माध्यम में सीएमएल (कार्बोक्सिलेट संशोधित पॉलीस्टीरिन लेटेक्स माइक्रोस्फीयर) कोलाइड और कोलाइड-सुविधा वाले भारी धातुओं [Cr (VI) और Pb (II)] की गतिशीलता और अवधारण पर प्रयोगात्मक जांच से संबंधित है। प्रायोगिक निरीक्षण से पता चलता है कि रेत के दाने के आकार में कमी के साथ सीएमएल कोलाइड्स की अवधारण बढ़ जाती है। सीएमएल कोलाइड्स की सापेक्ष सांद्रता की चोटियाँ रेत के औसत अनाज के आकार में कमी के साथ कम हो जाती हैं और यह अवलोकन व्याख्या करता है कि महीन कणों वाले छिद्रपूर्ण माध्यम के लिए तनाव तंत्र एक प्रमुख भूमिका निभाता है। सीएमएल कोलाइड्स की सापेक्ष सांद्रता की चोटियाँ विघटित Cr (VI) और Pb (II) की तुलना में पहले होती हैं और यह महीन कणों वाले छिद्रपूर्ण माध्यम में कोलाइडल कणों के साथ भारी धातुओं के सह-परिवहन का प्रतीक है। कोलाइडल कणों के सूक्ष्म आकार के कारण, घुली हुई भारी धातुओं की तुलना में कोलाइडल कणों की गति तेज होती

है। संतृप्त स्तंभ प्रयोगों में दोनों भारी धातुओं की चरम सांद्रता किसी भी कोलाइडल कणों की अनुपस्थिति की तुलना में छिद्रपूर्ण माध्यम में सीएमएल कोलाइड्स की उपस्थिति के दौरान अधिक होती है। प्रतिकूल लगाव की स्थिति संतृप्त माध्यम में कोलाइड-सुविधा वाले भारी धातुओं की सांद्रता में वृद्धि की ओर ले जाती है क्योंकि कोलाइडल कणों और क्वार्ट्ज रेत माध्यम दोनों की ज़ेटा क्षमता को माध्यम की जांच की गई आयनिक शक्ति और पीएच के लिए नकारात्मक माना जाता है। कोलाइड-सुविधा युक्त संदूषक परिवहन को दर्शाने वाले संख्यात्मक मॉडल और पैरामीट्रिक विश्लेषण से पता चलता है कि कॉलम इनलेट से डाउन ग्रेडिएंट दूरी के साथ कोलाइडल कणों का अवरोध काफी कम हो जाता है। कोलाइड-अटैचमेंट गुणांक और तनाव गुणांक माध्यम के अनाज के आकार में वृद्धि के साथ कम हो जाता है और यह अवलोकन दर्शाता है कि महीन अनाज के उच्च प्रतिशत वाले छिद्रपूर्ण माध्यम में सीएमएल कोलाइड की अवधारण बहुत बढ़ जाती है। छिद्रपूर्ण माध्यम में जटिल विलेय परिवहन तंत्र पर परिवहन मापदंडों के प्रभाव की व्याख्या करने के लिए विलेय ब्रेकथ्रू वक्रों के अस्थायी क्षण भौतिक रूप से महत्वपूर्ण हैं। ये अस्थायी क्षण विलेय परिवहन के नियामक अंतर समीकरणों में उपयोग किए जाने वाले पैमाने पर निर्भर गांठदार मापदंडों की बेहतर व्याख्या स्थापित करते हैं। विलेय ब्रेकथ्रू वक्रों के निचले क्रम के अस्थायी क्षण विलेय परिवहन मॉडल की विशेषताओं में भौतिक अंतर्दृष्टि प्रदान करते हैं। इसलिए, कोलाइड-सुविधा वाले दूषित परिवहन के प्लम व्यवहार की व्याख्या करने के लिए कॉलम अध्ययन के प्रयोगात्मक डेटा का उपयोग करके अस्थायी क्षण विश्लेषण किया जाता है। इस अध्ययन में निचले क्रम के अस्थायी क्षणों जैसे शून्यवें, पहले और दूसरे क्रम के क्षणों का उपयोग किया जाता है। परिणाम से पता चलता है कि सीएमएल कोलाइड्स का उत्सर्जित द्रव्यमान कॉलम इनलेट से अधिक गहराई के साथ कम हो जाता है और महीन कणों के उच्च प्रतिशत वाले माध्यम के लिए भी कमी अधिकतम होती है। रेत के कण के आकार में कमी के साथ सीएमएल कोलाइड और विघटित भारी धातुओं दोनों के लिए पहले अस्थायी क्षण में वृद्धि इंगित करती है कि सीएमएल कोलाइड-सुविधा वाले भारी धातुओं का औसत निवास समय महीन कणों के लिए अधिक है और यह जलभृत प्रणाली में सीएमएल कोलाइड, विघटित संदूषक और स्थिर रेत अनाज के

बीच लंबे समय तक प्रतिक्रिया समय का मौका बनाता है। सीएमएल कोलाइड्स और विघटित भारी धातुओं का लंबा निवास समय कार्टेज रेत माध्यम के इंटरकनेक्टिंग रिक्तियों के माध्यम से कोलाइडल कणों और कोलाइड-सुविधा वाले भारी धातुओं के उच्च प्रसार को सक्षम बनाता है। इसलिए, मोटे दाने वाली रेत प्रणाली की तुलना में बारीक दाने वाले रेत माध्यम के लिए सीएमएल कोलाइड और घुली हुई भारी धातुओं का दूसरा अस्थायी क्षण अधिक होता है। अस्थायी क्षण विश्लेषण के उपयोग में कोलाइड-सुविधा वाले संदूषक के प्रयोगात्मक सफलता भूखंडों से द्रव्यमान प्रतिधारण और यात्रा समय के प्रोफाइल का भौतिक और यथार्थवादी प्रतिनिधित्व शामिल होता है।

यह शोध कार्य एक आयामी संतृप्त छिद्रपूर्ण माध्यम में आकार बहिष्करण और कोलाइड-अनुलग्नक तंत्र के प्रभाव का अध्ययन करने के लिए एक संख्यात्मक मॉडल विकसित करता है। आकार बहिष्करण तंत्र कोलाइड परिवहन के लिए सुलभ छिद्र स्थान को कम कर देता है और कोलाइड परिवहन को बड़े छिद्रों में सीमित कर देता है। कोलाइडल कणों का प्रवास तनाव के तंत्र से प्रभावित होता है, जो ठोस कणों के संपर्क बिंदुओं और सतह खुरदरापन के स्थानों पर कणों के अवरुद्ध होने से जुड़ा होता है जो कणों की आवाजाही की अनुमति देने के लिए काफी संकीर्ण होते हैं। मोबाइल कोलाइड्स और मोबाइल कोलाइड्स की सतह से जुड़े विलेय के सिम्युलेटेड ब्रेकथ्रू प्लॉट उच्च आकार के बहिष्करण पर शुरुआती सफलताओं को दर्शाते हैं और यह घटना उच्च बहिष्करण पर मोबाइल कोलाइड्स के वेग वृद्धि की व्याख्या करती है। यह तीव्र वेग वृद्धि संवहन के माध्यम से छिद्रित माध्यम के अंतःसंबंधित रिक्तियों के माध्यम से मोबाइल कोलाइड्स में अधिशोषित विलेय के तेजी से प्रवासन को सक्षम बनाती है। इसलिए, यह व्याख्या की जा सकती है कि उच्च आकार का बहिष्करण मोबाइल कोलाइड्स और मोबाइल कोलाइडल कणों में अवशोषित विलेय के माध्यम से भूजल प्रदूषण की उच्च संभावना को सक्षम बनाता है। मोबाइल कोलाइड्स और मोबाइल कोलाइड्स से जुड़े विलेय की सापेक्ष सांद्रता के ब्रेकथ्रू वक्रों का शिखर कोलाइड-अटैचमेंट गुणांक (k_{ac}) में वृद्धि के साथ काफी कम हो जाता है। कम k_{ac} के लिए संपूर्ण कम्प्यूटेशनल डोमेन के माध्यम से मोबाइल कोलाइड्स का कुल द्रव्यमान वितरण एक समान है।

पिछले साहित्य में, कार्सिनोजेनिक और गैर-कार्सिनोजेनिक जोखिम की पहचान के लिए स्वास्थ्य संबंधी खतरों की जांच के लिए कोलाइड-सुविधा वाले संदूषकों के प्रयोगात्मक विश्लेषण के साथ संभाव्य मानव स्वास्थ्य जोखिम मूल्यांकन को शामिल नहीं किया गया है। यह शोध विचाराधीन भारी धातुओं द्वारा दूषित भूजल संसाधनों के अंतर्ग्रहण और त्वचीय जोखिम के माध्यम से वयस्कों और बच्चों के लिए जोखिम मूल्यांकन का एक यथार्थवादी परिदृश्य प्रदान करने के लिए मॉटे कार्लो सिमुलेशन तकनीक में भारी धातुओं के प्रयोगात्मक सफलता भूखंडों का उपयोग करता है। सांख्यिकीय व्याख्या से पता चलता है कि गैर-कार्सिनोजेनिक जोखिम और कार्सिनोजेनिक जोखिम के लिए स्वास्थ्य भागफल और कैंसर जोखिम दोनों, यूएसईपीए, 2018 द्वारा निर्धारित अनुमेय सीमा से अधिक हैं। अंतर्ग्रहण मार्ग की तुलना में त्वचीय जोखिम मार्ग को मानव स्वास्थ्य के विषाक्तता प्रभाव के प्रति अधिक संवेदनशील माना जाता है। गैर-कार्सिनोजेनिक जोखिम के लिए स्वास्थ्य भागफल के 95% प्रतिशत और कार्सिनोजेनिक जोखिम के लिए कैंसर के जोखिम के उच्च मूल्य अतिसंवेदनशील भूजल Cr (VI) और Pb (II) संदूषण के लिए खतरनाक स्थिति दिखाते हैं। मानव स्वास्थ्य पर कार्सिनोजेनिक Cr (VI) और Pb (II) के अंतर्ग्रहण के हानिकारक प्रभाव को संबोधित करने के लिए भूजल उपचार के लिए उचित और उपयुक्त रणनीति तैयार करने की आवश्यकता है।

TABLE OF CONTENT

CERTIFICATE	i
ACKNOWLEDGMENT	ii
ABSTRACT	iv
LIST OF FIGURES	xvi
LIST OF TABLES	xix
LIST OF SYMBOLS	xx
CHAPTER 1	1-10
INTRODUCTION: BACKGROUND AND PROBLEM STATEMENTS	
1.1 Background	2
1.2 Problem statement	6
1.3 Objectives of study	8
1.4 Scope of study	8
1.5 Dissertation structure	9
CHAPTER 2	11-42
LITERATURE REVIEW	
2.1 Background	12
2.2 Prime sources of colloidal particles in the subsurface ecosystem	12
2.3 Importance of analyzing colloid mobilization	13
2.4 Bibliometric analysis	15
2.4.1 Choice of database	15
2.4.2 Bibliometric indicator	16
2.4.3 Software used	16
2.4.4 Finding of bibliometric analysis	17
2.5 Factors affecting colloid and colloid-facilitated solute transport	27
2.5.1 Physical factors affecting colloid mobilization	27
2.5.2 Chemical factors affecting colloid mobilization	28

2.5.3	Hydrodynamic factors affecting colloid mobilization	31
2.6	Forces affecting in stability of colloidal solution	32
2.6.1	van der Waals force	33
2.6.2	Electrostatic repulsion	34
2.6.3	DLVO theory	36
2.6.4	Non-DLVO theory	40
2.7	Research gap	41
CHAPTER 3		43-64
MATERIALS AND METHODOLOGY		
3.1	Selection of colloidal solution and contaminants	44
3.2	Porous medium specification	46
3.3	Soil column experiment specifications	47
3.4	Numerical modeling of colloid and colloid-facilitated contaminant transport	50
3.4.1	Initial and boundary conditions	54
3.4.2	Numerical simulation	57
3.5	Temporal moment analysis	58
CHAPTER 4		65-78
LABORATORY EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON TRANSPORT OF COLLOID-FACILITATED HEAVY METALS		
4.1	Background	66
4.2	Result and discussions	67
4.2.1	CML colloid and Cr(VI) effluent concentration curves in very fine-grained sand and fine-grained sand	67
4.2.2	CML colloid and Cr(VI) effluent concentration curves in medium-grained sand and coarse-grained sand	69
4.2.3	CML colloid and Pb(II) effluent concentration curves in very fine-grained sand and fine-grained sand	71
4.2.4	CML colloid and Pb(II) effluent concentration curves in medium-grained sand and coarse-grained sand	74

4.3	Conclusions	76
CHAPTER 5		79-91
NUMERICAL MODELING OF COLLOID-FACILITATED HEAVY METALS AND PARAMETRIC ANALYSIS		
5.1	Parameter optimization	80
5.2	Result and discussions	82
5.2.1	Parametric analysis	82
5.2.2	Simulated profile of strained colloids	84
5.2.3	Comparative analysis of simulated profile of heavy metals	87
5.3	Conclusions	90
CHAPTER 6		92-129
APPLICATION OF TEMPORAL MOMENT ANALYSIS FOR CHARACTERIZATION OF BREAKTHROUGH PLOTS OF COLLOIDS AND CONTAMINANTS		
6.1	Size exclusion mechanism	95
6.2	Colloid attachment mechanism	96
6.3	Governing equations for numerical simulation	96
6.4	Result and discussions	99
6.4.1	Effect of size exclusion	99
6.4.2	Effect of colloid attachment coefficient	110
6.4.3	Model validation	117
6.4.4	Temporal moment analysis of colloid-facilitated Pb(II)	120
6.4.5	Temporal moment analysis for interpretation of breakthrough plots of colloid-facilitated Cr(VI)	125
6.5	Conclusions	127
CHAPTER 7		130-152
INTERPRETATION OF PROBABILISTIC HUMAN HEALTH RISK ASSESSMENT FOR CHARACTERIZATION OF POTENTIAL RISK ON HUMAN HEALTH		

7.1	Human health risk assessment	132
7.1.1	Identification of hazard	132
7.1.2	Exposure assessment	133
7.1.3	Estimation of average daily intake of Cr(VI) and Pb(II)	134
7.1.4	Non-carcinogenic risk	136
7.1.5	Carcinogenic risk	137
7.1.6	Monte Carlo simulation	138
7.2	Result and discussions	141
7.2.1	Potential non-carcinogenic risk for Cr(VI)	141
7.2.2	Potential carcinogenic health risk for Cr(VI)	144
7.2.3	Statistical interpretation of health risk quotients	147
7.2.4	Potential non-carcinogenic and carcinogenic risk for Pb(II)	148
7.3	Conclusions	151
CHAPTER 8		153-162
OVERALL CONCLUSION AND FUTURE SCOPE		
8.1	Overall conclusion	154
8.2	Novel contribution of the research study	157
8.3	Limitation of study and future scope	159
8.4	Application of the research study	160
REFERENCE		163
PUBLICATION DETAILS		179
ABOUT THE AUTHOR		181

LIST OF FIGURES

Fig. 2.1 Yearly representation of number of publications and cumulative publications	18
Fig. 2.2 Keyword-based network analysis	25
Fig. 2.3 Density distribution of author keywords	26
Fig. 2.4 Effect of pH on surface charge (Sawyer et al. 2003)	31
Fig. 2.5 Electrical Double layer of charged colloid (Ryan and Elimelech 1996)	36
Fig. 2.6 Effect of variation of (a) Hamaker constant, (b) surface potential, and (c) electrolyte concentration on the energy profile	40
Fig. 3.1 Schematic diagram of experimental column setup	49
Fig. 3.2 Schematic diagram of colloid and colloid-facilitated contaminant transport in saturated porous system	51
Fig. 3.3 Numerical model specification (a) Model domain, and (b) Pulse input	57
Figure 3.4 Flowchart of numerical analysis for temporal moment estimation	64
Fig. 4.1 Experimental breakthrough curves of relative concentrations of CML colloids and Cr(VI) for (a) very fine-grained sand, S1 and (b) fine-grained sand, S2	69
Fig. 4.2 Experimental breakthrough curves of relative concentrations of CML colloids and Cr(VI) for (a) medium-grained sand, S3 and (b) coarse-grained sand, S4	71
Fig. 4.3 Experimental breakthrough curves of relative concentrations of CML colloids and Pb(II) for (a) very fine-grained sand, S1 and (b) fine-grained sand, S2	74
Fig. 4.4 Experimental breakthrough curves of relative concentrations of CML colloids and Pb(II) for (a) medium-grained sand, S3 and (b) coarse-grained sand, S4	76
Fig. 5.1 Simulated relative concentration of strained CML colloids for different sand grain sizes (a) very fine, S1, (b) fine, S2, (c) medium, S3, and (d) coarse, S4	85
Fig. 5.2 Simulated profiles of relative concentrations of Cr(VI) attached to CML colloids for different sand grain sizes	86
Fig. 5.3 Simulated profiles of relative concentrations of Pb(II) attached to CML colloids for different sand grain sizes	87
Fig. 5.4. Simulated relative concentration profile of dissolved Cr(VI) for (a) very fine (S1), (b) fine (S2), (c) medium (S3), and (d) coarse-grained (S4) sand medium	88
Fig. 5.5. Simulated relative concentration profile of dissolved Pb(II) for (a) very fine (S1), (b) fine (S2), (c) medium (S3), and (d) coarse-grained (S4) sand medium	90

Fig.6.1 Numerically simulated breakthrough plots of mobile colloids, solute attached to mobile colloids, and dissolved solute for (a) 0% size exclusion, (b) 20% size exclusion, and (c) 40% size exclusion	101
Fig. 6.2 Effect of size exclusion on (a) zeroth, (b) first, and (c) second temporal moment of mobile colloid concentration	104
Fig. 6.3 Effect of size exclusion on (a) zeroth, (b) first, and (c) second temporal moment of concentration of solute attached to mobile colloids	107
Fig. 6.4 Effect of size exclusion on (a) zeroth, (b) first, and (c) second temporal moment of concentration of dissolved solute	109
Fig. 6.5 Numerically simulated breakthrough curves of (a) mobile colloids, (b) solute attached to mobile colloids, and (c) dissolved solute for varying colloid attachment coefficient	111
Fig. 6.6 Effect of k_{ac} on (a) zeroth, (b) first, and (c) second temporal moment of mobile colloid concentrations and (d) zeroth, (e) first, and (f) second temporal moment for concentrations of solute attached to mobile colloids	114
Fig. 6.7 Effect of k_{ac} on (a) zeroth, (b) first, and (c) second temporal moment of concentration of dissolved solute	116
Fig. 6.8 Observed concentration of <i>Bacillus subtilis</i> , Br, and Cd from column experiment (Pang et al. 2005)	118
Fig. 6.9 Observed and simulated breakthrough curves of (a) Br, (b) <i>Bacillus subtilis</i> , and (c) Cd (Pang et al. 2005)	119
Fig. 6.10 Spatial distribution of zeroth temporal moment of (a) CML colloids, (b) dissolved Pb(II)	122
Fig. 6.11 Spatial distribution of first temporal moment of (a) CML colloids, (b) dissolved Pb(II)	124
Fig. 6.12 Spatial distribution of second temporal moment of (a) CML colloids, (b) dissolved Pb(II)	125
Fig. 6.13 Spatial distribution of (a) zeroth, (b) first, and (c) second temporal moment for CML colloids and (d) zeroth, (e) first, and (f) second temporal moment for colloid-facilitated Cr(VI) transport	127
Fig. 7.1 Conceptual framework of human health risk assessment	134
Fig 7.2. Overall workflow of probabilistic human health risk assessment	140
Fig. 7.3 Probabilistic non-carcinogenic human risk assessment of Cr(VI) via ingestion for (a) adults and (b) children	142

Fig. 7.4 Probabilistic non-carcinogenic human risk assessment of Cr(VI) via dermal route for (a) adults and (b) children	143
Fig. 7.5 Probabilistic carcinogenic human risk assessment of Cr(VI) via ingestion route for (a) adults and (b) children	145
Fig. 7.6 Probabilistic carcinogenic human risk assessment of Cr(VI) via dermal route for (a) adults and (b) children	146
Fig. 7.7 Statistical interpretation of health risk quotients for (a) non-carcinogenic risk and (b) carcinogenic risk for Cr(VI)	148
Fig. 7.8 Probabilistic non-carcinogenic risk of (a) adult and (b) children, and carcinogenic risk of (c) adult and (d) children for Pb(II) via ingestion route	149
Fig. 7.9. Probabilistic non-carcinogenic risk of (a) adult and (b) children, and carcinogenic risk of (c) adult and (d) children for Pb(II) via dermal route	150

LIST OF TABLES

Table 2.1 Most cited documents in the literature of colloid and colloid-facilitated transport	18
Table 2.2. List of top contributed countries	21
Table 2.3. List of top impactful journal	23
Table 2.4. List of most productive authors	27
Table 3.1. Properties of porous medium	46
Table 3.2. Soil column experiment properties	50
Table 3.3 Specification of numerical model of colloid and colloid-facilitated contaminant transport	58
Table 5.1. Estimated model parameters from inverse optimization	83
Table 6.1. Adopted soil and reaction parameters to simulate colloid and colloid-facilitated contaminant transport	98
Table 7.1 Prescribed input parameters of risk assessment model	135
Table 7.2. Fitted distribution for heavy metal concentration and outcomes of GoF tests	139
Table 7.3 Statistical characteristics of health risk quotients for Cr(VI)	143
Table 7.4. Statistical characteristics of health risk quotients for Pb(II)	150

LIST OF SYMBOLS

Symbol	Meaning	Dimension
α	Longitudinal dispersivity	[L]
β	Fitting parameter	[-]
η	Porosity	[-]
θ_c	Volumetric water content	[-]
θ	Total volumetric water content	[-]
κ	Inverse of Debye length	[L ⁻¹]
μ	Normalized temporal moment	[L ⁿ]
μ^*	Central temporal moment	[L ⁿ]
ρ	Bulk density of soil	[ML ⁻³]
ψ_0	Electric potential	[C]
ψ_s	Colloid retention function	[-]
ψ_{str}	Colloid blocking function	[-]
<i>ABS</i>	Fraction of adsorbed concentration dermally from water	[-]
<i>ADI</i>	Average daily intake	[MT ⁻¹]
<i>AF</i>	Skin adherence factor	[ML ⁻²]
<i>A_H</i>	Hamakar constant	[J]
<i>AT</i>	Average exposure time	[T]
<i>BW</i>	Body weight	[M]
<i>C</i>	Dissolved concentration of solute	[ML ⁻³]
<i>C_c</i>	Mobile colloid concentration	[nL ⁻³]
<i>CR</i>	Carcinogenic risk quotient	[-]
<i>d</i>	Distance between two individual charged particles	[L]
<i>d₅₀</i>	Sand medium grain size	[L]
<i>D_c</i>	Hydrodynamic dispersion coefficient	[L ² T ⁻¹]
<i>e</i>	Charge of electron	[C]
<i>ED</i>	Exposure duration	[T]
<i>EF</i>	Exposure frequency	[TT ⁻¹]

G_{AB}	Acid base interaction energy	$[ML^2T^{-3}]$
G_{EL}	Electrostatic repulsive energy	$[ML^2T^{-3}]$
G_{LW}	Lipshutz-van der Waals interaction energy	$[ML^2T^{-3}]$
G_{Total}	Total interaction energy	$[ML^2T^{-3}]$
HQ	Non carcinogenic risk quotient	[-]
IR	Ingestion rate	$[L^3T^{-1}]$
k_{ac}	Colloid attachment coefficient	$[T^{-1}]$
k_{aic}	Adsorption rate of solute from immobile phase	$[T^{-1}]$
k_{amc}	Adsorption rate of solute from mobile phase	$[T^{-1}]$
k_{dc}	Colloid detachment coefficient	$[T^{-1}]$
k_{dic}	Desorption rate of solute from immobile phase	$[T^{-1}]$
k_{dmc}	Desorption rate of solute from mobile phase	$[T^{-1}]$
k_{str}	Colloid straining coefficient	$[T^{-1}]$
K_d	Adsorption distribution coefficient of solute	$[L^3M^{-1}]$
K	Boltzmann constant	$[J/K]$
LT	Lifetime	$[T]$
n_0	Bulk concentration of ion	$[nL^{-3}]$
q	Darcy velocity	$[LT^{-1}]$
RfD	Reference dose of contaminant in drinking water	$[MM^{-1}T^{-1}]$
S_c	Solid phase concentration of colloids	$[MM^{-1}]$
S_{c1}	Solid phase concentration of colloid via attachment-detachment	$[MM^{-1}]$
S_{c2}	Solid phase concentration of colloid via straining	$[MM^{-1}]$
S_{ic}	Solute con. attached to immobile colloids	$[MM^{-1}]$
S_{mc}	Solute concentration attached to mobile colloids	$[MM^{-1}]$
SA	Dermal surface area	$[L^2]$
SF	Cancer slope factor	$[MM^{-1}T^{-1}]$
t	Time	$[T]$
T	Absolute temperature	$[K]$
v	Pore water velocity of the medium	$[LT^{-1}]$
x	Spatial coordinate	$[L]$
Z	Valance of ion	[-]