Einfluss gesteigerter Grundwassertemperaturen auf Verhalten und Effizienz des CKW-Abbaus in Fe^0-Reaktionswänden

Dissertation

Adrian Dominik Metzgen

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Geowissenschaften

2023

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Adrian Dominik Metzgen

Kiel, Juli 2023

Erster Gutachter: Priv.-Doz. Dr. habil. Markus Ebert

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Klaus Wallmann

Datum der Disputation: 01.11.2023

Druckreife gegeben: 01.11.2023

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan: _____

Danksagung

An vorderster Stelle gilt mein Dank Priv.-Doz. Dr. habil. Markus Ebert, der mir zum einen die Arbeit an einem spannenden, vielseitigen und vor allem hochaktuellen Themengebiet im Rahmen meiner Dissertation ermöglicht hat und mich zudem in unzähligen konstruktiven Gesprächen durch seine Anregungen und seine fachliche Expertise genauso wie durch seine Aufmunterungen und Ermutigungen unterstützt hat. Einen großen Dank möchte ich außerdem Herrn Prof. Dr. Andreas Dahmke aussprechen, der durch das Einbringen diverser thematischer Perspektiven sowie anregender Kommentare und Anmerkungen im Publikationsprozess ebenfalls substanziell für das Gelingen dieser Arbeit verantwortlich war.

Herrn Prof. Dr. Klaus Wallmann und Herrn Prof. Dr. Romain Bousquet danke ich vielmals für die freundliche Bereitschaft das Koreferat dieser Dissertation zu übernehmen. Zudem möchte ich Herrn Prof Dr. Sebastian Bauer und Herrn Prof. Dr. Andreas Dahmke vielmals für ihre Bereitschaft danken als Vorsitzender, respektive Mitglied der Prüfungskommission aufzutreten.

Die Förderung durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) für das Projekt ANGUS II (Förderkennzeichen 03ET6122A) sowie die Unterstützung durch den Projektträger Jülich (PTJ) werden ebenfalls dankend anerkannt.

Außerdem bedanke ich mich vielmals bei meinen Projektkollegen vom Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig, Prof. Dr. Hans-Herrmann Richnow und Dr. Matthias Schmidt, für die Möglichkeit der Arbeit und Einweisung am Rasterelektronenmikroskop sowie der konfokalen Raman-Spektrometrie. Einen großen Dank richte ich auch an meine Kolleginnen und Kollegen aus dem Analytiklabor, insbesondere Joachim Lippke und Jutta Salomon, die mich durch die Analyse meiner Proben und die zahlreichen interessanten Gespräche tatkräftig unterstützt haben. In diesem Zuge bedanke ich mich auch bei Ralf Doose und dem Werkstatt-Team, das mich bei der Umsetzung zahlreicher Versuchsbauteile tatkräftig unterstützt hat.

Ein riesiges Dankeschön gilt auch meinen (Doktoranden)Kolleginnen und -kollegen: Klas Lüders für seine Unterstützung in Form von Kommentaren und Meinungen bei der Erstellung dieser Arbeit, aber auch die unzähligen Gespräche und Diskussionen zu einer großen Themenvielfalt in unserem Büro; Alexander Schwardt, Kerstin Meier zu Beerentrup und Stefan Heldt, die mich durch das Lektorat meiner Dissertation mit unzähligen hilfreichen Kommentaren sowie die vielen fachlichen wie auch persönlichen Gespräche großartig unterstützt haben; Firdovzi Gasanzade sowie Dr. Bo Wang und Dr. Wolf Tilmann Pfeiffer für die vielen Gespräche, Erklärungen und Perspektiven rund um den Bereich der Geohydromodellierung. Auch danke ich meinen weiteren Kollegen am IfG, allen voran Dr. Ralf Köber, Dr. Götz Hornbruch, Dr. habil. Dirk Schäfer und Dr. Frank Detlefsen, die mir ebenfalls immer mit ihrem Rat zur Seite standen.

Zudem bedanke ich mich vielmals bei den Masterstudentinnen Sabrina Kösling und Verena Heinath, der Bachelorstudentin Antina Lippert und der damaligen studentischen Hilfskraft im Projekt und heutigem Kollegen Enno Borgeest, für die großartige Unterstützung bei der experimentellen Datenerhebung.

Außerdem danke ich meiner wunderbaren Lebensgefährtin Carina für die großartige Unterstützung, ihren nie abreißenden Rückhalt und die vielen aufbauenden Worte, mit denen sie mir zur Seite stand und steht. Zudem vielen, vielen Dank an all meine engen Freunde, meine Eltern und meine Schwester für euren Glauben an mich und dafür, dass ihr immer für mich da ward.

Ich widme diese Dissertation meiner Mutter.

Vorwort

Diese kumulative Dissertation entstand aus Resultaten des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten Forschungsvorhaben ANGUS II. Der breitere Kontext dieses Projektes ist der weltweit steigende Bedarf an (thermischen, elektrischen oder stofflichen) Energiespeicherlösungen mit dem Schwerpunkt auf der geologischen Energiespeicherung und die Integration dieser Speicher im Zuge der Energiesystemtransformation. Im Rahmen von ANGUS II widmeten sich dabei zahlreiche Untersuchungen den, in Zusammenhang mit einer Untergrundwärmespeicherung einhergehenden, hydrogeochemischen Auswirkungen gesteigerter Temperaturen auf das Grundwasser. Das Thema dieser Dissertation fußt innerhalb des Projektes auf der Notwendigkeit der Untersuchung, inwiefern auch kontaminierte Aquifere für die saisonale thermische Untergrundenergiespeicherung genutzt werden können und welche Folgen bzw. Wechselwirkungen und Koppelungspotentiale sich daraus mit der Grundwassersanierung ergeben. Jedoch spielen weitere Aspekte eine entscheidende Rolle, da der Wärmeeintrag in (kontaminierte) Grundwasserleiter nicht allein aktiv geschieht, wie im Falle der Untergrundwärmespeicherung, sondern vor allem auch passiv durch die Folgen der globalen Erwärmung sowie durch urbane Wärmeinseln aufgrund städtischer Infrastruktur stattfindet. Für die Untersuchung des Temperatureinflusses auf Grundwassersanierungsverfahren wurde hierfür exemplarisch die passive Sanierungstechnologie der permeablen reaktiven Barrieren aus nullwertigem reaktivem Eisen ausgewählt.

In dieser Dissertation gibt dabei eine allgemeine Einleitung (Kapitel 1) eine Einführung in den entsprechenden thematischen Hintergrund und die Fragestellung der Arbeit. Dabei ist die Einleitung breiter gefasst als die eigentliche Thematik des Temperatureinflusses auf den Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen an nullwertigem Eisen, um auch zu der zugrunde liegende Fragestellung des allgemeinen Temperatureinflusses auf die Altlastensanierung und die Möglichkeiten der Kopplung einer Untergrundwärmespeicherung und Grundwassersanierung in synergistischen Ansätzen hinzuführen. Der nachfolgende Hauptteil der Dissertation besteht aus vier Hauptkapiteln (Kapitel 2 bis 5). Kapitel 2 und 4 basieren, wie vor dem jeweiligen Kapitel beschrieben, auf Veröffentlichungen in der Fachzeitschrift *Environmental Science and Technology* und Kapitel 5 basiert auf einem im *Journal of Contaminant Hydrology* eingereichten Manuskript. Kapitel 3 basiert auf überarbeiteten und erweiterten Auszügen zum Themengebiet der Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen aus nullwertigem Eisen aus dem Endbericht des *ANGUS II* Projektes. In Kapitel 6, dem Schlussteil dieser Dissertation, werden die Ergebnisse dieser Arbeit übergeordnet zusammengefasst und abschließend diskutiert. Sämtliche Literaturquellen dieser Dissertation sind in einem gesammelten Literaturverzeichnis gelistet. Im Anhang, der der gedruckten Form dieser Dissertation auf CD beigefügt ist, sind zudem die Rohdaten der einzelnen Versuche zu den Kapiteln 2 bis 5 zusammengefasst.

Ein Teil der Daten zu den (eingereichten) Veröffentlichungen aus den Kapiteln 4 und 5 wurden im Rahmen zweier Masterarbeiten (Heinath, 2020; Kösling, 2019) sowie einer Bachelorarbeit (Lippert, 2020) erhoben. Die in dieser Dissertation enthaltenen Publikationen wurden vom Autor erarbeitet und formuliert, wobei die Co-Autoren durch ihre Kommentare und Anregungen zur Auswertung der experimentellen Daten sowie zur textlichen Ausarbeitung substanziell zum Gelingen beigetragen haben.

Kurzfassung

Aufgrund steigender Grundwassertemperaturen werden Grundwassersanierungsansätze, die bisher bei gewöhnlich ~10 °C betrieben wurden, zunehmend von Temperaturänderungen betroffen sein. Diese Temperaturveränderungen resultieren einerseits aus der globalen Erwärmung sowie der Entstehung von Wärmeinseln in Städten wodurch im Jahresmittel mit Grundwassertemperaturen von ~15 °C bis 20 °C zu rechnen ist. Andererseits spielt auch der gezielte Wärmeeintrag bei der saisonalen Untergrundwärmespeicherung (UTES), mit Temperaturen bis ~90 °C, im Rahmen der Energiewende eine Rolle, wobei bereits Koppelungspotentiale mit der Grundwassersanierung erwogen und erprobt wurden. Daher ist es wichtig, die Auswirkungen der Temperatur auf zahlreiche Grundwassersanierungsansätze zu untersuchen und auch das Potenzial der Verknüpfung von Sanierungsverfahren und saisonaler Wärmespeicherung für die Wärmeversorgung zu prüfen. Dabei sind auch Sanierungstechnologien einzubeziehen, deren temperaturabhängige Wirksamkeit und Effizienz bisher nicht ausreichend bekannt sind. Diese Dissertation konzentrierte sich daher auf die Untersuchung des Temperatureinflusses auf permeable reaktive Barrieren aus nullwertigem Eisen (Fe^0-PRBs), die hauptsächlich zur Behandlung von Grundwasserschäden durch chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) eingesetzt werden und komplexe Wechselwirkungen beim CKW-Abbau aufweisen. Dazu wurden drei gängige Fe^0-Sorten (Peerless-Gusseisen (PL), Gotthart-Maier-Gusseisen (GM) und einem ISPAT-Schwammeisen (IS)) in Säulen- und Batchexperimenten systematisch hinsichtlich des Temperatureinflusses auf den CKW-Abbau sowie auf wichtige Nebenreaktionen wie die anaerobe Eisenkorrosion, H_2-Gasbildung und Mineralfällungen hin untersucht.

Die Temperaturabhängigkeit der anaeroben Eisenkorrosion, als wichtigste Nebenreaktion beim Abbau von CKWs in Fe^0-PRBs, wurde in halboffenen Batchversuchen im Temperaturbereich von 25 °C bis 70 °C in deionisiertem Wasser quantifiziert, um den Einfluss von Wasserinhaltsstoffen ausschließen zu können. Die Berechnung von Korrosionsraten beruhte dabei auf der volumetrischen Quantifizierung der H_2-Freisetzung im Zuge der anaeroben Korrosionsreaktion. Dabei wurde bei den untersuchten Fe^0-Sorten ein Anstieg der anaeroben Korrosionsraten mit steigenden Temperaturen von 25 °C auf 70 °C um das ~40- bis 100-Fache festgestellt. Zudem verkürzte sich die Zeit bis zum Erreichen maximaler Korrosionsraten mit steigender Temperatur. Bei Temperaturen ≤40 °C wurde ein materialspezifisches konstantes Korrosionsverhalten beobachtet, während eine Passivierung der Fe^0-Oberfläche bei >40 °C zu einer Verringerung der Langzeitkorrosionsraten führte. Dieses Verhalten wurde auf beschleunigende und hemmende Effekte durch die Auflösung und Fällung von Oberflächenpräzipitaten zurückgeführt. Die Anpassung eines entwickelten Modells an die gemessenen Korrosionsraten ergab intrinsische Aktivierungsenergien von 81, 90 und 107 kJ mol^{-1} für IS, GM und PL, unter Berücksichtigung der korrodierten Fe^0-Menge als Proxy für die Oberflächenpassivierung infolge von Mineralfällungs- und Lösungsreaktionen.

In umfassenden Säulenversuchen wurde der Temperatureinfluss auf den CKW-Abbau ebenfalls zunächst ohne den Einfluss von Grundwasserinhaltsstoffen in deionisiertem Wasser an GM, PL und IS bei 10 °C bis 70 °C sowie weiterführend in Versuchen mit Grundwassersurrogat an GM und IS bei 25 °C bis 70 °C untersucht. Mit steigenden Temperaturen kam es dabei in allen durchgeführten Versuchen zu einer Steigerung der CKW-Abbauleistung an Fe^0. Bei einer Temperatursteigerung von 25 °C auf 70 °C stieg der Ratenkoeffizient des PCE-Abbaus in deionisiertem Wasser bei PL von $0.3 \pm 0.0\ h^{-1}$ auf $3.6 \pm 0.4\ h^{-1}$, bei GM von $0.2 \pm 0.0\ h^{-1}$ auf $2.2 \pm 0.7\ h^{-1}$ und bei IS von $1.0 \pm 0.0\ h^{-1}$ auf $2.3 \pm 0.1\ h^{-1}$. In Grundwassersurrogat wurde im Vergleich zur temperaturabhängigen Abbausteigerung in deionisiertem Wasser ein geringerer

Anstieg der PCE-Ratenkoeffizienten bei GM mit 0.4 ± 0.0 h^{-1} auf 2.9 ± 2.2 h^{-1} und ein höherer Anstieg bei IS mit 0.1 ± 0.1 h^{-1} auf 1.8 ± 0.0 h^{-1} festgestellt. Die Aktivierungsenergien des PCE-Abbaus in deionisiertem Wasser wurden entsprechend mit 62 kJ mol^{-1} (PL), 58 kJ mol^{-1} (GM) und 28 kJ mol^{-1} (IS) bestimmt, während im Vergleich dazu in Grundwassersurrogat bei GM mit 32 kJ mol^{-1} ein geringerer und 56 kJ mol^{-1} bei IS ein höherer Temperatureinfluss ermittelt wurde. Außerdem wurde in Abhängigkeit der Lösungszusammensetzung ein unterschiedlicher Einfluss der Temperatur auf die Abbaupfade von PCE festgestellt, wobei mit steigendem Grad der Lösungsmineralisierung bei höheren Temperaturen eine stärkere Beschleunigung des Abbaus via Hydrogenolyse und damit tendenziell höhere maximale Konzentrationen an chlorierten Ethenen zu erwarten sind. Eine übermäßige Fraktionierung von CKWs in die Gasphase wurde nicht beobachtet (Gehalte ≤100 ppm), jedoch stiegen die Gasgehalte im Porenraum insbesondere bei >40 °C auf bis zu ~70 % an, wodurch bei hohen Temperaturen ein höheres Risiko für Gasclogging zu erwarten ist. Basierend auf den Ergebnissen wurde weiterführend ein Dimensionierungsansatz entwickelt, der die temperaturabhängige Bemessung eines temperaturbeeinflussten Fe^0-PRB Systems unter Berücksichtigung der Metabolitenfraktionierung beim Abbau von PCE unter Einbezug der temperaturabhängigen Freisetzung von CKWs aus einer ebenfalls erwärmten Schadstoffquelle ermöglicht. Eine Szenarienanalyse zeigte dabei, dass ein erwärmtes Fe^0-PRB System bis ~40 °C die höchste Effizienz mit einem Material-Einsparungspotenzial von 55 % bis 75 % im Vergleich zu 10 °C aufweist.

Die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen ergab vergleichbare Werte zu Kiesen und Sanden, wobei über die Zeit mit einer mineralfällungsbedingten Steigerung der Wärmeleitfähigkeit zu rechnen ist. Durch diesen Langzeiteffekt ist in ggf. aktiv temperierten Fe^0-PRB Ansätzen mit zunehmender Einsatzdauer mit einer stärkeren Erwärmung des umliegenden Aquifers zu rechnen.

Zusammenfassend weisen die Ergebnisse dieser Dissertation auf einen positiven Steigerungseffekt erhöhter Grundwassertemperaturen auf das CKW-Abbauverhalten an Fe^0 hin. Unter Berücksichtigung der komplexen Interaktion beim Abbau von CKWs an Fe^0 mit Nebenreaktionen wurde für die aktive Temperierung eines Fe^0-PRB Systems, sei es im Zuge der Koppelung mit UTES oder aber als thermisch unterstütztes Sanierungsverfahren, ein Temperaturbereich von ~20 °C bis 40 °C identifiziert, der unter den Gesichtspunkten der Handhabbarkeit und Effizienz am sinnvollsten erscheint.

Abstract

Due to increasing groundwater temperatures, groundwater remediation approaches that have traditionally been operated at around 10 °C will increasingly be affected by temperature changes. On the one hand, these temperature changes result from global warming as well as the creation of heat islands in cities, leading to average groundwater temperatures of approximately 15 °C to 20 °C. On the other hand, the intentional introduction of heat in the context of seasonal underground thermal energy storage (UTES) for the energy transition, with temperatures reaching around 90 °C, also plays a role, with potential coupling opportunities being considered and tested in relation to groundwater remediation. Therefore, it is important to investigate the effects of temperature on numerous groundwater remediation approaches and to examine the potential for linking remediation processes with seasonal heat storage for thermal energy supply. This investigation should also include remediation technologies whose temperature-dependent effectiveness and efficiency are not yet sufficiently known. This dissertation focused on the examination of the temperature influence on permeable reactive barriers (PRBs) consisting of zero-valent iron (ZVI), which are primarily used for the treatment of groundwater contamination caused by chlorinated hydrocarbons (CHCs) and exhibit complex interactions during CHC degradation. Three commonly used types of ZVI (Peerless cast iron (PL), Gotthart-Maier cast iron (GM), and ISPAT sponge iron (IS)) were systematically investigated in column and batch experiments regarding the temperature influence on CHC degradation, as well as important side reactions such as anaerobic iron corrosion, H_2 gas formation, and mineral precipitation.

The temperature dependence of anaerobic iron corrosion, the most important side reaction during the degradation of CHCs in ZVI-PRBs, was quantified in semi-open batch experiments in the temperature range of 25 °C to 70 °C in deionized water to exclude the influence of water constituents. The calculation of corrosion rates was based on the volumetric quantification of H_2 release during the anaerobic corrosion reaction. An increase in anaerobic corrosion rates by approximately 40- to 100-fold was observed with increasing temperatures from 25 °C to 70 °C for the investigated ZVI types. Additionally, the time until reaching maximum corrosion rates shortened with increasing temperature. A material-specific steady state was observed at temperatures ≤40 °C, while passivation of the ZVI surface at >40 °C resulted in a reduction of long-term corrosion rates. This behavior was attributed to accelerating and inhibiting effects caused by the dissolution and precipitation of surface precipitates. The adjustment of a developed model to the measured corrosion rates resulted in intrinsic activation energies of 81, 90, and 107 kJ mol^{-1} for IS, GM, and PL, respectively, considering the corroded ZVI amount as a proxy for surface passivation due to mineral precipitation and dissolution reactions.

Comprehensive column experiments were conducted to investigate the temperature influence on CHC degradation, initially without the influence of groundwater constituents in deionized water using GM, PL, and IS at temperatures ranging from 10 °C to 70 °C, and subsequently in experiments with groundwater surrogate using GM and IS at temperatures ranging from 25 °C to 70 °C. With increasing temperatures, an enhancement of CHC degradation on ZVI was observed in all conducted experiments. A temperature increase from 25 °C to 70 °C resulted in an increase of the rate coefficient of PCE degradation in deionized water from $0.3 \pm 0.0\ h^{-1}$ to $3.6 \pm 0.4\ h^{-1}$ for PL, from $0.2 \pm 0.0\ h^{-1}$ to $2.2 \pm 0.7\ h^{-1}$ for GM, and from $1.0 \pm 0.0\ h^{-1}$ auf $2.3 \pm 0.1\ h^{-1}$ for IS. In comparison to the temperature-dependent enhancement of degradation in deionized water, a smaller increase in the PCE rate coefficients was observed in groundwater surrogate for GM (from $0.4 \pm 0.0\ h^{-1}$ to $2.9 \pm 2.2\ h^{-1}$) and a higher increase for IS (from $0.1 \pm 0.1\ h^{-1}$ to $1.8 \pm 0.0\ h^{-1}$). Subsequently, the activation energies of PCE degradation in deionized water were determined as

62 kJ mol^{-1} (PL), 58 kJ mol^{-1} (GM), and 28 kJ mol^{-1} (IS), while in comparison, a lower activation energy of 32 kJ mol^{-1} for GM and a higher activation energy of 56 kJ mol^{-1} for IS were found in groundwater surrogate. Furthermore, depending on the solution composition, a different influence of temperature on the degradation pathways of PCE was observed, with a higher degree of solution mineralization and higher temperatures leading to a stronger acceleration of degradation via hydrogenolysis and, consequently, higher maximum concentrations of chlorinated ethenes. Excessive fractionation of CHCs into the gas phase was not observed (concentrations ≤100 ppm), but gas contents in the pore space increased, particularly at >40 °C, reaching up to ~70 %. This poses a higher risk of gas clogging at high temperatures. Based on the results, a dimensioning approach was developed to account for the temperature-dependent design of a temperature-affected ZVI-PRB system, considering the metabolite fractionation during PCE degradation and the temperature-dependent release of CHCs from a likewise heated contaminant source. A scenario analysis showed that a heated ZVI-PRB system up to ~40 °C exhibits the highest efficiency, with a potential material-saving of 55 % to 75 % compared to 10 °C.

The experimental determination of the thermal conductivity of ZVI fillings resulted in similar values to gravels and sands, with an expected increase in thermal conductivity over time due to mineral precipitation. This long-term effect implies a stronger heating of the surrounding aquifer with increasing duration in actively heated ZVI-PRB approaches.

In summary, the results of this dissertation indicate a positive enhancement effect of increased groundwater temperatures on the degradation behavior of CHCs using ZVI. Considering the complex interactions during CHC degradation with side reactions, a temperature range of approximately 20 °C to 40 °C was identified as the most suitable for the active heating of a ZVI-PRB system, whether in the context of coupling with UTES or as a thermally supported remediation method, considering both manageability and efficiency.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung ... 6
Abstract ... 8
Inhaltsverzeichnis ... 10
Abbildungsverzeichnis ... 13
Tabellenverzeichnis ... 15
1 Einleitung ... 16
1.1 Anthropogene Beeinflussung des Grundwassers – Das Zusammenspiel von Grundwassertemperaturen und Schadstoffkontaminationen ... 16
1.1.1 Grundlegende Beschreibung der Temperaturabhängigkeit (hydrogeo)chemischer Prozesse ... 16
1.1.2 Temperaturveränderungen im Grundwasser ... 17
1.1.3 Bedeutung der Temperatur in der Altlastensanierung ... 18
1.1.3.1 Eine kurze Geschichte der Altlastensanierung ... 18
1.1.3.2 Aktiver Temperatureintrag - thermische Sanierungsverfahren ... 20
1.1.3.3 Synergiesysteme – Kopplung von UTES und Grundwassersanierung ... 22
1.1.3.4 Gewöhnliche Sanierungsverfahren - Übertragbarkeit bisheriger Erkenntnisse zum Temperatureinfluss, Erkenntnislücken und daraus abzuleitender Handlungsbedarf ... 23
1.2 Permeable reaktive Barrieren zur Grundwassersanierung ... 24
1.3 Grundwassersanierung mittels Fe^0 ... 27
1.3.1 Schadstoffabbau an Fe^0 ... 27
1.3.2 Einflüsse auf die Reaktivität und den CKW-Abbau an Fe^0 ... 34
1.4 Bisheriger Kenntnisstand zum Temperatureinfluss auf Fe^0 basierte Sanierungsansätze zur Behandlung von CKW-Schadensfällen ... 36
1.5 Bewertung des bisherigen Kenntnisstandes zum Temperatureinfluss auf den CKW Abbau an Fe^0 hinsichtlich möglicher Fe^0-PRB Szenarien mit gesteigerten Grundwassertemperaturen ... 39
1.6 Zielstellung dieser Arbeit ... 41
2 Anaerobic Corrosion of Zero Valent Iron at Elevated Temperatures ... 44
2.1 Abstract ... 44
2.2 Introduction ... 44
2.3 Material and Methods ... 46
2.3.1 Solids and Solution ... 46
2.3.2 Corrosion batch reactor ... 48
2.3.3 Modeling approach ... 50
2.4 Results and Discussion ... 51

2.5 Environmental Implications 57
2.6 Supporting Information 58
3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen 66
3.1 Einleitung 66
3.2 Methodik 67
3.2.1 Experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen 67
3.2.2 Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von wassergesättigten Fe^0-Schüttungen 70
3.3 Ergebnisse und Diskussion 71
3.3.1 Wärmeleitfähigkeit granularer Fe^0-Schüttungen 71
3.3.2 Langzeitentwicklung der Wärmeleitfähigkeit granularer Fe^0-Schüttungen 72
3.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung 73
4 Temperature Effects on PCE degradation on ZVI in Column Experiments with deionized Water 75
4.1 Abstract 75
4.2 Introduction 75
4.3 Materials and Methods 77
4.3.1 Solids and Solution 77
4.3.2 Column Setup and Operation 77
4.3.3 Modeling approach 78
4.4 Results and Discussion 80
4.5 Kinetics 82
4.6 Environmental Implications 91
4.7 Supporting Information 92
5 Significance of temperature as a key driver in ZVI PRB applications for PCE degradation 102
5.1 Abstract 102
5.2 Introduction 102
5.3 Materials and Methods 104
5.3.1 Solids and Solution 104
5.3.2 Column Setup and Operation 106
5.3.3 Determination of Kinetics 107
5.4 Results and Discussion 107
5.4.1 Temperature dependent evolution of CHC degradation 107
5.4.2 Temperature-dependent CHC degradation kinetics considering the influence of side reactions 110
5.4.3 Temperature-dependence of side reactions 114

5.4.4 Temperature-dependent ZVI PRB dimensioning approach 117
5.5 Conclusions 121
5.6 Appendix 122
6 Zusammenfassung 133
6.1 Hintergrund 133
6.2 Hauptaussagen und Diskussion 134
6.3 Bewertung und Diskussion möglicher Temperaturauswirkungs- und Anwendungsszenarien 136
6.3.1 Passiv temperaturbeeinflusste Fe^0-PRBs 136
6.3.2 Aktiv thermisch unterstützte Fe^0-PRBs 137
6.3.3 Fe^0-PRB-UTES-Synergiesysteme 139
Literaturverzeichnis 142
Datenanhang (auf CD der gedruckten Version beigefügt) 169
Erklärung 172

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Entwicklung der prozentualen Verteilung der wichtigsten Schadstoffgruppen 19

Abb. 1.2: Schema verschiedener Bauformen permeabler reaktiver Barrieren (PRBs) 26

Abb. 1.3: Redoxpotentiale (E^0_H(W)) einiger ausgewählter CKW 29

Abb. 1.4: Potenzielle Abbaumechanismen bei der Dechlorierung von CKW an Fe^0 29

Abb. 1.5: Schema der Reaktionsteilschritte bei der reduktiven Dehalogenierung halogenierter Kohlenwasserstoffe 31

Abb. 1.6: Mögliche Abbaupfade von PCE an Fe^0 32

Fig. 2.1: Graphical representation of the experimental setup 49

Fig. 2.2: Experimental observed and fitted corrosion rates 52

Fig. 2.3: Arrhenius Plot showing the Arrhenius relation of observed maximum corrosion rates ($R_{obs,max}$) and modeled intrinsic corrosion rates (R_{ZVI}) 54

Fig. 2.4: Development of relative observed maximum ($R_{obs,max}$) and long-term corrosion rates ($R_{obs,lt}$) 56

Fig. S2.5: Photo of the corrosion test setup 63

Fig. S2.6: Experimental observed and fitted corrosion rates 64

Fig. S2.7: Scanning electron microscope (SEM) images taken from the iron surfaces 65

Abb. 3.1: Skizze des Messaufbaus zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen 68

Abb. 3.2: Säulenversuch (L=15 cm, ID=5 cm) zur Untersuchung der Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung aus Gotthart-Maier Grauguss Eisen 69

Abb. 3.3: Wärmeleitfähigkeit von Eisen-, Kies- und Eisen-Kies Mischungen. 71

Abb. 3.4: Gemessene und berechnete Wärmeleitfähigkeit wassergesättigter poröse Medien 72

Abb. 3.5: Wärmeleitfähigkeit von GM aufgetragen gegen den Volumenzuwachs von Aragonit und Chukanovit im Porenraum 73

Fig. 4.1: Steady state concentration profiles 80

Fig. 4.2: Fractionation factors of metabolite formation on Gotthart–Maier cast iron 83

Fig. 4.3: Observed (obs) and corrected (corr) tetrachloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE) half-lives, and the anaerobic iron corrosion rate 85

Fig. 4.4: Arrhenius Plot for observed (k_{obs}) and gas volume corrected (k_{corr}) rate constants of tetrachloroethylene (PCE) degradation 87

Fig. 4.5: Comparison of surface normalized half-lives of tetrachloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE) degradation at granular zerovalent irons 90

Fig. S4.6: Tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis- dichloroethylene (DCE), and 1,1-DCE concentration profilesfor Peerless cast iron 94

Fig. S4.7: Tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis- dichloroethylene (DCE), and 1,1DCE concentration profiles for Gotthart–Maier cast iron 95

Fig. S4.8: Tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis- dichloroethylene (DCE), transDCE, and 1,1DCE concentration profiles for ISPAT sponge iron 96

Fig. S4.9: Composition of the discharged gas phase (in ppm) over the experimental runtime and different temperature phases 97

Fig. S4.10: Observed (obs) and gas phase corrected (corr) 1,1- dichloroethylene (DCE) and cis-DCE half-lives 98

Fig. S4.11: Representative profiles of pH value and concentrations of Fe^{2+}, Ca^{2+}, and Mg^{2+} 99

Fig. S4.12: Representative concentration profiles of total inorganic carbon (TIC), Cl^-, and SO_4^{2-} 100

Fig. S4.13: Observed (obs) and corrected (corr) tetrachloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE) rate constants, and the anaerobic iron corrosion rate 101

Fig. 5.1: Concentration profiles 109

Fig. 5.2: Observed ($k_{i_{obs}}$) and porosity reduction-corrected rate coefficients 112

Fig. 5.3: Representative concentration profiles for the development of pH, Ca^{2+}, TIC, and sulfate 114

Fig. 5.4: Remaining porosity over the flow distance after 309 days of operation 116

Fig. 5.5: PRB thickness required to achieve a cumulative CHC target concentration 119

Fig. A5.6: Tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis-dichloroethylene (DCE), and 1,1-DCE concentration profiles for Gotthart–Maier cast iron 123

Fig. A5.7: Tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis- and trans-dichloroethylene (DCE) concentration profiles for ISPAT sponge iron 124

Fig. A5.8: Composition of the discharged gas phase (in ppm) over the experimental runtime and different temperature phases 125

Fig. A5.9: Average molar transfer coefficients ($\overline{f}_{i\rightarrow j}$) of metabolite formation on Gotthar-Maier cast iron 126

Fig. A5.10: SEM images, and Ca, Fe and C EDX scans of Gotthart-Maier cast iron particles before and after the experiments 127

Fig. A5.11: SEM images, and Ca, Fe and C EDX scans of ISPAT iron sponge particles before and after the experiments 128

Fig. A5.12: Observed (obs) and porosity decrease-corrected (corr) cis- dichloroethylene (DCE) and 1,1-DCE degradation rate coefficients 129

Fig. A5.13: Arrhenius Plot for observed (k_{obs}) and gas volume-corrected (k_{corr}) rate constants .. 130

Fig. A5.14: Representative concentration profiles for the development of Mg^{2+}, $Mn_{diss.}$, $Si_{diss.}$, ammonia, hydrogen, sulfate, and chloride 131

Fig. A5.15: Precipitation rates of Ca, TIC, Mg and the estimated amount of Fe (as ΔTIC-ΔCa-ΔMg) as well as the rate of (dissolved) hydrogen production 132

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Auszug aus dem bei Grundwasserverunreinigungen mittels Fe^0 behandelbaren Schadstoffspektrum 28

Tabelle 1.2: Übersicht zur bisherigen Studienlage zur Temperaturabhängigkeit des Abbaus verschiedener CKW an granularem (ZVI) und nanoskaligem (NZVI) Fe^0 37

Table 2.1: Specifications of zero valent iron (ZVI) commonly used for groundwater remediation 48

Table 2.2: Observed and modeled unaffected (intrinsic) iron corrosion rates, fit parameters for modeled graphs, and corroded amount of iron 53

Table S2.3: Design parameters of the half-open batch experiments 59

Table S2.4: Data of water analysis for experiments with Gotthart-Maier cast iron at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C. 60

Table S2.5: Data of water analysis for experiments with Peerless cast iron at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C. 61

Table S2.6: Data of water analysis for experiments with ISPAT sponge iron at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C. 62

Tabelle 3.1: Durchschnittliche Konzentration der Wasserinhaltsstoffe in der Zulauflösung 70

Table 4.1: Observed (obs) and for porosity reduction corrected (corr) half-lives of chlorinated hydrocarbons (CHC) degradation 84

Table 4.2: Observed (obs) and for porosity reduction corrected (corr) activation energies (E_a) of chlorinated hydrocarbons (CHC) degradation 88

Table S4.3: Test duration and exchanged pore volumes at each temperature step throughout the experiments 93

Table S4.4: Average maximum concentrations of different metabolites and dechlorinated products of tetrachloroethylene (PCE) degradation, as well as gas-filled pore space 94

Table 5.1: Specifications of the two zero-valent irons (ZVI) 105

Table 5.2: Concentrations of groundwater constituents in the inflow solution 106

Table 5.3: Observed ($k_{i_{obs}}$) and porosity reduction-corrected ($k_{i_{corr}}$) average rate coefficients 111

Table 5.4: Activation energies ($E_{a_{i,corr}}$) of chlorinated hydrocarbon (CHC) degradation 113

Table A5.5: Maximum concentrations of different metabolites and dechlorinated products of tetrachloroethylene (PCE) degradation as well as gas-filled pore space 122

Table A5.6: Remaining porosity after 309 days of operation at the end of the last temperature phase (70 °C) and percentage of decrease 123

1 Einleitung

1.1 Anthropogene Beeinflussung des Grundwassers – Das Zusammenspiel von Grundwassertemperaturen und Schadstoffkontaminationen

Das Grundwasser, als entscheidende Lebensgrundlage für Mensch und Umwelt, ist eine wichtige Ressource für die Trinkwassergewinnung, Landwirtschaft und Industrie, wobei die weltweiten Grundwasserressourcen insbesondere seit der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts einer zunehmenden Ausbeutung und Beeinflussung durch den Menschen ausgesetzt sind (Evans et al., 2009; Foster, 2001). Besonders vor dem Hintergrund der Trinkwassergewinnung, die in Deutschland jährlich zu über 60 % aus Grundwasser bewerkstelligt wird (Statistisches Bundesamt, 2019), ist der Schutz und die Qualitätssicherung des Grundwassers von imminenter Bedeutung. Dennoch existieren zahlreiche anthropogene Einflüsse, deren detaillierte Erforschung unabdingbar ist, um das Schutzgut Grundwasser auch zukünftig qualitativ wie quantitativ zu erhalten. Insbesondere Verunreinigungen durch den anthropogenen Eintrag von Schadstoffen gefährden dabei weltweit die Qualität und damit auch die quantitativ nutzbare Menge des Grundwassers (United Nations, 2022). Aber auch zahlreiche, mit den verschiedenen Auswirkungen des anthropogen verursachten Klimawandels im Zusammenhang stehende Aspekte stellen eine Belastung für die weltweiten Grundwassersysteme dar (United Nations, 2022). Dies betrifft beispielsweise die klimatisch bedingte Veränderung der Niederschlagsmenge und -häufigkeit wodurch Grundwasserneubildungsraten bei einem Rückgang der Niederschlagsmenge um lediglich 15 % insbesondere in ariden Gebieten um bis zu 50 % abnehmen können (Green et al., 2011; Sandström, 1995). In Kombination mit einer, ebenfalls im Zusammenhang mit dem Klimawandel stehenden Absenkung des Grundwasserspiegels durch eine steigende Grundwasserentnahme, insbesondere im Agrarsektor, hat dies weitreichende Folgen für die Grundwasserqualität (United Nations, 2022), beispielsweise durch eine Grundwasserversalzung in Küstenregionen (Stigter et al., 2014). Außerdem wirkt sich die übermäßige Grundwasserentnahme auf die hydraulischen Gegebenheiten in Aquiferen aus (Zektser et al., 2005). Der wesentliche Faktor, im Fokus dieser Dissertation, ist jedoch der direkt und indirekt mit klimatischen Veränderungen einhergehende Anstieg der Grundwassertemperaturen und deren Auswirkung auf die Sanierung von Grundwasserschadensfällen.

1.1.1 Grundlegende Beschreibung der Temperaturabhängigkeit (hydrogeo)chemischer Prozesse

Grundsätzlich ist die Temperatur auf Grundlage der chemischen Kinetik für sämtliche Prozesse und Reaktionen letztlich auch im Grundwasser von Belang. Dabei ist der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit einer Reaktion, mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten oder -rate k und der absoluten Temperatur T (K) durch die Arrhenius-Gleichung beschreibbar (Arrhenius, 1889) (Gl. 1.1):

$$k = A * e^{-\frac{E_a}{R*T}} \quad \textit{(Gl. 1.1)}$$

mit: *A: präexponentieller Faktor*

E_a: Aktivierungsenergie (kJ mol^{-1})

R: universelle Gaskonstante (8.314 J mol^{-1} K^{-1})

Damit folgt die Geschwindigkeit einer Reaktion mit Zunahme der Temperatur einem exponentiellen Verlauf, wobei nach der vereinfachten van't Hoff'schen Regel (1884) (auch Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur (RGT)-Regel) von einer Verdopplung bis Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10 K ausgegangen werden kann.

Die nach Arrhenius bestimmbare Aktivierungsenergie lässt dabei Rückschlüsse auf den jeweiligen reaktionslimitierenden Mechanismus einer Reaktion zu. So liegt die Aktivierungsenergie bei durch den diffusiven Transport limitierten Reaktionen in der Regel zwischen ca. 10 und 20 kJ mol^{-1} (Appelo and Postma, 2005, S. 159f; Spiro, 1989, S. 66ff), wohingegen oberflächenlimitierte Reaktionen mit 20 bis 80 kJ mol^{-1} (Lasaga, 1998, S. 65f) oder auch mikrobiell katalysierte Reaktionen mit 50 bis 75 kJ mol^{-1} (Appelo and Postma, 2005, S. 159f) deutlich höhere Aktivierungsenergien aufweisen und damit einem größeren Temperatureinfluss unterliegen (Appelo and Postma, 2005, 152ff). Grundsätzlich handelt es sich bei einer Vielzahl von chemischen Reaktionen, wie beispielsweise der Mineralfällung und -lösung oder dem Abbau von (organischen) Schadstoffen, in der Regel um heterogene Reaktionen, bei denen sowohl diffusive und advektive Transportprozesse, aber auch Sorption sowie die eigentliche Reaktion an der Oberfläche entsprechend limitierend für die Gesamtreaktion auftreten können und damit den jeweiligen Temperatureinfluss mitbestimmen (Kap. 1.3.1). Je nachdem wie genau das Zusammenspiel bzw. der Einfluss der einzelnen Reaktionsmechanismen einer Gesamtreaktion bekannt oder untersucht ist, lässt sich daher mittels Gleichung 1.1 entweder ein effektiver, mitunter durch die einzelnen Reaktionsmechanismen (z.B. advektiv/dispersiver Transport oder Sorption) beeinflusster oder aber der intrinsische, tatsächlich auf die eigentliche Reaktion (beispielsweise an einer Material- oder Mineraloberfläche) bezogene Temperatureinfluss beschreiben.

1.1.2 Temperaturveränderungen im Grundwasser

Alleine durch die direkten Effekte des Klimawandels ist in den gemäßigten Breiten, mit einer Grundwassertemperatur von gewöhnlich 10 °C im Jahresdurchschnitt, mit einem Anstieg der Grundwassertemperatur um 4 °C bis 5 °C zu rechnen (Menberg et al., 2014; Taylor and Stefan, 2009). Weltweit liegen dabei heute bereits Grundwassertemperaturen im Bereich zwischen 15 °C und >25 °C vor (Menberg et al., 2013a; Riedel, 2019), wobei durch die Ausbildung von urbanen Wärmeinseln, aufgrund von urbaner Infrastruktur, Temperaturen von bis zu 40 °C durchaus im Rahmen des Möglichen liegen (Epting et al., 2017; Menberg et al., 2013a). Neben dieser passiven Veränderung der Grundwassertemperatur können, durch die aktive Nutzung des geologischen Untergrundes als saisonaler thermischer Speicher (Underground Thermal Energy Storage - UTES), für die klimaneutrale Wärmeversorgung im Zuge der Energiewende, Grundwassertemperaturen von 15 °C bis zu 90 °C erreicht werden, wobei die hohen Temperaturen dabei auf kleine Bereiche begrenzt sind (Bloemendal et al., 2018; Fleuchaus et al., 2021; Fleuchaus et al., 2018).

In natürlichen hydrogeochemischen Systemen haben Änderungen der Grundwassertemperatur und die damit einhergehende Beeinflussung von Reaktionen (Gl. l.1) vor allem Konzentrationsveränderungen der Wasserinhaltsstoffe (z.B. Jesußek, 2012; Lüders et al., 2021; Lüders et al., 2020; Lüders et al., 2016), aber auch Veränderungen im Mikrobiom bzw. mikrobiell katalysierter Prozesse (z.B. Adinolfi und Ruck, 1992; Brielmann et al., 2011; García-Gil et al., 2018) zur Folge. Diese hydrogeochemischen Veränderungen wurden bislang insbesondere in Studien zum Einfluss von UTES bis in den Temperaturbereich von ~80 °C untersucht (z.B. Bonte et al., 2013a; Bonte et al., 2013b; Jesußek et al., 2013; Lüders et al., 2021; Lüders et al., 2020; Lüders et al., 2016).

Hinsichtlich der Fällung von Karbonaten können dabei nicht zwangsweise pauschale Aussagen getroffen werden, da bei unterschiedlichen natürlichen Sedimenten selbst im Temperaturbereich von 60 °C bis 70 °C sediment- und lösungsabhängig sowohl eine Karbonatlösung, als auch eine Karbonatfällung oder aber kaum Veränderungen im Karbonatsystem beobachtet wurden (Bonte et al., 2013b; Jesußek et al., 2013). Eine Erklärung für dieses Verhalten liegt in der karbonatfällungs-inhibierenden Wirkung von gelöstem organischem Material sowie Phosphat (Andersson and

Sellberg, 1992; Brons et al., 1991; Griffioen und Appelo, 1993; Snijders, 1990) und weiteren Wasserinhaltsstoffen (Jenne, 1990). Kommt es zur Desorption organischer Säuren (Jesußek et al., 2013), wirkt sich dies durch die Absenkung des pH-Wertes entsprechend auf das Fällungs- und Löungsverhalten von Karbonaten aus (Brons et al., 1991). In Folge steigender Temperaturen ist zudem ein Anstieg des bioverfügbaren Kohlenstoffs und damit die Ausbildung stärker reduzierender Bedingungen im Grundwasser möglich, da die verschiedenen Redoxreaktionen, wie Nitratreduktion, Fe(III)-Reduktion, Sulfatreduktion und Methanogenese verstärkt ablaufen können (Bonte et al., 2013a; Jesußek et al., 2013). Somit ist infolge der mikrobiell katalysierten Umwandlung des bioverfügbaren organischen Kohlenstoffs in Abhängigkeit der ablaufenden Reduktionsreaktionen ein Konzentrationsanstieg von CO_2, NO_2^-, N_2, Mn^{2+}, Fe^{2+}, H_2S und CH_4 als jeweilige Reaktionsprodukte möglich (Appelo und Postma, 2005). Ein Konzentrationsanstieg des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) mit steigenden Grundwassertemperaturen (Bonte et al., 2013a; Bonte et al., 2013b; Brons et al., 1991; Jesußek et al., 2013; Lüders et al., 2021; Saito et al., 2016; Willemsen and Appelo, 1985) ist dabei unter anderem auf Desorptionsprozesse zurückzuführenden (Xu and Saiers, 2010). Daneben ist mit steigenden Grundwassertemperaturen auch ein Anstieg in der Siliziumkonzentration möglich, was auf die Lösung aus amorphem Quarz oder Silikatmineralen zurückzuführen ist (Bonte et al., 2013b; Jesußek et al., 2013; Saito et al., 2016; Willemsen and Appelo, 1985). Außerdem hat eine Temperaturerhöhung neben der Veränderung in der Konzentration von Hauptkomponenten im Grundwasser auch einen Einfluss auf die Freisetzung von Spurenkomponenten und Schwermetallen aus der Aquifermatrix (Bonte et al., 2013b; Lüders et al., 2020). So kann es bei einer Temperatursteigerung von 10 °C auf 70 °C zu einem (Großteils reversiblen) Konzentrationsanstieg von Li, As, Mo, Sb und Ba, sowie einer Konzentrationsabnahme von Ni kommen (Lüders et al., 2020).

1.1.3 Bedeutung der Temperatur in der Altlastensanierung

Steigende Grundwassertemperaturen sind nicht allein in Bezug auf natürliche Prozesse im Grundwasser von Relevanz, sondern haben insbesondere auch auf zahlreiche Prozesse im Bereich der Grundwasserkontaminationen und Altlastensanierung einen Effekt. Dabei ist die Temperatur bereits ein wichtiger Steuerungsparameter in thermischen Sanierungsverfahren (Kap. 1.1.3.2), sowie in Synergieansätzen bei UTES in kontaminierten Aquiferen (Kap. 1.1.3.3). Aufgrund der in Kapitel 1.1.2 beschriebenen Veränderungen von Grundwassertemperaturen müssen steigende Temperaturen jedoch zukünftig zwangsläufig auch bei, bislang unter regulären Grundwassertemperaturen betriebenen Sanierungsansätzen berücksichtigt werden (Kap. 1.1.3.4).

1.1.3.1 Eine kurze Geschichte der Altlastensanierung

Nach §2 des BBodSchG sind Altlasten Altablagerungen bzw. Altstandorte, durch die schädliche Bodenverunreinigungen oder sonstige Gefahren für den Einzelnen oder die Allgemeinheit hervorgerufen werden. Diese können durch die unsachgemäße Behandlung, Lagerung oder Ablagerung von Abfällen und dem unsachgemäßen Umgang mit umweltgefährdenden Stoffen verursacht werden (UBA, 2010). Im Jahr 2022 existierten alleine in Deutschland 356.186 bekannte Altlastenverdachtsflächen, statistisch also ca. 1 Altlastenverdachtsfläche je km² Landesfläche, von denen lediglich ca. 10 % als saniert galten (UBA, 2022). Zudem lag über die letzten 20 Jahre ein Anstieg der Zahl der bekannten Altlastenverdachtsflächen um ca. 30 % vor (LfU, 1997; UBA, 2022). Dieser Anstieg basiert zwar zum Teil auf der Aufarbeitung von Grundwasserschadensfällen aus dem vergangenen Jahrhundert, jedoch kommt es auch heute noch zu jährlich etwa 1000 geahndeten Umweltstraftaten im Zusammenhang mit Kontaminationen von Boden und Grundwasser (Gerstetter et al., 2021) nach §324a des Strafgesetzbuches (StGB) auf Grundlage des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG) sowie der Bundes-Bodenschutz- und

Altlastenverordnung (BBodSchV). Diese Zahlen geben dabei einen Eindruck über die immense Bedeutung der kontinuierlichen Entwicklung von Grundwasserschutz und Sanierungsmaßnahmen, auch hinsichtlich sich ändernder Randbedingungen wie steigender Grundwassertemperaturen.

Während zur Jahrtausendwende noch etwa 90 % der Kontaminanten auf organische Verbindungen, bestehend aus den Substanzklassen der chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW), Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), der Stoffgemeinschaft der aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX), den polyzyklischen, aromatische Kohlenwasserstoffen (PAK) sowie auf sonstige organische Verbindungen zurückzuführen waren (LfU, 1997), nahm deren Anteil zu heute, bedingt durch vermehrte anorganische und insbesondere schwermetallische Kontaminationen, auf 72 % ab (LUBW, 2022). Mit ein Hauptgrund für die Verschiebung in der Stoffgruppenverteilung ist der sich über die Jahre entwickelnde Fokus auf ein breiteres Branchenspektrum mit einem ausgeweiteten Blick auf diverse Gewerbe- und Industriezweige als Verursacher von Grundwasserschadensfällen (LUBW, 2022). Auch wenn innerhalb der Gruppe der organischen Kontaminanten heute BTEX und PAKs den größten Anteil darstellen, handelt es sich bei den ehemals am stärksten vertretenen CKWs, die im weiteren Verlauf dieser Dissertation im Fokus stehen, nach wie vor um eine der wichtigsten Kontaminantengruppierungen (Abb. 1.1).

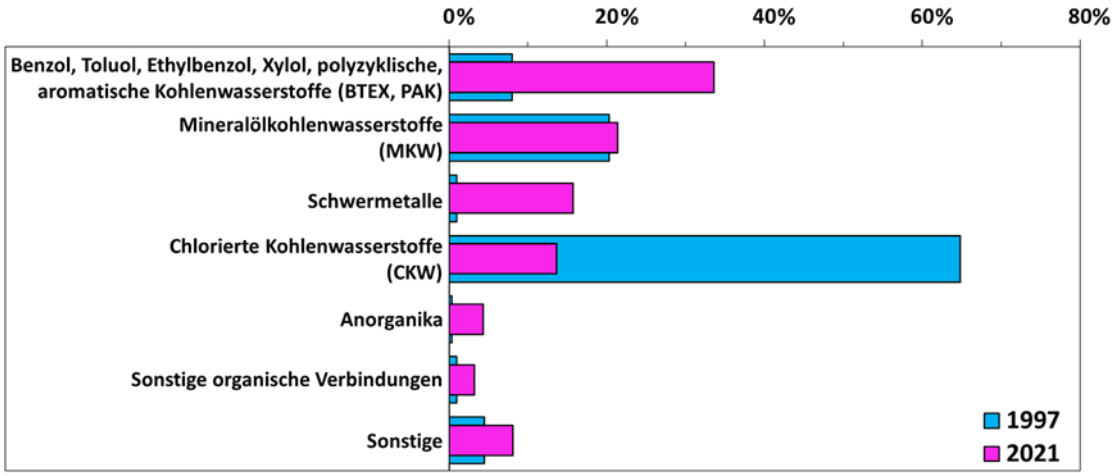

Abb. 1.1: *Entwicklung der prozentualen Verteilung der wichtigsten Schadstoffgruppen an Grundwasserkontaminationsstandorten nach LfU (1997) und LUBW (2022).*

Bedingt durch die stofflichen Eigenschaften der CKW, wie eine substanzabhängig hohe Löslichkeit bis in den g L^{-1} Bereich (Koproch et al., 2019) und eine, im Vergleich zu anderen Schadstoffgruppen, schlechte biologische Abbaubarkeit (Stupp et al., 2007) können Schadstofffahnen mit Längen im Kilometermaßstab auftreten (Stupp et al., 2006). Zudem sind insbesondere leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW), bedingt durch ihre hohe Volatilität, sehr mobil, wodurch eine weite Verbreitung auch in die ungesättigte Zone möglich ist (Hegele und Mumford, 2014; Krol et al., 2011; Schwardt et al., 2021; Sleep and Ma, 1997). Gepaart mit einer substanzabhängig teilweise hohen Toxizität bzw. Karzinogenität der CKW (Lee et al., 2002) und nach wie vor etwa 50.000 unsanierten Schadensfällen in Deutschland (LUBW, 2022; UBA, 2022), ist die Quell- und Fahnensanierung CKW-belasteter Standorte daher nach wie vor von immenser Bedeutung.In den Anfängen der Grundwassersanierung bis in die 1990er Jahren wurde zur Behandlung von Schadensfällen, vor allem mit organischen Kontaminanten, nahezu ausschließlich mit aktiven, hydraulischen Sanierungstechniken (sog. Pump and Treat-Verfahren) gearbeitet. Dabei wird kontaminiertes Grundwasser über Brunnen gehoben und anschließend

oberirdisch eine entsprechende Aufbereitung durchgeführt. Bedingt durch die teilweise sehr geringe Löslichkeit hydrophober organischer Substanzen (Koproch et al., 2019) und die Bildung separater residualer Phasen (Schwardt et al., 2021), sowie eine aufgrund der Heterogenität des Untergrundes ungleichmäßigen Durchströmung bei einer gleichzeitig sehr langsamen Rückdiffusion von, an der Aquifermatrix und insbesondere am Übergang zu Geringleitern sorbierten Schadstoffen (Hiester and Bieber, 2017), kann so eine effektive Sanierungsdauer von mehreren Jahrzehnten notwendig sein (Berek et al., 2007). Da dies sowohl ökonomisch wie auch ökologisch nicht sinnvoll ist (Berek et al., 2007; Dahmke, 1997; Teutsch et al., 1996) wurde ab den 1990er Jahren verstärkt an effizienteren Maßnahmen gearbeitet. Zum einen lagen passive Verfahren im Fokus der Entwicklung, die keine aufwändige oberirdische Infrastruktur zur Sanierung des kontaminierten Grundwassers benötigen. Dazu zählen insbesondere Grundwassersanierungsstrategien, die auf der natürlichen oder auch unterstützten Selbstreinigungskraft des Bodens bzw. Aquifers beruhen (Natural Attenuation (NA) oder Enhanced Natural Attenuation (ENA)) (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2015; UBA, 2010) sowie die Technik der permeablen, reaktiven Barrieren (PRBs) und insbesondere solche aus nullwertigem reaktivem Eisen (Fe^0) (Kap. 1.2).

Neben diesen passiven Verfahren wurde um die Jahrtausendwende zudem begonnen aktive in situ Sanierungsstrategien zu entwickeln, die eine oberirdische Aufbereitung des Grundwassers durch den Eintrag von Reaktionspartnern für den Schadstoffabbau teilweise obsolet machen. Dazu zählt beispielsweise die in situ chemische Oxidation, bei der ein breites Spektrum an Schadstoffen durch das Einbringen geeigneter Oxidationsmittel (z.B. Wasserstoffperoxid, Permanganat, Ozon, u.a.) abiotisch abgebaut werden kann (Koschitzky, 2011). Weitere in situ Sanierungsansätze verfolgen das Ziel durch die Einbringung von Gasen, wie Luft (sog. Air Sparging), Sauerstoff und anderen Mischgasen, mit beispielsweise Methananteil, zum einen die Mobilisierung von insbesondere (leichtflüchtigen) organischen Schadstoffen mittels der Überführung in die Gasphase (Stripping) zu erreichen und zum anderen mittels des infolge der Injektion gelösten Sauerstoffs als Elektronenakzeptor den mikrobielle Schadstoffabbau zu stimulieren (Schmidt et al., 2007). Da die Schadstoffe bei diesen Verfahren zu einem großen Teil gasförmig, aber auch in einem Mehrphasenansatz abgeführt werden können, wird in der Regel in Kombination mit weiteren Verfahren, wie beispielsweise einer Bodenluftabsaugung, gearbeitet (HLUG, 2011; Schmidt et al., 2007). Neben der in situ Injektion von Oxidationsmitteln wurden zudem Verfahren, die auf der Injektion von Reduktionsmitteln, wie beispielsweise Suspensionen mit nanoskaligem nullwertigem reaktivem Eisen (nano-Fe^0) beruhen entwickelt (Alazaiza et al., 2021; Stefaniuk et al., 2016; Tang et al., 2024). Weit verbreitet ist zudem das Einbringen von Cosubstraten (z.B. Melasse, organische Säuren oder Alkohole), die im Zuge ihres fermentativen Abbaus im anaeroben Milieu Wasserstoff als Elektronendonator für die mikrobiell katalysierte reduktive Dechlorierung von CKWs liefern (Altenbockum et al., 2010). Ein ähnliches Prinzip für die mikrobiell katalysierte Dechlorierung im anaeroben Milieu nutzen auch sog. Hydrogen Release Compounds (HRC®), wobei diese Milchsäure freisetzten bei deren fermentativem Abbau, analog zu Cosubstraten, ebenfalls Wasserstoff entsteht (Altenbockum et al., 2010; Koenigsberg et al., 2007). Außerdem wurden thermisch unterstützte Sanierungsansätze entwickelt, die ebenfalls häufig als Kombination aus klassischen Pump-and-Treat-Methoden und in situ-Verfahren betrieben werden (Kap. 1.1.3.2).

1.1.3.2 Aktiver Temperatureintrag - thermische Sanierungsverfahren

Die Temperatur ist heute bei zahlreichen thermischen Sanierungskonzepten sowohl aus technischer als auch aus ökonomischer Sicht ein wichtiger aktiver Steuerungsparameter hinsichtlich der jeweiligen Effizienz des eingesetzten Verfahrens. Es existieren inzwischen zahlreiche Übersichtsstudien, in denen die als in situ Thermal Remediation (ISTR), in situ Thermal Treatment

(ISTT), thermischen in situ Sanierung (TISS) oder Thermal Enhanced Bioremediation (TEB) bezeichneten Ansätze zusammengefasst und beschrieben sind (Hiester et al., 2013; Hiester and Bieber, 2017; IDEM, 2016; Sale et al., 2013; USEPA, 2014; Vidonish et al., 2016; Wang et al., 2022). Bei diesen Ansätzen erfolgt ein Temperatureintrag entweder durch eine Wärmeübertragung via Erdwärmesonden, elektrischer Widerstandsheizelemente (Electrical Resistance Heating – ERH), thermischer Konduktion durch thermische Brunnen und/oder Abdeckungen (Thermal Conduction Heating – TCH), sowie Radiofrequenzen (RF) oder durch die Injektion heißer Gase und Fluide als Dampf- (z.B. TUBA), Heißluft, sowie Heißwasserinjektion. Ein Hauptziel der thermisch unterstützten Sanierung ist eine temperaturinduzierte Mobilisierung der Schadstoffe, insbesondere von nicht wässrigen flüssigen Schadstoffphasen (non aqueous phase liquids – NAPL), durch eine temperaturabhängige Beeinflussung der Gasphasenpartitionierung sowie der Löslichkeit. In Kombination mit einer Bodenluft- oder Mehrphasenabsaugung ist damit eine höhere zeitliche und ökonomische Effizienz gegenüber gewöhnlichen in situ Verfahren oder P&T Ansätzen erreichbar (z.B. Hiester and Bieber, 2017; Sleep and Ma, 1997; Yaws, 2014).

Die NAPL-Gasphasenpartitionierung wird dabei durch den Siedepunkt der NAPL, beziehungsweise den für NAPL-Wasser-Mischphasen gegenüber dem Siedepunkt der NAPL Reinphasen deutlich niedriger liegenden Azeotrop-Siedepunkt bestimmt (Hu, 2010). Unterhalb des Siedepunktes findet insbesondere für organische Substanzen mit hohen Dampfdrücken, wie CKW und BTEX, ebenfalls bereits eine Gasphasenpartitionierung statt. Diese kann jeweils durch die exponentiell mit der Temperatur steigenden Dampfdrücke (Hiester and Bieber, 2017) und Henry-Koeffizienten (Schwardt et al., 2021) beschrieben werden. Die temperaturabhängige Lösung aus einer NAPL-Quelle ist von der Löslichkeit (Koproch et al., 2019) und der Lösungskinetik (Koproch et al., 2022) abhängig, wobei deren jeweiliger Einfluss wiederum von den hydraulischen Randbedingungen, wie der Permeabilität, der Grundwasserströmungsgeschwindigkeit, aber auch der generellen NAPL-Verteilung im Aquifer abhängig ist (Brusseau et al., 2013; Guilbeault et al., 2005; Köber et al., in prep.). Dabei ist zu beachten, dass für die meisten NAPL, ausgehend von gewöhnlichen Grundwassertemperaturen (~10 °C) mit steigender Temperatur zunächst ein Löslichkeitsminimum erreicht wird und erst bei höheren Temperaturen gesteigerte Löslichkeiten vorliegen (Koproch et al., 2019). Beispielsweise liegt für PCE zunächst zwischen 20 °C und 40 °C ein solches Löslichkeitsminimum vor, sodass erst bei weiter steigenden Temperaturen höhere Löslichkeiten als bei gewöhnlichen Grundwassertemperaturen zu erwarten sind (Koproch et al., 2019). Für thermische Sanierungsverfahren ist dies in der Regel irrelevant, da ohnehin bei höheren Temperaturen von ca. 100 °C gearbeitet wird. Für eine synergistische Kombination von Grundwassersanierung und UTES (Kap. 1.1.3.3), die in der Regel eher einen Temperaturbereich zwischen 20 °C und 70 °C umfasst (Köber et al., in prep.), sowie den beschriebenen allgemeinen (klimawandelbedingten) Anstieg der Grundwassertemperatur (Kap. 1.1.2), spielt dieser Zusammenhang jedoch eine entscheidende Rolle. Die Temperaturabhängigkeit der Lösungskinetik ist wiederum im Wesentlichen von der NAPL-Oberfläche, der Diffusivität und der Reynoldszahl abhängig, die jeweils mit der Temperatur ansteigen, wodurch mit steigenden Temperaturen eine schnellere NAPL-Lösung erfolgt (Koproch et al., 2022; Popp et al., 2016).

Neben der Temperaturabhängigkeit physikochemischer Prozesse ist insbesondere bei TEB die temperaturinduzierte Steigerung des mikrobiellen Abbaus, vor allem organischer Kontaminanten wie CKW (Macbeth et al., 2012; Němeček et al., 2018; Truex et al., 2011), MKW (Raju et al., 2017) oder BTEX (Yadav et al., 2012), aber auch anorganischer Verunreinigungen durch Schwermetalle (Cheng und Li, 2009; Zhang und Huang, 2020), insbesondere im Temperaturbereich von ca. 5 °C bis 40 °C von Interesse. Auch der höhere Temperaturbereich von ca. 60 °C bis 80 °C ist Gegenstand einiger Studien zum mikrobiellen Abbau von MKWs (Meintanis et al., 2006;

Sorkhoh et al., 1993), BTEX (Chen and Taylor, 1995; Holmes et al., 2011), PAKs (Annweiler et al., 2000; Feitkenhauer et al., 2003; Rabani et al., 2022), und Schwermetallen (Al-Dhabi et al., 2019; Opperman et al., 2008). Da insbesondere für den reduktiven Abbau von LCKW nur wenige Mikroorganismen-Vergesellschaftungen wie Dehalococcoides im Aquifer in Frage kommen und deren Aktivität, bedingt durch die Verfügbarkeit von geeigneten Elektronendonatoren im Grundwasser zudem limitiert ist (Berta et al., 2018; Bouwer, 1994; Bradley, 2003; Dolinová et al., 2017; Ni et al., 2014; Saiyari et al., 2018), wird teilweise mit der Zugabe von fermentierbaren Substraten (z.B. Molke) gearbeitet (Němeček et al., 2018). Dabei ist bei einer Temperatursteigerung von 10 °C auf 40 °C bei TEB-Ansätzen eine Steigerung des mikrobiellen Schadstoffabbaus um etwa Faktor 4 bis 12 möglich (Macbeth et al., 2012; Němeček et al., 2018; Truex et al., 2011)

1.1.3.3 Synergiesysteme – Kopplung von UTES und Grundwassersanierung

Über die letzten 15 Jahre war die Überlegung, kontaminierte Aquifere für UTES, in Form von Aquifer Wärmespeichern (Aquifer Thermal Energy Storage – ATES) oder Erdsonden Wärmespeichern (Borehole Thermal Energy Storage - BTES) zu erschließen vor dem Hintergrund der Energiewende und der damit bestehenden Notwendigkeit insbesondere die Wärmeversorgung erneuerbar zu gestalten zunehmend Gegenstand der Forschung (Hoes et al., 2012; Hofman-Caris et al., 2017; MMB, 2012; Ni et al., 2018; Ni et al., 2016, 2015; Pellegrini et al., 2019; Picone et al., 2019; Pujades et al., 2023; Slenders et al., 2010; Sommer et al., 2013; Zuurbier et al., 2013) sowie einer Schutzrechtsanmeldung (Nesler C. G. und Werwie, 2008). Der Ansatz einer Wärmespeicherung und simultaner Altlastensanierung bietet dabei zahlreiche synergistische Effekte, mit denen Hemmnisse für UTES, insbesondere im urbanen Raum mit dem höchsten Wärmebedarf, abgebaut werden können. Zudem werden kontaminierte Areale damit wieder einer sinnvollen Nutzung zugeführt (Pellegrini et al., 2019; Picone et al., 2019). Bislang sind in urbanen Gebieten hinsichtlich UTES Nutzungskonflikte möglich, da sich zahlreiche (Nutzungs)Szenarien, wie Trink- und Brauchwassergewinnung, aber auch Grundwasserkontaminationen, mit einer thermischen Nutzung urbaner Aquifere überschneiden können. Dies ist in Bezug auf die damit einhergehenden hydrogeochemischen Veränderungen Gegenstand einer genehmigungsrechtlichen Diskussion (Bonte et al., 2011; Hähnlein et al., 2013; Hähnlein et al., 2011; Hähnlein et al., 2010; Jesußek, 2012; Nielsen und Vangkilde-Pedersen, 2019; Slenders et al., 2010). Eine Kombination von UTES und Grundwassersanierung bietet dabei die Möglichkeit den gegebenenfalls vorherrschenden Flächen- bzw. Raummangel für die thermische Nutzung zu reduzieren, wenn die, insbesondere in urbanen Gebieten häufig anzutreffenden und von einer sonstigen Nutzung ausgeschlossenen, kontaminierten Aquifere für die UTES-Nutzung mit zur Verfügung stünden (Slenders et al., 2010; Sommer et al., 2013). Im Umkehrschluss liegt ein weiterer positiver Aspekt von Synergiesystemen darin, dass die thermische Nutzung kontaminierter Aquifere monetäre Anreize schafft, ohne die eine Sanierung zahlreicher belasteter Aquifere mitunter ansonsten nicht von näherem Interesse wäre (Slenders et al., 2010).

Der Großteil der bisherigen Studien zielt auf ATES-Ansätze ab, bei denen mittels einer Brunnendublette Grundwasser direkt aus dem Entnahmebrunnen gefördert, erwärmt und zur (saisonalen) Speicherung über einen Injektionsbrunnen wieder in den Aquifer eingeleitet wird. Bei BTES-Ansätzen, wie im Falle einer Schutzrechtsanmeldung von Nesler C. G. und Werwie (2008), erfolgt die Wärmeübertragung an den Aquifer dagegen indirekt über Erdwärmesonden. Bislang konzentrieren sich die Konzepte und Studien vor allem auf den mikrobiellen Abbau von LCKWs im Temperaturbereich von 10 °C bis 40 °C (Nesler C. G. and Werwie, 2008; Ni et al., 2018; Ni et al., 2016, 2015; Pellegrini et al., 2019; Picone et al., 2019; Slenders et al., 2010; Sommer et al., 2013; Zuurbier et al., 2013). Im Unterschied zu reinen Sanierungsansätzen besteht eine

Schwierigkeit bei einer Kopplung von ATES mit einer Sanierung kontaminierter Aquifere einerseits im Unterschied der Größenordnung der jeweils üblichen Pumpraten, die bei ATES bis zu Faktor 100 über den gängigen Förderraten von Pump-and-Treat Methoden liegen können (Sommer et al., 2013). Andererseits findet durch Mineralfällungen oder mikrobielle Ablagerungen bei Sanierungsansätzen mit der Zeit typischerweise eine Verringerung der Permeabilität statt (Clogging), was für ATES aufgrund von Effizienz- und Funktionseinbußen unbedingt zu minimieren oder besser zu vermeiden ist (Ni et al., 2018; Sommer et al., 2013). Die Umsetzung eines kombinierten Ansatzes kann dabei beispielsweise anstelle der für ATES gewöhnlichen Bauweise mit Extraktions- und Infiltrationsbrunnen in einem zirkulären System mit einem zentralen Infiltrationsbrunnen und außenherum angeordneten Extraktionsbrunnen erfolgen (Slenders et al., 2010). Auf diese Weise wird auch einer eventuellen weiteren Verbreitung der Kontaminanten vorgebeugt (Slenders et al., 2010; Zuurbier et al., 2013).

Bei gewöhnlichen Grundwassertemperaturen (~10 °C) hemmt je nach Ausprägung der Redoxbedingungen vor allem der Wettstreit um Elektronendonatoren (z.B. H_2) mit Fe(III) sowie Sulfat reduzierenden Mikroorganismen die Dehalogenierung (Kouznetsova et al., 2010; McCarty, 1997; Zaa et al., 2010). Die temperaturabhängige Steigerung der mikrobiellen Dehalogenierung basiert daher hauptsächlich auf der temperaturabhängigen Abnahme des Redoxpotenzials (Kap. 1.1.2), wodurch dehalogenierende Mikroorganismen, wie beispielsweise Dehalococcoides bei sinkenden Redoxpotentialen tendenziell nicht mehr in Konkurrenz zu anderen Mikroorganismen Vergesellschaftungen stehen (Abe et al., 2009; ITRC, 2005a; Lu et al., 2006; Ni et al., 2018; Ni et al., 2014; Takeuchi et al., 2011; van der Zaan et al., 2010).

1.1.3.4 Gewöhnliche Sanierungsverfahren - Übertragbarkeit bisheriger Erkenntnisse zum Temperatureinfluss, Erkenntnislücken und daraus abzuleitender Handlungsbedarf

Aus den Erkenntnissen im Bereich der thermischen Sanierungsverfahren sowie kombinierten UTES-Systemen sind nachfolgend die bislang beschriebenen relevanten Prozesse mit beispielhaften Literaturverweisen zusammengefasst, die bezüglich des Temperatureinflusses auf Sanierungsansätze für organische Kontaminanten von Bedeutung sind (Köber et al., in prep.):

- Substanzabhängige Veränderung der Löslichkeit bzw. des Übergangs von der Reinphase in die wässrige Phase (Koproch et al., 2022; Koproch et al., 2019)
- Übergang von der reinen Phase oder dem gelösten Zustand in die Gasphase (Schwardt et al., 2021)
- Verlagerung der Phase lateral oder vertikal im Aquifer (She and Sleep, 1998; Sleep and Ma, 1997; Yaws, 2014)
- Transport gelöst im Grundwasser oder gasförmig (advektiv und/oder diffusiv) (Yaws, 2014)
- Sorption und Desorption (Bell and LeBoeuf, 2013; Zhang et al., 2009)
- Schadstoffabbau (biologisch und abiotisch) (Fletcher et al., 2011; Johnson et al., 2011; Ni et al., 2018; Ni et al., 2016, 2015)

Wie beschrieben liegt der aktive Nutzen der Temperaturabhängigkeit relevanter Prozesse bei thermischen Sanierungsverfahren und bei der aktiven Kopplung von UTES mit Grundwassersanierungsstrategien darin, dass gezielt ein bestimmter Temperaturbereich angestrebt wird, um die temperaturabhängige Mobilisierung von Schadstoffen zu bewirken oder den biologischen Schadstoffabbau zu steigern (Kap. 1.1.3.2 und 1.1.3.3). Für andere Grundwassersanierungsverfahren, die bislang bei gewöhnlichen Grundwassertemperaturen

eingesetzt werden, sind die Auswirkungen steigender Grundwassertemperaturen sowie eventuelle synergistische Effekte hingegen bislang kaum untersucht, obwohl diese Verfahren ansteigenden Grundwassertemperaturen ausgesetzt sein werden (Kap. 1.1.2). Dabei lässt sich der Temperatureffekt auf beispielsweise klassische P&T-Ansätze, Bodenluft- und Mehrphasenabsaugung oder NA und ENA sicherlich zu einem gewissen Grad aus den beschriebenen physikochemischen bzw. mikrobiellen Zusammenhängen ableiten (Kap. 1.1.3.2 und 1.1.3.3). Jedoch werden thermische Sanierungssysteme bei deutlich höheren Temperaturen betrieben (~100 °C) als sie im Rahmen des Klimawandels (~15 °C) oder für urbane Wärmeinseln (~20-30 °C) im Jahresmittel zu erwarten sind (Kapitel 1.1.2), wodurch Temperatureffekte auf, beispielsweise die Löslichkeit und Mobilität verschiedener organischer Schadstoffe keineswegs eindeutig abgeschätzt werden können. Auf Sanierungsansätze, wie NA oder ENA sind die Erkenntnisse aus TEB oder der Koppelung einer Altlastensanierung mit UTES weiterführend auch deshalb nur partiell anwendbar, da überwiegend die Langzeitbetrachtung vor allem natürlicher Systeme fehlt. Beispielsweise finden sich hinsichtlich des Steigerungspotentials des Bioabbaus von LCKW in UTES Synergieansätzen teils widersprüchliche Aussagen. Einerseits ist eine Steigerung des mikrobiellen LCKW-Abbaus bei einer Temperatursteigerung von 10 °C auf 25 °C um bis zu Faktor 10 bis 13 möglich (Ni et al., 2018; Ni et al., 2015). Andererseits wurde auch beschrieben, dass es bei einem bereits langjährig in einem kontaminierten Aquifer etablierten ATES System zu keiner nennenswerten Steigerung des mikrobiellen Abbaus kam (MMB, 2012). Dabei besteht die Möglichkeit, dass bei diesem konkreten Beispiel weniger geeignete hydrogeochemische Bedingungen am Standort vorlagen, oder aber, dass es sich bei der temperaturinduzierten Steigerung der mikrobiellen Aktivität, gegebenenfalls ebenfalls Standortabhängig, lediglich um eine verhältnismäßig kurzzeitige Phase handelt (MMB, 2012; Sommer et al., 2013). Für andere passive Sanierungsverfahren, wie den Einsatz von nullwertigem reaktivem Eisen (Fe^0) in permeablen reaktiven Barrieren (PRBs), fehlen umfangreiche, systematische Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit sowie zur aktiven Nutzung von Synergien, beispielsweise mit UTES, dagegen völlig (Kap. 1.4 und 1.5). Dabei werden Fe^0-PRBs heute bereits weltweit für die Sanierung eines breiten Schadstoffspektrums eingesetzt, haben Standzeiten in der Größenordnung von Dekaden (z.B. Fu et al., 2014; Singh et al., 2023) und werden daher zwangsläufig sich verändernden (Temperatur)Bedingungen im Grundwasser ausgesetzt sein.

Damit wird deutlich, dass sämtliche Sanierungskonzepte, die heute bei gewöhnlichen Grundwassertemperaturen betrieben werden dringend einer gezielten Temperaturcharakterisierung für die jeweils zu erwartenden Temperaturszenarien bedürfen. Darüber hinaus müssen auch Koppelungspotentiale mit UTES entsprechend geprüft werden, um wiederum das Möglichkeitsspektrum der Wärmespeicherung ggf. erweitern zu können. Aus diesem Grund steht die Untersuchung des Temperatureinflusses auf Fe^0, wie es in PRBs zum Abbau von CKWs zum Einsatz kommt im Fokus dieser Dissertation.

1.2 Permeable reaktive Barrieren zur Grundwassersanierung

Bei PRBs handelt es sich nach der gängigen deutschen Definition nach Burmeier et al. (2006) um eine ingenieurstechnisch geplante und bautechnisch im Untergrund installierte Behandlungszelle aus reaktivem Material oder verschiedenen reaktiven Materialien zur in Situ-Reinigung von kontaminiertem Grundwasser. Sie ist derart platziert und konstruiert, dass der kontaminierte Grundwasserstrom allein aufgrund des natürlichen Potentialgefälles durch die reaktiven Medien strömt und die Schadstoffe während der Passage durch physikalische, chemische und/oder biologische Prozesse in akzeptable Substanzen transferiert oder in ausreichendem Maße abgebaut werden. Eine durchströmte Reinigungswand hat dabei einen vernachlässigbaren hydraulischen

Einfluss auf den Grundwasserabstrom vom Standort. Damit ist die deutsche Definition der Britischen Definition (UK Environment Agency, 2002) sehr ähnlich, wobei gegenüber der bis dahin bestehende US-Amerikanischen Definition (Powell and Powell, 1998; Puls and Powell, 1997; USEPA, 1998) die hydraulischen Aspekte etwas genauer mit eingeschlossen sind. Die PRB-Technologieentwicklung über die letzten ca. 30 Jahre ist umfassend in zahlreichen Übersichtsstudien dokumentiert:

- Verschiedene PRB Bauformen (z.B. Smith et al., 2003; Thakur et al., 2020; Thiruvenkatachari et al., 2008)
- Standortspezifische, hydrogeochemische Entwicklung weltweiter PRBs (z.B. Sakr et al., 2023; Singh et al., 2023)
- Auswahl verschiedener reaktiver oder sorptiver Materialien (z.B. Obiri-Nyarko et al., 2014; Singh et al., 2023; Song et al., 2021; Thakur et al., 2020; Thiruvenkatachari et al., 2008; Zhang et al., 2022)
- Wesentliche (Abbau)Prozesse bei der Sanierung verschiedener Kontaminanten (z.B. Araújo et al., 2016; Fu et al., 2014; Obiri-Nyarko et al., 2014; Singh et al., 2023; Thiruvenkatachari et al., 2008; Upadhyay and Sinha, 2018)
- Untersuchung und Beurteilung verschiedener Nebenreaktionen und deren Auswirkung auf die Langzeiteffektivität (z.B. Henderson and Demond, 2007; Lawrinenko et al., 2023; Parbs et al., 2007a; Singh et al., 2023)
- Transport- und Abbaumodellierung verschiedener Kontaminanten (z.B. Faisal et al., 2018; Thakur et al., 2020)
- Ökonomische Aspekten (Singh et al., 2023)

Grundlegend lassen sich PRBs in zwei Konstruktionskategorien unterteilen. Dies sind zum einen vollflächig durchströmte PRBs (Continuous Reactive Barriers – CRB) und zum anderen durchströmte PRBs mit gelenktem Grundwasserstrom (Funnel and Gate – F&G; Drain and Gate – D&G; efficiently controllable PRB – EC-PRB) (Burmeier et al., 2006) (Abb. 1.2).

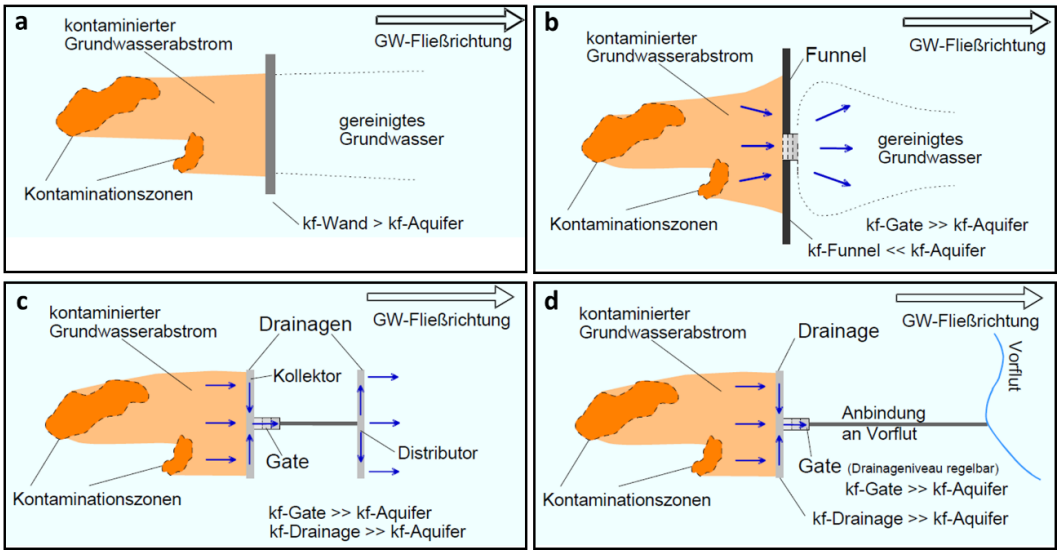

Abb. 1.2: *Schema verschiedener Bauformen permeabler reaktiver Barrieren (PRBs) als (a) vollständig durchströmte PRB (CBR), (b) PRB mit gelenktem Grundwasserstrom und undurchlässigen Leitwänden (F&G-System), (c) PRB mit gelenktem Grundwasserstrom und hochdurchlässigem Drainagesystem (D&G-System), sowie (d) als D&G-System mit der Möglichkeit zur Einstellung des hydraulischen Potentials am Gate (EC-PRB), nach Burmeier et al. (2006).*

Wiederum existieren Variationen dieser beiden Grundbauweisen, wobei CRBs in der Regel lediglich in ihrer Position hinsichtlich der Einbautiefe über die gesamte Aquifermächtigkeit oder aber nicht über die gesamte Mächtigkeit im Aquifer „hängend“ oder „stehend“ unterschieden werden (Bekele et al., 2014; USEPA, 1999). PRBs mit gelenktem Grundwasserstrom (F&G-, D&G-, sowie EC-PRBs) weisen dagegen deutlichere bauliche Unterscheidungen auf (Burmeier et al., 2006). Bei F&G-, sowie D&G-Systemen fungiert nur ein kleiner Abschnitt des Systems als eigentliche reaktive oder sorptive Zone (dem Gate). Der größte Teil des Systems ist dabei entweder als gegenüber dem Aquifer geringdurchlässiger Bereich (dem Funnel, bei F&G-Systemen) oder als Kollektor, in Form einer gegenüber dem Aquifer hochdurchlässigen Drainage (bei D&G Systemen) ausgelegt, um den Grundwasserstrom aktiv zum Gate zu leiten (Bekele et al., 2014; Burmeier et al., 2006). D&G-Systeme benötigen wiederum eine weitere, dem Gate unmittelbar nachgeschaltete Drainage, der eine Verteilungsfunktion (Distributor) des abströmenden Grundwassers zurück in den Aquifer zukommt (Bekele et al., 2014; Burmeier et al., 2006). Als Ergänzung, basierend auf F&G- oder-D&G Systemen, existieren darüber hinaus noch EC-PRB Ansätze, bei denen zusätzlich noch die Möglichkeit der Einstellung des hydraulischen Potentials am Gate besteht (Bekele et al., 2014; Burmeier et al., 2006).

Weltweit existieren heute mehr als 200 PRBs, wobei der größte Teil davon in Nordamerika und Europa errichtet wurde (Birke et al., 2003; Birke and Burmeier, 2014; Birke and Parbs, 2006; Gavaskar et al., 2000; Gillham and O'Hannesin, 1994; Henderson and Demond, 2007; ITRC, 2005b; Ludwig et al., 2009; Phillips et al., 2010; Singh et al., 2023; Sivavec et al., 2002; USEPA, 1998; Wang et al., 2016; Wilkin et al., 2014). Nullwertiges reaktives Eisen (Fe^0), das im weiteren Verlauf im Fokus dieser Arbeit steht und mit dem eine große Bandbreite an organischen und anorganischen Schadstoffen behandelbar ist, stellt mit einem Anteil von weltweit über 60 % das am

häufigsten für die Konstruktion von PRBs eingesetzte Material dar (ITRC, 2011, 2007, 2005b; Singh et al., 2023). Andere Materialien, die eben Fe^0 in PRBs eingesetzt werden sind:

- Aktivkohlegranulat (granular activated carbon, GAC), ebenfalls zur Behandlung eines breites Schadstoffspektrums (Birke et al., 2003; Birke and Burmeier, 2014)
- verschiedene, teilweise Fe^0 basierte Materialmischungen mit Holzchips, Kompost, Zeolithen oder Natriumdithionit, vor allem für die Behandlung von Schwermetall und Arsen belasteten Standorten (Köber et al., 2005; Ludwig et al., 2014; Ludwig et al., 2009; Perić et al., 2004; USEPA, 2002b)
- Kalksteingranulat, z.B. für die Sanierung von Phosphatfahnen (Baker et al., 1998; Conca et al., 2002)

1.3 Grundwassersanierung mittels Fe^0

1.3.1 Schadstoffabbau an Fe^0

Fe^0 kommt in verschiedenen Formen, als granulare Partikel, Späne, Pellets, aber auch als Schwammeisen oder als Emulsion mit nanoskaligem Eisenpulver in der Grundwassersanierung zur Anwendung (Fu et al., 2014; Obiri-Nyarko et al., 2014; Singh et al., 2023). Ein großer Vorteil bei der Verwendung von Eisen liegt dabei in der weltweit verhältnismäßig einfach umsetzbaren Gewinnung, wodurch Fe^0-Partikel in großer Menge mit relativ geringem (ökonomischem) Aufwand hergestellt werden können. Bedingt durch das niedrige Standard Redox-Potential von Eisen (E^0=-440 mV) ist Fe^0 ein sehr effektives Reduktionsmittel zur Sanierung von Schadensfällen mit zahlreichen unterschiedlichen Kontaminanten (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: *Auszug aus dem bei Grundwasserverunreinigungen mittels Fe^0 behandelbaren Schadstoffspektrum (entnommen aus Ebert (2004))*

Organische Substanzen	Anorganische Stoffe
Halogenierte Methane	**Schwer- und Halbmetalle**
Tetrachlormethan (CT)	Chrom
Trichlormethan (TCM)	Nickel
Tribrommethan (TBM)	Blei
Dibromchlormethan (DBCM)	Uran
Bromdichlormethan (BDCM)	Technetium
Dibrommethan (DBM)	Eisen
Brommethan (MBM)	Mangan
Halogenierte Ethane	Selen
Hexachlorethan (HCA)	Arsen
1,1,2,2-Tetrachlorethan (1122TeCA)	Kupfer
1,1,1,2-Tetrachlorethan (1112TeCA)	Kobalt
1,1,1-Trichlorethan (111TCA)	Cadmium
1,1-Dichlorethan (11DCA)	Zink
1,2-Dibromethan (12DBA)	Vanadium
1,1,2-Trichlor-1,2,2-Trifluorethan (Freon113)	
Halogenierte Ethene	**Andere**
Perchlorethen (PCE)	Nitrat
Trichlorethen (TCE)	Phosphat
cis-1,2-Dichlorethen (cDCE)	Sulfat
trans-1,2-Dichlorethen (tDCE)	
1,1-Dichlorethen (11DCE)	
Monochlorethen (VC)	
Halogenierte Propane	
1,2,3-Trichlorpropan (123TCP)	
1,2-Dichlorpropan (12DCP)	
1,3-Dichlorpropan (13DCP)	
1,2-Dibrom-3-Chlorpropan (12DB3CP)	
Andere	
2,4,6-Trinitrotoluol (TNT)	
Cyclotrimethylentrinitramin (RDX)	
N-Nitrosodimethylamin (NDMA)	
2-Nitro-Toluol (2NT)	
Azo-Farbstoffe	

Die Behandlung von Kontaminationen mit Schwer- und Halbmetallen mit Fe^0 basiert dabei entweder darauf eine geringere Toxizität durch einen niedrigeren Oxidationszustand mittels Reduktion der Elemente zu erreichen oder aber die Elemente in Form schlecht löslicher Präzipitate in der PRB auszufällen (Birke et al., 2014; Morrison et al., 2002; Pérez et al., 2018; Simon et al., 2005; Simon et al., 2003; Singh et al., 2023; Wilkin et al., 2014). Andere Verunreinigungen anorganischen Ursprungs können ebenfalls mit Fe^0 saniert werden (Tabelle 1.1), wobei beispielsweise bei Nitrat (NO_3^-) eine schnelle Reduktion bis hin zum Ammonium (NH_4^+) erfolgt

(Amoako-Nimako et al., 2021). Zum überwiegenden Teil wird Fe^0 in der Grundwassersanierung jedoch für die Behandlung von (L)CKW Schadensfällen eingesetzt (z.B. Ebert, 2004; Singh et al., 2023; Tratnyek et al., 2001; USEPA, 2002a). Dabei handelt es sich insbesondere um Kontaminationsstandorte mit den chlorierten Ethenen Tetrachlorethen, trivial auch als Perchlorethylen (PCE) bezeichnet, Trichlorethen (TCE), cis-Dichlorethen (cis-DCE) und Vinylchlorid (VC) (Birke et al., 2003; Fu et al., 2014; Grandel and Dahmke, 2008; Singh et al., 2023; Tratnyek et al., 2001). Die mittels Fe^0 gute abiotische Abbaubarkeit von chlorierten Ethenen liegt dabei vor allem in der Potentialdifferenz der Halbreaktionen von Fe^0/Fe^{2+} (-440 mV) und der Dehalogenierung chlorierter Ethene (500 bis 1500 mV) (Abb. 1.3) begründet. Dies entspricht einer freien Energie von 150 kJ mol^{-1} bis 50 kJ mol^{-1} wodurch der Abbauprozess relativ spontan ohne, z.B. mikrobielle Katalyse ablaufen kann (Bratsch, 1989; Dahmke, 1997; Matheson und Tratnyek, 1994).

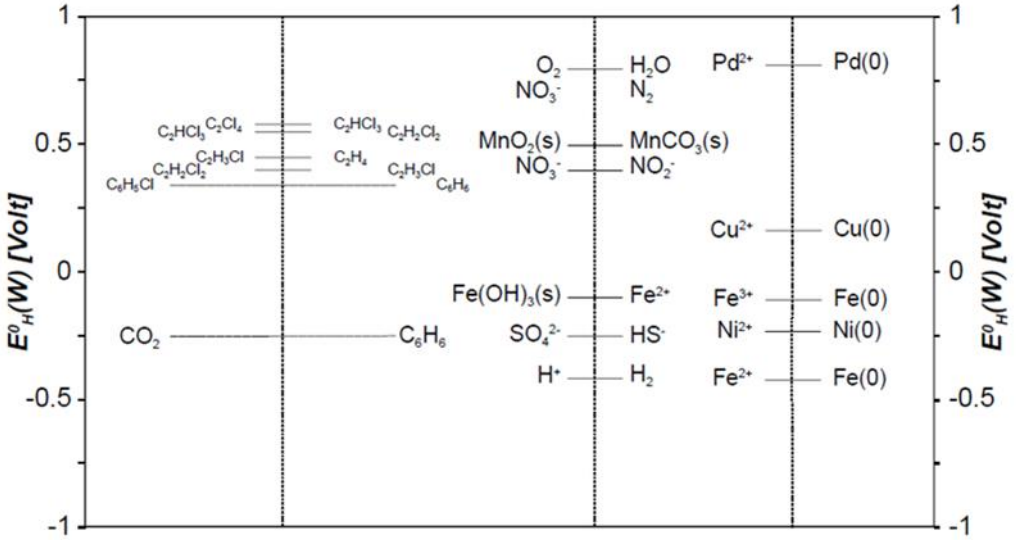

Abb. 1.3: *Redoxpotentiale ($E^0_H(W)$) einiger ausgewählter CKW , sowie anorganischer Grundwasserinhaltstoffe und Metalle mit $a(H^+)=10^{-7}$, $a(Cl^-)=10^{-3}$, $a(mez+)=10^{-6}$ (verändert nach Ebert (2004), Dahmke (1997) und Kaesche (1990)).*

Als potentielle Abbaumechanismen führen Matheson und Tratnyek (1994) dabei neben der direkten Dehalogenierung an der Eisenoberfläche, also im Zuge der Oxidationshalbreaktion Fe^0/Fe^{2+}, auch die Reduktion von LCKWs in freier Lösung an, was auf den jeweiligen ebenfalls hohen Potentialunterschied der Dehalogenierungshalbreaktion zu den Halbreaktionen H^0/H^+ und Fe^{2+}/Fe^{3+} zurückgeführt werden kann (Abb. 1.4).

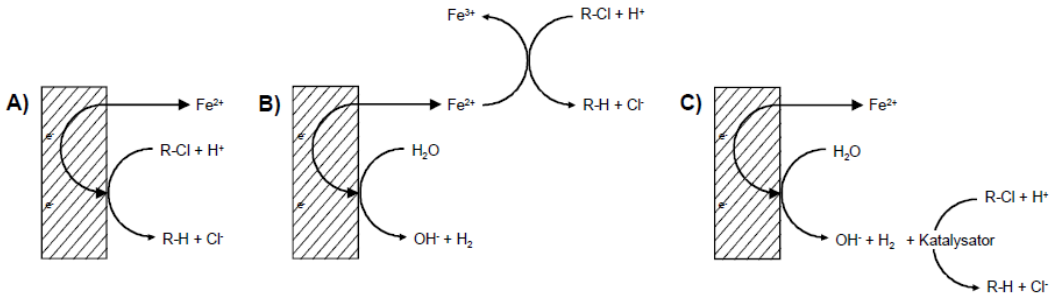

Abb. 1.4: *Potenzielle Abbaumechanismen bei der Dechlorierung von CKW an Fe^0 (in der Abbildung schraffiert dargestellt), mittels A) direktem Elektronentransfer, B) Reduktion durch Fe^{2+}*

und C) Reduktion durch H_2 (entnommen aus Ebert (2004), verändert nach Dahmke, (1997) sowie Matheson and Tratnyek, (1994)).

Auf Basis weiterführender Untersuchungen wurde jedoch geschlussfolgert, dass der direkte Elektronentransfer an der Eisenoberfläche die dominante Reaktion bei der Dehalogenierung ist, da eine bloße Zugabe von Fe^{2+} oder H_2 zu keinem signifikanten CKW-Abbau führte (Matheson and Tratnyek, 1994; Sivavec and Horney, 1995; Weber, 1996). Bei der Dehalogenierung handelt es sich wiederum um eine, in mehreren Teilschritten ablaufende heterogene Redoxreaktion (Abb. 1.5). CKWs müssen hierfür zunächst in Lösung zur Fe^0-Oberfläche bzw. der evtl. vorhandenen, leitfähigen Oxidschicht transportiert werden und dort im nächsten Schritt an freien Reaktionsplätzen sorbieren. Anschließend findet die eigentliche Redoxreaktion mittels des Elektronenübergangs statt. Zuletzt desorbieren die Reaktionsprodukte von der Materialoberfläche und werden von dort wieder in die freie Lösung transportiert (Appelo and Postma, 2005; Matheson and Tratnyek, 1994). Dabei verläuft der Transport der Edukte zur Oberfläche und Produkte erneut in Lösung durch Konzentrationsgradienten und damit diffusiv gesteuert innerhalb einer diffusiven Grenzschicht, wohingegen der Transport in der Porenlösung advektiv durch Strömungsprozesse kontrolliert ist (Appelo and Postma, 2005; Stumm, 1992).

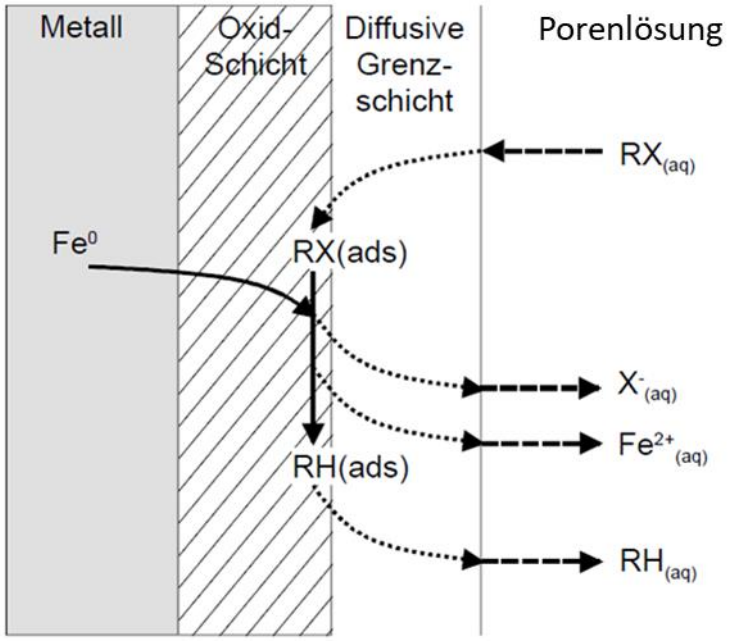

Abb. 1.5: *Schema der Reaktionsteilschritte bei der reduktiven Dehalogenierung halogenierter Kohlenwasserstoffe (RX) zu dehalogenierten Reaktionsprodukten (RH) an der Fe0-Oxid-Grenze. Gestrichelte Linien: Massentransfer im Grundwasser, gepunktete Linien: diffusiver Transport und Kontakt zur Oberfläche, durchgezogene Linien: Elektronentransfer und Bindungsänderung an der Oberfläche (verändert nach Ebert (2004), Johnson et al. (1998) und Stratmann und Müller (1994)).*

Jeder dieser Teilschritte kann dabei limitierend auf die Reaktionskinetik der Gesamtreaktion wirken (Appelo and Postma, 2005; Matheson and Tratnyek, 1994). Insbesondere sind die einzelnen Teilschritte der Gesamtreaktion auch für die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des CKW-Abbaus von Bedeutung, da sich die Temperatur wiederum unterschiedlich stark auf die einzelnen Mechanismen im Zuge der Gesamtreaktion auswirkt (Kap. 1.1.1). Wie eingangs beschrieben weisen beispielsweise diffusiv limitierte Prozesse eine geringere Temperaturabhängigkeit als oberflächenkontrollierte Reaktionen auf. Daneben geht die Temperaturabhängigkeit der advektiven Komponente der Gesamtreaktion wiederum auf die hydraulischen Parameter des Aquifers zurück. Nach dem Darcy-Gesetz ist hierbei der kf-Wert und damit die darin enthaltene dynamische Viskosität des strömenden Fluids eine entscheidende temperaturabhängige Größe (Schout et al., 2016; Ward et al., 2007).

Arnold und Roberts (2000) beschrieben die reduktive Dechlorierung von PCE anhand eines mehrstufigen Schemas bei dem PCE schrittweise zu umweltbezogen ungefährlichen Substanzen, wie Ethan und Ethen abgebaut wird (Abb. 1.6). Zu beachten ist dabei, dass vor allem Vinylchlorid (VC) durchaus eine höhere Toxizität als PCE aufweist (Lee et al., 2002), weshalb ein vollständiger Abbau unbedingt anzustreben ist. Der PCE-Abbau erfolgt sowohl mittels Hydrogenolyse, beispielsweise beim direkten Abbau von PCE zu TCE und weiter zu den DCE-Isomeren, als auch via reduktiver α- und β-Eliminierung sowie Hydrogenierung (Arnold und Roberts, 2000; Matheson und Tratnyek, 1994; Sivavec und Horney, 1995).

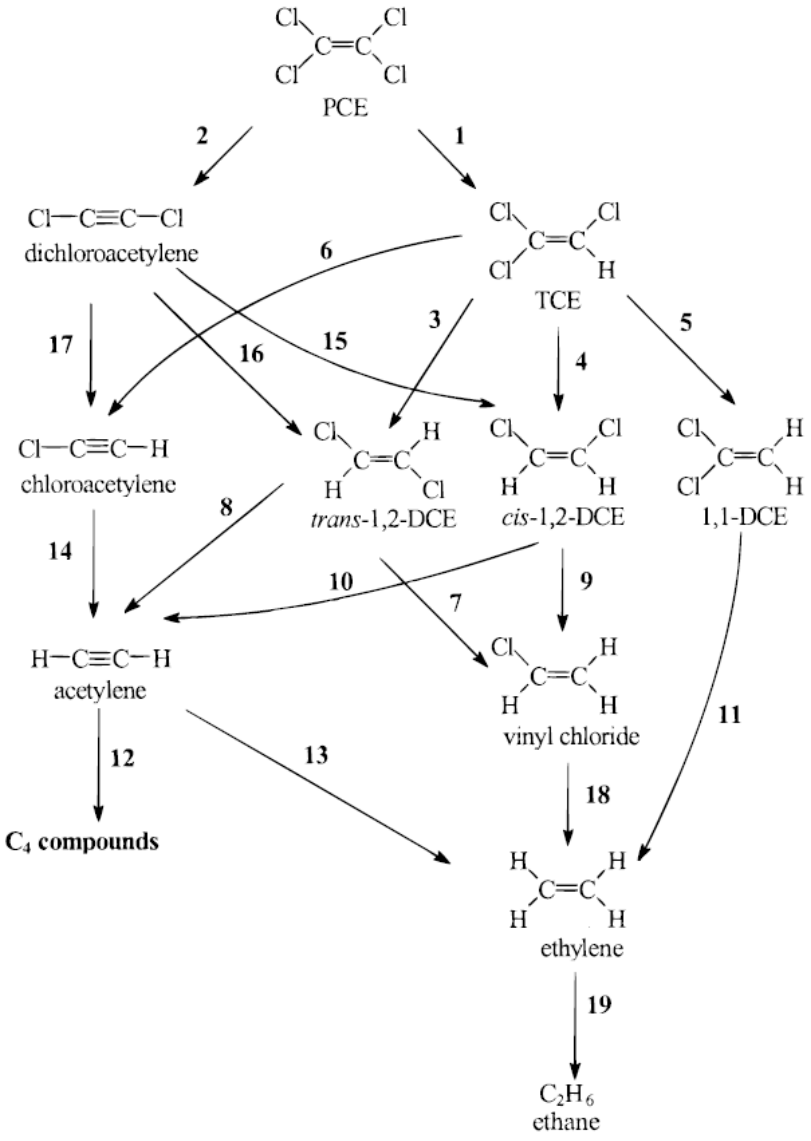

Abb. 1.6: *Mögliche Abbaupfade von PCE an Fe^0 nach Arnold and Roberts (2000) . Bei den Pfaden 1, 3, 4, 5, 7, 9, 14, 17 und 18 handelt es sich um Hydrogenolysereaktionen, bei den Pfaden 2, 6, 8 und 10 um die reduktive β-Eliminierung, Reaktion 11 ist eine reduktive α-Eliminierung und die Pfade 13, 15, 16 und 19 laufen via Hydrogenierung ab.*

Die reduktive β-Eliminierung wurde gefolgt von der Hydrogenolyse als Hauptabbauweg identifiziert (Arnold and Roberts, 2000; Orth and Gillham, 1996; Roberts et al., 1996; Sivavec and Horney, 1995). Nach Arnold und Roberts (2000) beruht der Hauptabbau mittels reduktiver β-Eliminierung dabei auf der Instabilität, sowie der schnellen Abbaukinetik von Dichlorethin, Chlorethin und Ethin, woraufhin bei der Dehalogenierung von PCE und/oder TCE keine signifikante Akkumulation der (chlorierten) Ethine stattfindet. Dies ist zudem eine Erklärung für das seltene Auftreten von Vinylchlorid, einem stark karzinogenen Metaboliten beim Abbau von PCE und TCE, der im Abbauschema, bedingt durch den Abbau via reduktiver β-Eliminierung, überwiegend umgangen wird (Arnold and Roberts, 2000). Bei oberflächenmodifizierten Fe^0-Partikeln, beispielsweise mit Mizellen des kationischen Tensids Hexadecyltrimethylammonium, wurde dagegen eine Verschiebung der Abbaupfade beim PCE-Abbau hin zur Hydrogenolyse beobachtet (Zhaohui et al., 2006). Die letztlichen Abbauprodukte bei der reduktiven Dechlorierung

sind überwiegend Ethen und Ethan, sowie in geringeren Mengen oftmals auch weitere C_1 bis C_5 Kohlenwasserstoffe (Arnold and Roberts, 2000; Orth and Gillham, 1996; Roberts et al., 1996).

Die Kinetik der Konzentrationsabnahme beim Abbau von LCKWs an Fe^0 kann mit einer Funktion pseudo erster Ordnung beschrieben werden (Gillham and O'Hannesin, 1994) (Gl. 1.2):

$$-\frac{dC}{dt} = k_{obs} * C \quad \textit{(Gl. 1.2)}$$

mit k_{obs}: Ratenkoeffizient pseudo 1. Ordnung (t^{-1})

Die Bestimmung der Reaktionskinetik als „pseudo“ erste Ordnung basiert auf der Annahme, dass weitere Einflussgrößen auf den LCKW-Abbau bestehen können, diese jedoch im jeweiligen System, im Vergleich zur Substanzkonzentration, eine vernachlässigbare Rolle bezüglich ihres Einflusses auf die Abbaureaktion spielen. Die Integration des Ratengesetzes (Gl. 1.2) ermöglicht dabei eine einfache log-lineare Beschreibung des Konzentrationsverlaufs in Abhängigkeit der Zeit. Komplexere Multikomponenten Ansätze wurden zur Darstellung des sukzessiven Abbaus von LCKWs an Fe^0, mit der Bildung verschiedener Metabolite sowie unter Berücksichtigung der Advektion, Dispersion und einer Retardation beim Transport der Kontaminanten im Aquifer beispielsweise von Sudicky et al. (2013) und Hwang et al. (2015) vorgestellt. Wie in (Ebert, 2004) erörtert, kann der sukzessive Abbau von beispielsweise TCE zu cis-DCE und anschließend zu Vinylchlorid wiederum ohne den Einbezug des advektiv-dispersiven Transportes auch mittels einer Kombination aus Elementarreaktionen pseudo erster Ordnung beschrieben werden. Durch die Anwendung von molaren Transferkoeffizienten ist damit die Beschreibung verschiedener Abbauwege möglich, auch wenn einzelne Reaktionsprodukte, wie in diesem Fall die chlorierten Ethine, aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit nur teilweise erfasst werden können (Ebert, 2004) (Gl. 1.3 bis 1.5):

$$\frac{d[TCE]}{dt} = -k_{TCE} * [TCE] \quad \textit{(Gl. 1.3)}$$

$$\frac{d[cDCE]}{dt} = -k_{cDCE} * [cDCE] + f_{TCE \rightarrow cDCE} * k_{TCE} * [TCE] \qquad \textit{(Gl. 1.4)}$$

$$\frac{d[VC]}{dt} = -k_{VC} * [VC] + f_{cDCE \rightarrow VC} * k_{cDCE} * [cDCE] \qquad \textit{(Gl. 1.5)}$$

mit: k_{TCE}, k_{cDCE}, k_{VC}: Ratenkoeffizienten pseudo 1. Ordnung

$f_{TCE \rightarrow cDCE}$, $f_{cDCE \rightarrow VC}$: molare Transferkoeffizienten

Die molaren Transferkoeffizienten geben dabei an, welcher Anteil der Ausgangssubstanz zum jeweiligen Metaboliten reagiert und sind damit das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit der Teilreaktion zur Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion im jeweiligen Abbauschritt. Für die Untersuchung des Temperatureinflusses auf den CKW-Abbau an Fe^0 ist jedoch insbesondere die Betrachtung von PCE von Interesse, da es als Muttersubstanz der chlorierten Ethene die Möglichkeit bietet die Fraktionierung der Metabolite beim CKW-Abbau hinsichtlich der nach Arnold und Roberts (2000) beschriebenen Abbaupfade umfassend temperaturabhängig zu quantifizieren. Dies ist auch von Interesse, da die Metabolite des PCE Abbaus mit abnehmendem Grad der Chlorierung an Fe^0 tendenziell langsamer abgebaut werden (Arnold and Roberts, 2000), was sich auf ein reales Sanierungsverfahren entsprechend limitierend auswirken kann. Zur Beschreibung des PCE-Abbaus an Fe^0 mittels der Kombination von Elementarreaktionen pseudo erster Ordnung bedarf es dabei, je nach analytischer Bestimmbarkeit der beschriebenen instabilen chlorierten Ethine im Abbauschema nach Arnold und Roberts (2000), weiteren Annahmen um die Abbaupfade via reduktiver β-Eliminierung entsprechend abbilden zu können (Kap. 4.3.3). Da für die Integrale der mittels einer Kombination aus einzelnen Elementarreaktionen beschriebenen

Ratengesetze (Gl. 1.3 bis 1.5) gegenüber dem Integral von Gleichung 1.2 keine einfache log-lineare Regression möglich ist, ist zur Anpassung der Funktionen an entsprechende experimentell bestimmte Konzentrationsverläufe zudem ein entsprechender Lösungsalgorithmus notwendig (Kap. 4.3.3, 5.3.3 sowie 5.4.4).

1.3.2 Einflüsse auf die Reaktivität und den CKW-Abbau an Fe^0

Da jeder physikochemische Prozess einer gewissen Temperaturabhängigkeit unterliegt (Gl. 1.1) ist neben der Bestimmung des Temperatureinflusses auf den bloßen Schadstoffabbau an Fe^0 auch die Kenntnis des Temperatureinflusses auf Nebenreaktionen und weiterer (Passivierungs)Prozesse von großer Bedeutung, da diese die (anhaltende) Reaktivität und damit die Effizienz der Fe^0-Sanierungsmaßnahme maßgeblich beeinflussen. Unabhängig vom Temperatureinfluss lassen sich die Einflussfaktoren auf die Reaktivität und die Schadstoffabbauleistung von Fe^0 zunächst grob in Einflüsse von Nebenreaktionen und Wasserinhaltsstoffen, sowie Einflüsse der initialen Oberflächenbeschaffenheit unterteilen.

<u>Einflüsse von Nebenreaktionen und Wasserinhaltsstoffen</u>

Neben dem Schadstoffabbau ist die anaerobe Eisenkorrosion eine wesentliche Nebenreaktion in Fe^0-Sanierungssystemen (Reardon, 1995) (Gl. 1.6):

$$Fe(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- + H_2(g) \qquad \textit{(Gl. 1.6)}$$

Die Bildung von OH^- im Zuge der Reaktion ist dabei von imminenter Bedeutung, da es zu einem Anstieg im pH-Wert und damit zu einer Veränderung in den Milieubedingungen mit Auswirkungen auf Mineralfällungs- und Lösungsreaktionen kommt. Das gebildete Fe^{2+} kann Infolge als $Fe(OH)_2$ (Amakenit) gefällt werden (Reardon, 2005), wobei, wie nachfolgend beschrieben, verschiedene weitere Mineralpräzipitate beobachtet wurden. Insbesondere bei Temperaturen über ~80 °C, kann es im Zuge der Schikorr-Reaktion zur Bildung von Magnetit kommen (Schikorr, 1929) (Gl. 1.7):

$$3Fe(OH)_{2(s)} \rightleftarrows Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \textit{(Gl. 1.7)}$$

Die Bildung von Magnetit ist jedoch auch bereits bei 10 °C möglich (Odziemkowski et al., 1998), wobei die Schikorr-Reaktion unbegrenzt ablaufen kann, solange genügend Fe^0 verfügbar ist (Shipko and Douglas, 1956). Magnetit ist jedoch leitfähig und wirkt daher kaum als passivierendes Mineral (Mercier-Bion et al., 2018; Odziemkowski et al., 1998), wobei mehrere Studien darauf hindeuten, dass Magnetit die Bildung passivierender Schichten sogar einschränken und zu einem gesteigerten Abbau von (organischen) Schadstoffen an Fe^0 führen kann (Butler and Hayes, 2000; Furukawa et al., 2002; Lee and Batchelor, 2002a; Xu et al., 2016; Xu et al., 2013a; Xu et al., 2013b; Xu et al., 2012). Ein ähnlicher Mechanismus wurde auch für den Einfluss von Fe(II)-Sulfiden (Fan et al., 2017; Lee and Batchelor, 2002a; Turcio-Ortega et al., 2012; Xu et al., 2020a; Xu et al., 2020b) und Sulfat-Green-Rust Phasen (Lee and Batchelor, 2002b) beschrieben, die sich im Zuge einer möglichen Sulfatreduktion bilden können. Die tatsächliche Passivierung der reaktiven Eisenoberfläche im Zuge der anaeroben Eisenkorrosion (Bae et al., 2018; Jeen et al., 2006; Jin suk O et al., 2009; Kohn et al., 2005; Lu et al., 2012; Wilkin et al., 2003) erfolgt in der Regel mittels passivierender Eisen(II)- und Eisen(III)- Minerale wie Maghämit (γ-$Fe^{III}{}_2O_3$) (Dong et al., 2012; Kohn et al., 2005; Liu et al., 2015; Pullin et al., 2017), Lepidokrokit (γ-$Fe^{III}OOH$) (Furukawa et al., 2002; Gu et al., 1999; Liu et al., 2017), Goethit (α-$Fe^{III}OOH$) (Blowes et al., 1997; Liu et al., 2017), Amakinit ($Fe^{II}(OH)_2$) (Schöftner et al., 2015) oder Wuestit ($Fe^{II}O$) (Liu et al., 2017). In karbonathaltigem Grundwasser kommt es zudem vor allem zur Fällung von Chukanovit ($Fe^{II}{}_2CO_3(OH)_2$) (Mercier-Bion et al., 2018; Ruhl et al., 2012; Tsarev et al., 2016; Weber et al., 2013), Siderit ($Fe^{II}CO_3$) (Di He et al., 2016; Mercier-Bion et al., 2018; Weber et al., 2013) oder

Aragonit ($CaCO_3$) (Ruhl et al., 2012; Weber et al., 2013) als oberflächenpassivierende Präzipitate. Auch die Reduktion von Nitrat oder Chromat führt zur Bildung passivierend wirkender Fe^{III}-(Hydr)oxide (Dries et al., 2001; Ritter et al., 2003; Schlicker et al., 2000). Zudem können auch gelöstes Silizium und Phosphat durch die Bildung von Eisen(hydr)oxidischen Oberflächenkomplexen und die Fällung von Eisenphosphaten die anaerobe Eisenkorrosion, aber auch den Schadstoffabbau inhibieren (Köber et al., 2002; Kohn et al., 2005; Schlicker, 1999). Die Oberflächenpassivierung von Fe^0 durch Mineralpräzipitate kann dabei nach (Jeen et al., 2007) und (Mayer et al., 2001) unter der Annahme einer exponentiellen Belegung der Fe^0-Oberfläche, basierend auf dem Volumenanteil der ausgefällten Mineralphase(n) in Kombination mit einer mineralspezifischen Proportionalitätskonstante, sowie eines Shrinking-Core-Ansatzes beschrieben werden (Kap. 2.3.3).

Im Gegensatz zum passivierenden Effekt gefällter Karbonate wirken gelöste CO_2-Spezies, insbesondere Hydrogenkarbonat (HCO_3^-), dagegen zunächst reaktivitätssteigernd und besitzen somit eine korrosionsfördernde Wirkung (deWaard und Milliams, 1975; Schmitt, 1984). Dies beruht zum einen auf der Abgabe von Protonen im Zuge der Dissoziation von HCO_3^- und Kohlensäure (H_2CO_3) als Pufferreaktion, wenn der pH-Wert im Zuge der anaeroben Eisenkorrosion ansteigt, wodurch eine verstärkte Säurekorrosion möglich ist. Außerdem geht die korrosionssteigernde Wirkung auf die direkte Reaktion reduzierbarer, an der Eisenoberfläche sorbierter CO_2-Spezies zurück (deWaard und Lotz, 1993), wobei insbesondere HCO_3^- als Oxidationsmittel wirkt (Cord-Ruwisch, 2000). Neben dem Einfluss auf die Korrosion wirken gelöste CO_2-Spezies auch beschleunigend auf den Abbau von CKWs an Fe^0 (Agrawal et al., 2002; Dahmke et al., 2000; Parbs et al., 2007b). Jedoch überwiegt sowohl beim Schadstoffabbau als auch bei der anaeroben Eisenkorrosion die passivierende Wirkung der gebildeten Karbonatschichten. Dabei ist die Reaktivitätssteigerung maßgeblich vom Massefluss an anorganischem Kohlenstoff (TIC, Total Inorganic Carbon) abhängig, was mit steigender TIC-Fracht initial zu einer stärker ausgeprägten Steigerung der Reaktivität, jedoch gleichsam auch zu einer schnelleren Passivierung an der Fe^0-Oberfläche führt (Parbs et al., 2007b).

Weiterführend können gefällte Mineralphasen und die Bildung einer H_2-Gasphase im Zuge der anaeroben Eisenkorrosion zu einer Verringerung der Porosität und damit zu einer Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit von Fe^0-PRBs führen (Jeen et al., 2012; Parbs et al., 2007b; Ruhl et al., 2012; Wilkin and Puls, 2003). Die Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit hat häufig eine Abnahme der Effizienz von Fe^0-PRBs zur Folge, da sich präferenzielle Fließpfade bilden können und durch die Porositätsabnahme die Aufenthaltszeit abnimmt. Die Porositätsabnahme infolge einer Mineralpräzipitation zeigt dabei in der Regel eine Zonierung entlang der Fließstrecke, wobei die stärkste Mineralfällung, mit Porositätsabnahmen um 35 % bis 40 %, aufgrund der beschriebenen Entwicklung der Milieubedingungen in Fe^0-PRBs, am Fließstreckenbeginn verortet ist (Jeen et al., 2006; Parbs et al., 2007a; Parbs et al., 2007b). Über den weiteren Fließstreckenverlauf wurden, bedingt durch die bereits initiale Mineralfällung am Fließstreckenbeginn, niedrigere Porositätsabnahmen zwischen 4 % und 30 % berichtet. Im Zuge einer Gasphasenbildung wurden ebenfalls Porositätsabnahmen zwischen 20 % und 30 % beschrieben (z.B. Jeen et al., 2006; Ruhl und Jekel, 2014). Die Porositätsabnahme und Beeinflussung der hydraulischen Durchlässigkeit ist dabei abhängig von der Korngrößenverteilung und damit auch von der Porengeometrie (Ruhl und Jekel, 2012). Effizienzabnahmen infolge der Mineralpräzipitation und Gasphasenbildung wurden bei annähernd allen weltweit betriebenen Fe^0-PRBs beobachtet (Singh et al., 2023). Für eine länger anhaltende Effizienz wurden daher in der näheren Vergangenheit zahlreiche Methoden, wie die genauere Charakterisierung von Fe^0-Partikeln (Li et al., 2019; Li et al., 2016; Lufingo et al., 2019), die modellhafte Prognose der

Porositätsentwicklung und Abbauleistung (Domga et al., 2015; Moraci et al., 2016; Singh et al., 2020a, 2020b; Yang et al., 2021) sowie bauliche Optimierungen zur Aufrechterhaltung der hydraulischen Durchlässigkeit (Rad and Fazlali, 2020; Rahman et al., 2013; Ruhl and Jekel, 2012; Singh et al., 2020a) vorgeschlagen.

Einfluss der initialen Oberflächenbeschaffenheit

Die in der Grundwassersanierung eingesetzten granularen Fe^0-Partikel wird in der Regel nicht spezifisch für den unmittelbaren Einsatz zur Sanierung von CKWs, mittels reduktiver Dehalogenierung oder dem reduktiven Abbau bzw. der Immobilisierung anderer Kontaminanten produziert. Überwiegend dienen Eisengranulate dagegen in der Industrie primär anderen Zwecken, wie beispielsweise als Roh- und Zuschlagstoff in der Stahlerzeugung. Aus diesem Grund ist es üblich, dass Fe^0-Partikel verschiedener Hersteller oder auch Partikel eines Herstellers, jedoch aus unterschiedlichen Produktionschargen, durchaus Unterschiede im Schadstoffabbauverhalten aufweisen (z.B. Birke et al., 2014; VanStone et al., 2004). Diese Unterschiede sind dabei Maßgeblich auf Variationen in der Belegung der Materialoberfläche mit verschiedenen (Spuren)Elementen und Verunreinigungen zurückzuführen und bedingen meist eine gewisse Konditionierungsdauer, bis die vollständige Reaktivität des Materials erreicht ist (Birke et al., 2014; Friedrich et al., 2010).

Im Bereich der nanoskaligen Fe^0-Partikel wurde zudem in den letzten zehn Jahren die bewusste physikochemische Modifikation der Partikeloberfläche mit Eisen(II)-Sulfiden und Magnetit-Phasen genutzt, um damit eine länger anhaltende Reaktivität zu gewährleisten. Im Vergleich zu "gewöhnlichen" nanoskaligen Fe^0-Partikeln zeigten solche sulfidierten und magnetisierten Fe^0-Nanopartikel eine geringere Reaktivität gegenüber Wasser (niedrigeres Korrosionsverhalten) und eine höhere Selektivität und Reaktivität gegenüber CKWs (z.B. Cao et al., 2020; Fan et al., 2017; Fan et al., 2016; Qin et al., 2018; Turcio-Ortega et al., 2012; Xu et al., 2020a; Xu et al., 2020b; Xu et al., 2019b; Xu et al., 2019a; Xu et al., 2013a; Xu et al., 2013b). Im Falle der sulfidierten Fe^0-Partikel sind die Hauptfaktoren, die dieses verbesserte Verhalten beeinflussen, die Menge sowie die Verteilung und die Speziation von Schwefel, die Hydrophobizität aufgrund veränderter Wasserkontaktwinkel infolge der Sulfidierung und die kristalline Struktur (Cao et al., 2020; Xu et al., 2020a; Xu et al., 2020b; Xu et al., 2019b). Bei magnetisierten Fe0-Nanopartikeln geht die langanhaltende Reaktivität vor allem auf die passivierungshämmende Wirkung und Leitfähigkeit von Magnetit an der Partikeloberfläche zurück (Xu et al., 2016; Xu et al., 2013a; Xu et al., 2013b).

1.4 Bisheriger Kenntnisstand zum Temperatureinfluss auf Fe^0 basierte Sanierungsansätze zur Behandlung von CKW-Schadensfällen

Der Temperatureinfluss auf den CKW-Abbau an Fe^0 wurde bislang im Temperaturbereich zwischen 2 °C und 55 °C untersucht (Tabelle 1.2). Bei einem Großteil der Studien, mit Ausnahme von Su und Puls (1999) an Fe^0-Granulaten, Chen et al. (2014) an nanoskaligem Fe^0, sowie Li und Farrell (2001) in elektrochemischen Versuchen mit einer rotierenden Fe^0-Scheibenelektrode, wurde der Temperatureinfluss jedoch lediglich mit dem sekundären Ziel, einer Skalierung von Laborergebnissen auf normale Grundwassertemperaturen (~10 °C) untersucht. Dennoch können aus der bisherigen Studienlage Schlussfolgerungen insbesondere bezüglich der kinetisch limitierenden Teilschritte des reduktiven Abbaus von CKWs an Fe^0 getroffen werden.

Tabelle 1.2: *Übersicht zur bisherigen Studienlage zur Temperaturabhängigkeit des Abbaus verschiedener CKW (Tetrachlorethen [PCE], Trichlorethen [TCE], cis-DCE, Vinylchlorid [VC], Tetrachlormethan [CCl_4], Hexachlorethan [C_2Cl_6] und 2,4-Dichlorphenol [2,4-DCP]) an granularem (ZVI) und nanoskaligem (NZVI) Fe^0. Daten aus Feld-, Säulen-, Batch- und elektrochemischen Versuchen sowie dichtefunktionaltheoretischen Modellen (DFT), mit der jeweiligen Aktivierungsenergie (E_a), dem Studientyp, der initialen Fe^0-Beschaffenheit sowie der verwendeten Lösung.*

CKW	E_a kJ mol^{-1}	T °C	Studientyp	Fe^0-Beschaffenheit	Lösungstyp	Quelle
PCE	9.9	-	DFT-Modell	-	-	(Lim and Lastoskie, 2009)
PCE	56*	4-23	Säulen-experiment	unbehandelte Eisen-Sand-Schüttung 22 Gew. % ZVI	Grundwassersurrogat	(O'Hannesin und Gillham, 1998)
TCE	99*					
TCE	16.6	-	DFT-Modell	-	-	(Lim and Lastoskie, 2009)
TCE	56 ±7	9-25	Säulen-experiment	unbehandelte Eisen-Sand-Schüttungen, 10-100 Gew. % ZVI	keine Angaben	(O'Hannesin und Przepiora, 2004)
TCE	15-18	10-34	Batch-experiment	verschiedentlich behandeltes ZVI	Pufferlösung (pH 7)	(Sivavec und Horney, 1995)
TCE	33 ±4	10-55	Batch-experiment	unbehandeltes, sowie HCl gewaschenes ZVI	H_2O deionisiert	(Su und Puls, 1999)
TCE	23	5-45	Batch-experiment	Carboxymethyl-cellulose stabilisiertes NZVI	H2O deionisiert + versch. Natriumsalze	(Chen et al., 2014)
TCE	~50*	10-35	Feldversuch	NZVI-Suspension	Grundwasser	(Truex et al., 2011)
TCE	29-40	2-42	Elektro-chemisch	Rotierende Fe^0-Scheibenelektrode	10 mM $CaSO_4$	(Li und Farrell, 2001)
CCl_4	33-48					
cis-DCE	23.8	-	DFT-Modell	-	-	(Lim and Lastoskie, 2009)
VC	42 ±2	4-45	Batch-experiment	HCl gewaschenes ZVI	H_2O deionisiert	(Deng et al., 1999)
CCl_4	56 ±12	4-45	Batch-experiment	unbehandeltes ZVI	Pufferlösung (pH 6.5)	(Scherer et al., 1997)
C_2Cl_6	41 ±4					

**Aus den, in der jeweiligen Studie angegebenen Abbauraten/Ratenkonstanten berechnete Aktivierungsenergie*

Die theoretische Berechnung der erwartbaren Temperaturabhängigkeit der reduktiven β-Eliminierung von PCE, TCE und cis-DCE an Fe^0 mittels eines dichtefunktionaltheoretischen

Modells lieferte Aktivierungsenergien, die auf eine diffusiv limitierte Reaktion beim Abbau von CKWs an Fe^0 schließen lassen (Lim and Lastoskie, 2009). Die Bestimmung ebenfalls niedriger Aktivierungsenergien, in pH-gepufferten Batchexperimenten von Sivavec und Horney (1995) unterstützt dabei zunächst eine Diffusionslimitierung beim Abbau von TCE an verschiedenen Fe^0-Granulaten. Diese Schlussfolgerung wurde auch durch Batchversuche mit nanoskaligem Fe^0 tendenziell unterstützt (Chen et al., 2014). Su und Puls (1999) sahen dagegen ebenfalls in Batchuntersuchungen zum TCE-Abbau an verschiedenen Fe^0-Granulaten in nicht pH-gepufferter Lösung, in der ermittelten Aktivierungsenergie (33 kJ mol^{-1}) ein Indiz für eine primär oberflächenlimitierte Reaktion. Einen noch eindeutigeren Beleg für eine oberflächenlimitierte Reaktion beim Abbau von TCE an Fe^0 liefern dabei die bestimmten Aktivierungsenergien aus Säulenversuchen von O'Hannesin und Gillham (1998) und O'Hannesin und Przepiora (2004) sowie eine elektrochemische Studie von Li und Farrell (2001). Der aus den Daten von O'Hannesin und Gillham (1998) berechneten als sehr hoch einzustufenden Aktivierungsenergie (99 kJ mol^{-1}) liegen jedoch lediglich zwei Datenpunkte zugrunde, wodurch eine Überschätzung der Aktivierungsenergie möglich erscheint. Jedoch sprechen auch die Aktivierungsenergien aus weiteren Batchstudien zum Abbau von Vinylchlorid (Deng et al., 1999), Tetrachlormethan [CCl_4] und Hexachlorethan [C_2Cl_6] (Scherer et al., 1997) für eine mutmaßlich oberflächenlimitierte Reaktion beim Abbau von CKWs an Fe^0. Truex et al. (2011) beobachteten weiterführend in einer Feldstudie zur Sanierung einer TCE Quelle mit nanoskaligem Fe^0 bei einer Temperatursteigerung von 10 °C auf ~35 °C mittels elektrischer Widerstandsheizelemente, eine 3.6 bis 4.8-fache Steigerung der Abbauleistung. Zwar lässt sich auf Grund der ungenauen Angabe der erreichten Temperaturen nur eine grobe Abschätzung der Aktivierungsenergie ermitteln (ca. 50 kJ mol^{-1}), jedoch unterstützt auch diese Studie damit die Grundlegende Annahme einer oberflächenlimitierten Reaktion beim Abbau von CKWs an Fe^0.

Hinsichtlich einer aktiven Nutzung des Temperatureinflusses auf den CKW-Abbau an Fe^0 existieren neben der Feldstudie von Truex et al. (2011), mit dem Schwerpunkt auf nanoskaligen Eisenpartikeln, lediglich hypothetische Überlegungen von Fatemi et al. (2008) den Temperatureinfluss aktiv in Form einer beheizten Fe^0-PRB zu nutzen um die Effizienz zu steigern und Materialkosten einzusparen. In der Studie stand jedoch lediglich die Modellierung der Entwicklung eines Wärmefeldes in einer, mittels Erdwärmesonden beheizten Fe^0-PRB im Fokus. Die Steigerung des CKW-Abbaus wurde von den Autoren auf Grundlage der Studien von Su and Puls (1999) zwar postuliert, jedoch nicht näher untersucht oder berücksichtigt. Außerdem basiert die Simulation des Wärmetransports von Fatemi et al. (2008) lediglich auf einer Abschätzung der thermischen Parameter von Fe^0-Schüttungen, da bislang keine Messdaten der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen oder deren Langzeitentwicklung unter dem Einfluss von Mineralpräzipitationen bekannt sind.

Neben der Untersuchung des Temperatureinflusses auf den Abbau von CKWs an Fe^0 existieren weitere Studien zur Temperaturabhängigkeit der Fe^0-gestützten Behandlung von Schadensfällen mit Nitrat (Ahn et al., 2008), Arsen (Tyruvola et al., 2006), p-Nitrophenol (Lai et al., 2014), 2,4-Dichlorphenol (Xu et al., 2013a), Methylorange (Shih et al., 2010) sowie Hexogen (Sprengstoffaltlasten) und Perchlorat (Oh et al., 2006). Auch aus diesen Studien, durchgeführt im Temperaturbereich von 10 °C bis 85 °C, kann auf eine Steigerung der jeweiligen Sanierungsleistung um etwa Faktor 2 bis 7 je 10 °C Temperaturerhöhung geschlossen werden. Dabei handelt es sich, wie auch bei den bisherigen Untersuchungen zum temperaturabhängigen Abbau von CKWs an Fe^0 überwiegend um Laborstudien, wobei Tyruvola et al. (2006) die Behandlung von Arsen verunreinigtem Grundwasser in einem Säulenversuchs ähnlichen Onsite-Reaktor untersuchten.

1.5 Bewertung des bisherigen Kenntnisstandes zum Temperatureinfluss auf den CKW Abbau an Fe^0 hinsichtlich möglicher Fe^0-PRB Szenarien mit gesteigerten Grundwassertemperaturen

Alle bisherigen Studien weisen erwartungsgemäß zunächst auf einen positiven Effekt hinsichtlich einer temperaturabhängig gesteigerten Schadstoffabbauleistung an Fe^0 hin. Reine theoretische Berechnungen, wie sie von Lim und Lastoskie (2009) durchgeführt wurden, decken sich dabei jedoch kaum mit den Beobachtungen, die in Laborstudien gemacht wurden und unterschätzen die Größenordnung des Temperatureinflusses auf den CKW-Abbau an Fe^0. Weiterführend sind die mittleren aus Batchexperimenten bestimmten Aktivierungsenergien (35 ±13 kJ mol^{-1}) für den CKW-Abbau an Fe^0 deutlich niedriger als die in Säulen- oder Feldversuchen bestimmten Aktivierungsenergien (65 ±20 kJ mol^{-1}). Selbst bei Vernachlässigung der sehr hohen Aktivierungsenergie für den TCE-Abbau, die aus Daten der Säulenversuche von O'Hannesin and Gillham (1998) bestimmt wurde, liegt die mittlere aus Säulen- und Feldversuchen bestimmte Aktivierungsenergie mit 54 ±3 kJ mol^{-1} deutlich über der mittleren aus Batchversuchen bestimmten Aktivierungsenergie. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Temperatureinfluss auf den Abbau von CKWs an Fe^0 in Batchexperimenten tendenziell unterschätzt wird, mutmaßlich, da sich Strömungs- und Transportprozesse sowie das Festphasen/Lösungs-Verhältnis anders entwickeln können als dies in hydraulisch realistischeren Säulenexperimenten der Fall ist (Zhang et al., 2006). Zudem ist festzustellen, dass die aus Säulen- oder Feldversuchen bestimmten Aktivierungsenergien hinsichtlich der Interpretation einer oberflächenlimitierten Reaktion beim Abbau von CKWs an Fe^0 tendenziell konsistenter sind. Hierbei wurde bislang jedoch lediglich der Abbau einzelner CKWs (v.a. TCE) untersucht und keine temperaturabhängige Charakterisierung der Fraktionierung beim Abbau an Fe^0 zu weiteren Metaboliten angestrebt. Dies ist jedoch von großer Bedeutung, da die Metabolite des PCE- und TCE-Abbaus an Fe^0 in der Regel mit abnehmendem Grad der Chlorierung einen langsameren Abbau zeigen können (Arnold and Roberts, 2000) und unterschiedlich bezüglich ihrer toxikologischen Bedenklichkeit einzustufen sind (Lee et al., 2002). Da ein Großteil der Studien zudem lediglich das sekundäre Ziel einer Skalierung von Laborergebnissen auf das Niveau regulärer Grundwassertemperaturen verfolgte, fehlen systematische Untersuchungen bis in den höheren Temperaturbereich (~70 °C) in durchströmten Systemen, um den Temperatureinfluss auf den Fe^0 gestützten Abbau von PCE, als einer der häufigsten anzutreffenden CKWs auf Altlastenverdachtsflächen (Kap. 1.1.3.1), zu quantifizieren. Insbesondere ist hierbei auch das temperaturabhängige Fraktionierungsverhalten von PCE zu charakterisieren.

Bei einem Teil der bisher durchgeführten Batchexperimente kamen pH-Pufferlösungen zum Einsatz, die in der Regel einen Einfluss auf das Schadstoffabbauverhalten haben (z.B. Ahn et al., 2008; Johnson et al., 1998). So kann der von Scherer et al. (1997) eingesetzte Natriumborat-Puffer den Abbau von Tetrachlormethan an Fe^0 inhibieren (Johnson et al., 1998), was zu einer verminderten Abbauleistung und in der Folge zu einer Fehleinschätzung des Temperatureinflusses führen kann. Jedoch kann auch der gegenteilige Effekt eintreten (Ahn et al., 2008), da es in gepufferten Lösungen nicht zu einem Anstieg des pH-Wertes im Zuge der anaeroben Eisenkorrosion, einer der wichtigsten Nebenreaktionen in Fe^0-Sanierungssystemen, (Kap. 1.3.2) kommt. Dadurch wird die ebenfalls als temperaturabhängig anzunehmenden Passivierung der Fe^0-Oberfläche beeinflusst, was in gepufferten Systemen tendenziell eine länger anhaltende und gegebenenfalls höhere Abbauleistung gegenüber ungepufferten Systemen zur Folge haben dürfte. Somit ist bei der Prognose mittels Daten aus gepufferten Systemen für ungepufferte Systeme oder gar Anwendungsszenarien eine Fehleinschätzung des Temperatureinflusses möglich.

Nebenreaktionen in Fe^0-Sanierungssystemen, wie die anaerobe Eisenkorrosion, wurden dabei bislang weder in gepufferten noch in ungepufferten Systemen systematisch hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit untersucht. Simple thermodynamische Zusammenhänge, beispielsweise nach Arrhenius (Gl. 1.1), liefern dabei zwar sicherlich näherungsweise eine Abschätzung der Größenordnung des Temperatureinflusses auf die Korrosionsreaktion, jedoch ist aus dem Bereich der Korrosionsforschung hinlänglich bekannt, dass der Temperatureinfluss auf Korrosionsvorgänge und die damit einhergehende Bildung von Korrosionsprodukten maßgeblich von der Legierung des korrodierenden Materials und den Milieubedingungen abhängig ist (z.B. Faes et al., 2019; Herrera et al., 2010; Vallejo Vitaller et al., 2019). Die zahlreichen Einflussfaktoren führen dabei zu einer komplexen Gestaltung der Prognose des (temperaturabhängigen) Korrosionsverhaltens, wodurch beispielsweise im Bereich der Geothermie (z.B. Bäßler et al., 2016; Bäßler et al., 2014; Thorhallsson et al., 2020) oder Öl- und Gasindustrie (z.B. Liu et al., 2016; Wasim and Djukic, 2022) zahlreiche milieu- und materialspezifische Untersuchungen durchgeführt wurden um eine belastbare Beurteilung zu ermöglichen. Daraus lässt sich ableiten, dass auch Fe^0, das im Bereich der Grundwassersanierung eine jeweils stark unterschiedliche initiale Oberflächenbeschaffenheit aufweisen kann (Kap. 1.3.2) und zudem in verschiedenen Milieus eingesetzt wird, ebenfalls einem entsprechenden individuellen Temperatureinfluss unterliegt, was vor dem Hintergrund steigender Grundwassertemperaturen zu untersuchen ist. Systematisch ist dabei zunächst vor allem der intrinsische Temperatureinfluss ohne die Einflussnahme von Wasserinhaltsstoffen zu charakterisieren. Außerdem ist abzuschätzen, dass neben der temperaturinduzierten Steigerung der anaeroben Eisenkorrosion eine entsprechende Steigerung der Auflösungs- oder Ablösungsrate initialer Präzipitate (Kap. 1.3.2) zu einer Herabsetzung der Konditionierungsdauer von Fe^0 führt. Jedoch fehlen bislang auch hierfür detaillierte Untersuchungen in möglichst einfachen Systemen, wie sich die initiale Oberflächenbeschaffenheit temperaturabhängig verhält und welche Auswirkung daraus in Abhängigkeit der Temperatur für den Schadstoffabbau, aber auch für Nebenreaktionen resultieren.

Außerdem fehlen hinsichtlich der anaeroben Eisenkorrosion bislang systematische Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der H_2-Gasphasenentwicklung. Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen aus dem Bereich der Fe^0-PRBs ist dies von großer Bedeutung, da bedingt durch die temperaturinduzierte Beschleunigung der Korrosionsreaktion ebenso eine gesteigerte Gasphasenbildung anzunehmen ist (Kap. 1.2 und 1.3). In Kombination mit der Abnahme der H_2-Löslichkeit bei steigenden Temperaturen könnte somit ein höheres Risiko für Gasclogging vorliegen. Weiterführend ist die temperaturabhängige Gasphasenentwicklung von Interesse, da auf Basis der in Kapitel 1.1.3.4 abgeleiteten temperaturbeeinflussten Prozesse mit einer gesteigerten Fraktionierung von CKWs in die Gasphase möglich ist, was wiederum hinsichtlich der Abbaueffizienz oder des Transports von CKWs, beispielsweise in die Bodenluft, ebenfalls untersucht werden muss.

Trotz der zahlreichen Szenarien mit gesteigerten Grundwassertemperaturen (Kap. 1.1.2) stellten bislang lediglich Fatemi et al. (2008) hypothetische Überlegungen eines thermisch unterstützten Fe^0-PRB Ansatzes an. Somit sind neben der Feldstudie von Truex et al. (2011) bislang keine weiteren Bestrebungen bekannt geworden, die eine mittelbare Umsetzung von thermisch unterstützten Fe^0-Sanierungsverfahren bzw. Synergiesystemen zur Behandlung von CKWs zum Ziel hätten oder überhaupt eine genauere Charakterisierung des temperaturabhängigen Verhaltens von Fe^0, unter der Berücksichtigung von Nebenreaktionen, aber auch der Fraktionierung von Metaboliten beim Abbau von CKWs, anstrebten. Da es sich jedoch bei Truex et al. (2011) um einen Ansatz zur Quellensanierung handelt, bei dem das reaktive Medium (nanoskaliges Fe^0) direkt injiziert wird und nanoskaliges Fe^0 gegenüber granularem Fe^0 eine schnellere Passivierung und

damit Abnahme der Reaktivität (Kumar et al., 2014; Xin et al., 2016), insbesondere bei erhöhten Temperaturen, zu zeigen scheint (Schwardt et al., in prep.), sind die Erkenntnisse dieser Feldstudie nur bedingt auf den Temperatureinfluss auf granulare Fe^0-PRBs übertragbar. Im Falle einer aktiv thermisch unterstützten Fe^0-PRB oder bei Synergiesystemen sind Erkenntnisse zur temperaturabhängigen H_2-Gasphasenbildung zudem dringend notwendig, da eine Gasphasenbildung unmittelbare Auswirkungen auf den Wärmetransfer hat und damit auch die Effizienz hinsichtlich des Wärmeeintrages beeinflusst.

Hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen erscheint die Abschätzung auf Grundlage statistischer Modelle zur Berechnung in porösen Medien (Menberg et al., 2013b; Woodside and Messmer, 1961; Zehner and Schlünder, 1970) bedingt durch den überproportionalen Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des den Porenraumem füllenden Fluides gegenüber der Feststoffwärmeleitfähigkeit als valide. Jedoch bedarf es Untersuchungen der Langzeitentwicklung der Wärmeleitfähigkeit in Fe^0-PRBs, da sich bedingt durch Mineralfällungen Änderungen der Porosität, sowie den Korn-zu-Korn-Kontakten ergeben.

Die Breite des möglichen Grundwassertemperaturspektrums (Kap. 1.1.2) legt in Kombination mit den zahlreichen möglichen standortspezifischen geochemischen Bedingungen und den daraus folgenden möglichen Wechselwirkungen bei Fe^0 als Sanierungsansatz außerdem nahe, dass die genaue Dimensionierung einer temperaturbeeinflussten Fe^0-PRB, ob in direkt oder indirekt klimatisch beeinflussten Aquiferen, als thermisch unterstütztes Sanierungsverfahren oder aber als beabsichtigte Kombination mit UTES, entsprechende standortspezifische Vorstudien erfordert. Dabei ist keine Abweichung von den üblichen Empfehlungen für die PRB-Konstruktion (Burmeier et al., 2006; Gavaskar et al., 2000; ITRC, 2005; Powell und Powell, 1998; Powell und Puls, 2002; Smith et al., 2003; UK Environment Agency, 2002; USEPA, 1998) zu erwarten, wodurch ohnehin entsprechende Studien bei unterschiedlichen Temperaturen durchzuführen wären. Jedoch ist hierfür ein entsprechender Dimensionierungsansatz notwendig, der die temperaturabhängige Bemessung einer Fe^0-PRB unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Fraktionierung von PCE und des Abbaus möglicher Metabolite erlaubt.

1.6 Zielstellung dieser Arbeit

Die Einschätzung des bisherigen Kenntnisstandes zeigt auf, dass der Einfluss der Temperatur vor dem Hintergrund des breiten möglichen Spektrums steigender Grundwassertemperaturen für zahlreiche Sanierungsmethoden bislang nicht ausreichend untersucht ist. Bei der Betrachtung von Fe^0-PRBs für die Sanierung von CKW-Schadensfällen wird deutlich, dass durch die komplexe Verknüpfung der verschiedenen Prozesse, deren Abhängigkeiten untereinander ausschlaggebend für die Effizienz des Gesamtsystems sind, keine einfache Abschätzung des Temperatureinflusses anhand simpler kinetischer und thermodynamischer Grundlagen möglich ist. Die bisherigen Studien zum Temperatureinfluss auf den CKW-Abbau an Fe^0 weisen zum Teil methodische Schwächen auf und/oder lassen dabei keine Rückschlüsse auf die Entwicklung in komplexeren Systemen zu, wodurch der Einsatz in Prognosewerkzeugen fraglich erscheint. Für die umfassende Bearbeitung im Rahmen dieser Dissertation wurden daher auf Basis der Diskussion in Kapitel 1.5. folgende Schwerpunkte identifiziert und untersucht:

Aufgrund der enormen Bedeutung von Nebenreaktionen für die Effektivität und Effizienz von Fe^0-PRB Systeme wurde der Temperatureinfluss auf die anaerobe Eisenkorrosion mittels einer eigens entwickelten Versuchsmethodik in deionisiertem Wasser im Temperaturbereich von 25 °C bis 70 °C untersucht um weitere Einflüsse durch Wasserinhaltsstoffe ausschließen zu können, sowie anhand eines modifizierten Modellansatzes die Oberflächenpassivierung charakterisiert. Die Thematik der grundlegenden Temperaturabhängigkeit des PCE-Abbaus an Fe^0, inklusive der

temperaturabhängigen Quantifizierung der Abbaupfade und Metabolitenbildung sowie die Gasphasenfraktionierung, wurde im Temperaturbereich von 10 °C bis 70 °C in durchströmten Säulenversuchen, ebenfalls in deionisierter Lösung untersucht, um den Einfluss von Wasserinhaltsstoffen ebenfalls zunächst ausschließen zu können. Bezüglich der notwendigen standortspezifischen Prognose des Temperatureinflusses auf den CKW-Abbau an Fe^0 wurde außerdem ein Dimensionierungskonzept entwickelt, das eine temperaturabhängige Fe^0-Reaktionswanddimensionierung unter Einbezug der temperaturabhängigen CKW-Zulaufkonzentration, Oberflächenpassivierung und Metabolitenfraktionierung ermöglicht. Hierfür wurden in Anlehnung an gängige standortspezifische Vorstudien weitere Säulenversuche mit Grundwasser im Temperaturbereich von 25 °C bis 70 °C durchgeführt, wobei ebenfalls der Temperatureinfluss auf die verschiedenen Abbaupfade, die Metabolitenbildung, Gasphasenfraktionierung sowie auf Nebenreaktionen quantifiziert wurde. Zur Charakterisierung der thermischen Eigenschaften von Fe^0-Schüttungen wurden zudem (Langzeit-)Messungen der Wärmeleitfähigkeit in verschiedenen Eisen- und Eisen-Sand-Schüttungen durchgeführt.

Die Untersuchungsschwerpunkte der Kapitel 2 bis 5 sind nachfolgend detailliert aufgelistet.

Kapitel 2, mit dem Titel

„Anaerobic Corrosion of Zero Valent Iron at elevated Temperatures“

hat folgenden Fokus:

i. Entwicklung eines Versuchskonzeptes, das im Vergleich zu vorherigen Studien eine Untersuchung der anaeroben Eisenkorrosion mit einer größeren Eisenmenge und zudem eine regelmäßige Beprobung bzw. den Austausch von Versuchslösung auch über längere Zeiträume ermöglicht, um in situ Bedingungen besser abbilden zu können
ii. Die Erhebung temperaturabhängiger Daten (25 °C bis 70 °C) zum Korrosionsverhalten mittels drei, vielfach in PRBs für die Sanierung eingesetzten Fe^0-Granulaten, Gotthart-Maier-Graugusseisen (GM), Peerless-Graugusseisen (PL) und ISPAT-Schwammeisen (IS, ReSponge®)
iii. Entwicklung und Anwendung eines Modells, das das temperaturabhängige Verhalten der Korrosionsraten beschreibt, um intrinsische Korrosionsraten und Aktivierungsenergien ohne Überlagerung durch die Ausfällung von passivierenden Oberflächenschichten bestimmen zu können.

Kapitel 3, mit dem Titel

„Thermische Eigenschaften von granularen Fe^0-Schüttungen“

hat das Ziel

i. Wärmeleitfähigkeiten in verschiedenen granularen Fe^0-Schüttungen in Abhängigkeit des Eisengehaltes und des Sättigungsgrades zu bestimmen,
ii. verschiedene gängige Berechnungsansätze hinsichtlich ihrer Eignung zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen zu prüfen und
iii. die Langzeitentwicklung der Wärmeleitfähigkeit zu evaluieren.

Kapitel 4, mit dem Titel

„Temperature Effects on PCE Degradation on ZVI in Column Experiments with deionized Water“

verfolgt das Ziel,

i. die Auswirkungen erhöhter Temperaturen (10-70 °C) auf das Abbauverhalten von PCE, als einen der häufigsten Grundwasserkontaminanten, an verschiedenen Fe^0-Granulaten (GM, PL und IS), die typischerweise in PRBs und auch in mehreren Laborstudien verwendet wurden, in Durchflusssäulenversuchen mit niedrig ionisierten Lösungen zu bewertet und
ii. die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik hinsichtlich der Fraktionierung von CKW-Abbaumetaboliten unter Verwendung eines Mehrkomponenten-Abbaumodells zu charakterisieren und quantifizieren, sowie
iii. darüber hinaus den Einfluss der anaeroben Eisenkorrosion und der damit verbundenen H_2-Gasproduktion auf die CKW-Abbaukinetik und Gasphasenfraktionierung bei erhöhten Temperaturen zu evaluieren.

In Kapitel 5, mit dem Titel

„Significance of temperature as a key driver in ZVI PRB Applications for PCE Degradation”

werden klassische Vorversuche, die üblicherweise bei der standortspezifischen Charakterisierung für die Implementierung von Fe^0-PRBs eingesetzt werden, zusätzlich um die Untersuchung des Temperatureinflusses (25 °C bis 70 °C) erweitert und der PCE-Abbau an zwei weit verbreiteten Fe^0-Granulaten (GM und IS) unter mineralisierten Grundwasserbedingungen in Durchflusssäulenversuchen evaluiert, um

i. einen Dimensionierungsansatz für temperaturgesteuerte Fe^0-PRB-Systeme zu etablieren und
ii. in einer Szenarienanalyse mittels des Dimensionierungsansatzes die temperaturabhängige Effizienz einer temperaturbeeinflussten Fe^0-PRB unter den zahlreichen Einflussfaktoren, wie der Grundwasserfließgeschwindigkeit, der Passivierung der Eisenoberfläche, der temperaturabhängigen Änderungen der PCE-Zulaufkonzentrationen und der Metabolitenfraktionierung zu charakterisieren, wobei
iii. die Untersuchung von Temperatureffekten auf die Reaktionskinetik und die Quantifizierung der Fraktionierung von Abbauprodukten auf Reaktionspfaden in Anlehnung an Arnold und Roberts (2000) basiert und
iv. der Temperatureffekt auf Nebenreaktionen (anaerobe Eisenkorrosion und daraus resultierende Gasproduktion, sowie Ausfällung von Sekundärmineralen), sowie der daraus folgende Effekt auf die Porosität und die Passivierung der reaktiven Fe^0-Oberfläche ebenfalls hinsichtlich ihres Einflusses auf den CKW-Abbau bei erhöhten Temperaturen quantifiziert werden.

2 Anaerobic Corrosion of Zero Valent Iron at Elevated Temperatures

Dieses Kapitel basiert auf einer Publikation von Metzgen A. D., Dahmke A., und Ebert M. (2021) in der Fachzeitschrift *Environmental Science and Technology, 55, 8010-8019. DOI: 10.1021/acs.est.1c00748.*

2.1 Abstract

Increasing groundwater temperatures caused by global warming, subsurface infrastructure, or heat storage projects may interfere with groundwater remediation techniques using zero valent iron (ZVI) technology by accelerating anaerobic corrosion. The corrosion behavior of three ZVIs widely used in permeable reactive barriers (PRBs): Peerless iron (PL), Gotthart-Maier iron (GM), and an ISPAT iron sponge (IS) were investigated at temperatures between 25 °C and 70 °C in half-open batch reactors by measuring the volume of hydrogen gas generated. Initially, the corrosion rates of all tested ZVIs increased with temperature; at temperatures ≤40 °C a material-specific steady state is reached, and at temperatures >40 °C passivation causes a decrease in long-term corrosion rates. The observed corrosion behavior was therefore assumed to be superimposed by accelerating and inhibiting effects, caused by surface precipitates where the fitting of measured corrosion rates by a modeling approach, using the corroded amount of ZVI to account for passivating minerals, yields intrinsic activation energies ($E_{a\ ZVI}$) of 81, 90, and 107 kJ mol-1 for IS, GM, and PL, respectively. An increase in H_2 production might not be directly transferable to an increase in general ZVI reactivity, however the results suggest that an increase in chlorinated hydrocarbon (CHC) degradation rates can be expected for ZVI-PRBs in the immediate vicinity of low-temperature underground thermal energy storages (UTES), or in the impact areas of high-temperature UTES with temperatures of ≥40 °C.

2.2 Introduction

Zero valent iron permeable reactive barriers (ZVI-PRBs) and nano-ZVIs are well established technologies for groundwater remediation, e.g. for the treatment of chlorinated hydrocarbon (CHC) contamination (Fu et al., 2014). Studies have investigated: the mechanisms of CHC degradation by ZVI (Arnold and Roberts, 2000; Gillham and O'Hannesin, 1994; Matheson and Tratnyek, 1994; Roberts et al., 1996); the hydraulic and hydrochemical boundary conditions (Ruhl and Jekel, 2012; Santisukkasaem and Das, 2019) with subsequent long-term passivating effects on ZVI materials and degradation rates (Bae et al., 2018; Jin suk O et al., 2009; Kohn et al., 2005; Liu and Lowry, 2006; Parbs et al., 2007b); the temporal and spatial influences on hydraulic properties by mineral precipitation and gas bubble formation (Ruhl et al., 2012; Ruhl and Jekel, 2014; Zhang and Gillham, 2005); biological activity (Gu et al., 2002; Karri et al., 2005; Kumar et al., 2016; Liang et al., 2000; Van Nooten et al., 2008; Wilkin et al., 2003) and biodegradation (Bradley, 2003; Dolinová et al., 2017; Nelson et al., 2002; Niño de Guzmán et al., 2018; Saiyari et al., 2018), as well as dimensioning and optimization approaches for ZVI-PRBs (ITRC, 2005b; Painter, 2004). Especially in the context of nano-ZVI, attention has also been paid recently to actively improving particle properties in terms of long-term durability and degradation performance through sulfidation (Cao et al., 2020; Fan et al., 2017; Fan et al., 2016; Qin et al., 2018; Turcio-Ortega et al., 2012; Xu et al., 2020a; Xu et al., 2020b; Xu et al., 2019b; Xu et al., 2019a) and the use of Pd/Fe-magnetite (nano)composite matrials (Xu et al., 2016; Xu et al., 2013a; Xu et al., 2013b; Xu et al., 2012). However, the effect of temperature on the anaerobic corrosion of granular ZVI used for groundwater remediation remains unknown. Temperature will be a key influence in the future construction and operation of (ZVI-based) remediation techniques. In urban areas, shallow groundwater temperature is increasing due to the creation of urban heat islands, induced by infrastructure (Menberg et al., 2013a), climate change (Menberg et al., 2014), or the increase in

subsurface being used for high-temperature underground thermal energy storage (HT-UTES) systems throughout transformation in the heat supply sector (Kallesøe and Vangkilde-Pedersen, 2019). Urban heat islands have a significant effect on groundwater temperature: in several German cities, groundwater temperatures between 13 °C and 18 °C were recorded; this increased to >30 °C in industrial areas (Menberg et al., 2013a). Higher local and cyclic changes in groundwater temperatures, between 25 °C to 90 °C, are to be expected from the use of HT-UTES; this is essential for increased heat pump system efficiency, for heating and cooling (Kallesøe and Vangkilde-Pedersen, 2019). Therefore, future remediation in urban areas must deliver good functionality, even at elevated temperatures. A warmer groundwater environment could potentially improve the remediation efficiency of some established techniques. This could be a deciding factor in the clean-up plan, considering the competing spatial requirements of groundwater remediation and other groundwater management measures, like drinking water production or underground heat storage in urban areas.

Remediation technologies based on the oxidation of $Fe^0$are likely to be subject, at least temporarily, to a significant temperature effect. Several studies on the corrosion behavior of cast iron and steel, as canister material for radioactive waste packages, have been summarized by Smart (2009), demonstrating increased corrosion rates at elevated temperatures. In the absence of oxygen, anaerobic corrosion of iron occurs by the reaction with water, generating one mole of hydrogen gas for every mole of oxidized Fe^0 (eq. 2.1):

$$Fe_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftarrows Fe^{2+} + 2OH^- + H_{2(g)} \quad (2.1)$$

The emerging hydroxyl causes an increase in pH, and the ferrous ions may form $Fe^{II}(OH)_2$ (amakinite) (Reardon, 2005). At temperatures over ~80 °C, amakinite converts to magnetite via the Schikorr reaction (Schikorr, 1929) (eq. 2.2):

$$3Fe(OH)_{2(s)} \rightleftarrows Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad (2.2)$$

The formation of magnetite can also happen at 10 °C (Odziemkowski et al., 1998), and if sufficient Fe^0 is available, the Schikorr reaction might occur indefinitely (Shipko and Douglas, 1956). However magnetite is conductive and is, therefore, unlikely to act as a passivating mineral (Mercier-Bion et al., 2018; Odziemkowski et al., 1998). Several studies even suggest that it can limit the formation of passivating layers and lead to higher reactivity in terms of (organic) pollutant degradation (Xu et al., 2016; Xu et al., 2013a; Xu et al., 2013b; Xu et al., 2012). The same applies for iron(II) sulfides, with sulfidized (nano-)ZVIs exhibiting less reactivity towards water and higher selectivity and reactivity toward CHCs compared to “normal” (nano-)ZVIs (Cao et al., 2020; Fan et al., 2017; Fan et al., 2016; Qin et al., 2018; Turcio-Ortega et al., 2012; Xu et al., 2020a; Xu et al., 2020b; Xu et al., 2019b; Xu et al., 2019a). The main properties influencing this enhanced behavior are the amount, distribution and speciation of sulfur, hydrophobicity due to changing water contact angles as a result of sulfidation, and crystalline structure (Cao et al., 2020; Xu et al., 2020a; Xu et al., 2020b; Xu et al., 2019b). However, these findings suggest that the direct transferability of hydrogen production during anaerobic iron corrosion to the general increase in reactivity of ZVI is subject to limitations. The passivation of the reactive iron surface is a frequent consequence of the anaerobic iron corrosion process (Bae et al., 2018; Jeen et al., 2006; Jin suk O et al., 2009; Kohn et al., 2005; Lu et al., 2012; Smart, 2009; Wilkin et al., 2003), which is typically associated with passivating ferric and ferrous minerals such as maghemite (γ-$Fe^{III}_2O_3$) (Dong et al., 2012; Kohn et al., 2005; Liu et al., 2015; Pullin et al., 2017), lepidocrocite (γ-$Fe^{III}OOH$) (Furukawa et al., 2002; Gu et al., 1999; Liu et al., 2017), goethite (α-$Fe^{III}OOH$),(Blowes et al., 1997; Liu et al., 2017), amakinite ($Fe^{II}(OH)_2$) (Schöftner et al., 2015), or wuestite ($Fe^{II}O$) (Liu et al., 2017). Under real

groundwater conditions, siderite ($Fe^{II}CO_3$) (Di He et al., 2016; Mercier-Bion et al., 2018; Weber et al., 2013), chukanovite ($Fe^{II}_2CO_3(OH)_2$) (Mercier-Bion et al., 2018; Ruhl et al., 2012; Tsarev et al., 2016; Weber et al., 2013), or aragonite ($CaCO_3$) (Ruhl et al., 2012; Weber et al., 2013) are passivating precipitates. Hematite (α-$Fe^{III}_2O_3$) (Dong et al., 2012; Odziemkowski and Simpraga, 2004) and akageneite (β-$Fe^{III}OOH$) (Phillips et al., 2000b; Pullin et al., 2017) have also been reported, however, their formation occurs preferentially under oxic conditions (Bae et al., 2018). Successful approximations of reactive models use rate equations that describe the passivating process, where modification of the ZVI surface is a deciding factor for the intensity of observed anaerobic corrosion rates (i.e., the development of hydrogen gas) (Carniato et al., 2012; Jeen et al., 2007; Liu and Lowry, 2006; Mayer et al., 2001; Qin et al., 2018). Mayer et al. (2001) introduced an approach to describe the modification of the surface area of ZVI by the depletion of Fe^0, using a shrinking core model (eq. 2.3):

$$S_t = S_{t=0}\left(\frac{\varphi_{Fe,t}}{\varphi_{Fe,t=0}}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (2.3)$$

Where S_t and $S_{t=0}$ are the current and initial reactive surface area, respectively, and $\varphi_{Fe,t}$ and $\varphi_{Fe,t=0}$ are the current and initial volume fraction of ZVI, respectively. Jeen et al. (2007) describe the modification of the surface area by an exponential function that decreases the reactive surface area due to the volume fraction of precipitated minerals combined with an individual proportionality constant (eq. 2.4):

$$S_t = S_{t=0}\exp(-\textstyle\sum_i(\alpha_i\varphi_i(t)) \qquad (2.4)$$

Where α_i is an empirical proportionality constant for mineral phase *i*, and $\varphi_i(t)$ is the current volume fraction of mineral phase *i*.

Rates of anaerobic corrosion of ZVI used in PRBs were previously determined at 25 °C, in closed stainless steel cells, using the pressure increase due to hydrogen evolution (eq. 2.1) (Reardon, 2005; Schikorr, 1929). Due to the lack of data on the temperature-dependent anaerobic corrosion behavior of granular ZVI systems, the objectives of this study were as follows: (1) to develop an experimental setup where, compared to previous studies, a larger quantity of sample material can be used, and water sampling and replacement is possible even over longer time intervals, to better represent in situ conditions; (2) to provide data on the reaction of ZVI with deionized water, investigating three types of granular ZVIs already widely used for contaminated groundwater remediation in PRBs, i.e., Gotthart-Maier cast iron (GM), Peerless cast iron (PL), and ISPAT sponge iron (IS, ReSponge®), between 25 °C and 70 °C; and (3) to use a model which describes the development of corrosion rates, superimposed by solution and precipitation of passivating surface layers to determine intrinsic corrosion rates and their dedicated activation energy.

2.3 Material and Methods

2.3.1 Solids and Solution

The specifications of the three commercially granular ZVIs investigated in this study can be found in Table 2.1. The iron materials used in this study were selected due to their use in numerous field and laboratory studies, as well as field applications. Tests were conducted on three ZVIs, rather than just one, because differences in Fe0 content (contaminant reduction potential (Fan et al., 2017; Liu and Lowry, 2006; Xu et al., 2020a)) (Table 2.1), lattice constant (estimation of electron transfer rate(Xu et al., 2020a; Xu et al., 2020b)), crystallinity (affecting surface area (Xu et al., 2019b; Xu et al., 2019a)), purity and surface conditions (affecting degradation and corrosion properties (Friedrich et al., 2010; Támara and Butler, 2004; Xu et al., 2020b)) (Table 2.1) affect the reaction

behavior, in terms of degradation and corrosion. Therefore, a greater variety of materials enables a wider understanding of the process.

Table 2.1: *Specifications of zero valent iron (ZVI) commonly used for groundwater remediation, i.e. Peerless iron (PL), Gotthart-Maier iron (GM), and an ISPAT iron sponge (IS), with literature data on the surface area (Friedrich et al., 2010; Jin suk O et al., 2009), total Fe(0) content and surface element distribution (Friedrich et al., 2010).*

Manufaturer		Gotthart-Maier Metallpulver, Rheinfelden, Germany	Peerless Metal Powders and Abrasives, U.S.A.	ISPAT, Hamburg, Germany
Grain shape/type		Columnar to platy	Columnar to platy	Iron sponge
Grain size	**[mm]**	0.15 – 3	0.3 – 2.4	6 – 16
Surface area	**[m²/g]**	0.51 ± 0.12*	0.66 ± 0.12*	1+
tot. Fe(0) content+	**[mass %]**	~90	~80	~95
surface element distribution+	**Fe [mass %]**	60	38	55
	O [mass %]	10	43	15
	C [mass %]	26	26	12
	S [mass %]	0.1-0.3		0
	Si [mass %]	1		4

*(Jin suk O et al., 2009)

+*(Friedrich et al., 2010)*

Deionized, degassed water (<1 mg/l O_2) was used in all experiments to evaluate the abiotic, anaerobic corrosion behavior of granular ZVIs without the interaction of groundwater constituents, such as bicarbonate or chloride ions.

2.3.2 Corrosion batch reactor

Previous experimental ZVI corrosion cell setups use only a small sample volume, which may result in a misinterpretation of inhomogeneous ZVI granules and increasing temperatures may cause serious issues because of the high predicted rates of hydrogen evolution and the sensitivity of pressure measurements or volume changes to temperature. Therefore, an open batch reactor system (Fig. 2.1) was considered a more feasible approach to investigate ZVI corrosion at elevated temperatures, measuring volume production instead of the pressure increase of hydrogen evolution.

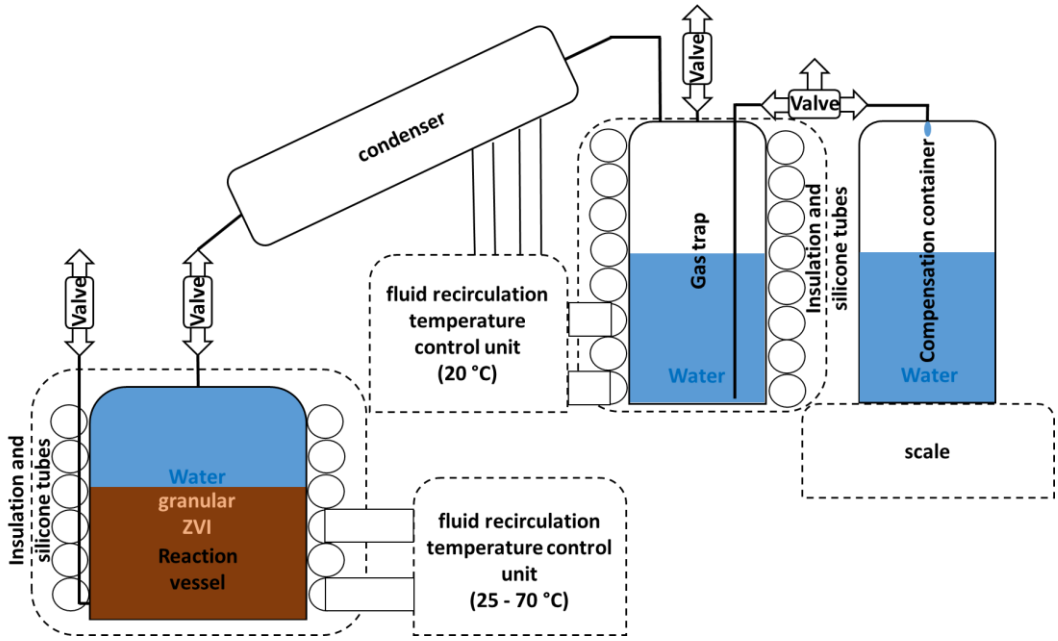

Fig. 2.1: *Graphical representation of the experimental setup . Temperature controlled units were wrapped in silicone tubes for water circulation by a Huber Kiss K6 fluid recirculation temperature control unit and embedded in an insulating layer of Armaflex. A photo of the actual setup can be found in the Supporting Information (Chap. 2.6, Fig. S2.5).*

Three systems were constructed; two consisted of glass with a 900 ml reaction cell, and a third half-open batch consisted of stainless steel with a 600 ml reaction cell. Transitions were made of standard ground joints and glass tubes (DURAN®), or stainless-steel fittings and tubes (HAM-LET®), respectively. For temperature regulation, the reaction cells where either placed in a water bath or water was circulated through silicon hoses wrapped around the cells by a fluid recirculation temperature control unit (Huber KISS K6). The temperature gradients for the reaction cells were 25 ± 0.6 °*C*, 40 ± 1 °*C*, 55 ± 1.2 °*C* and 70 ± 1.5 °C. A condenser was installed to prevent water vapor from distorting the quantification of hydrogen production. For the two glass systems, the gas trap was 250 ml to 2000 ml, whereas the stainless-steel system used a 1500 ml gas trap. Both reflux condenser and gas traps were kept at a constant temperature of 20 ± 0.2 °*C* by a fluid recirculation temperature control unit, to ensure a constant gas and fluid density. Temperature sensors (Temperatur Messenlemente Hettstedt GmbH) connected to a RedLab USB-Temp Interface (Meilhaus Electronic GmbH), measured and logged temperatures in the reaction cells and gas traps. The displaced water from the gas trap was collected in a second flask placed on scales, and a PC logged the weight of the collection flask in time intervals of 15 min to 1 h.

All ZVIs (Table 2.1) were used in an 'as received' condition without further preparation. At the beginning of each test, the reaction cell was filled with a certain amount of iron (Chap. 2.6, Table S2.3) and the whole system was flushed with argon for several minutes before saturating the iron and filling the gas trap with deionized, degassed water with <1 mg/l O_2 (Chap. 2.6, Table S2.3). For a gas trap refill during the experiment, the discharged water was pushed back from the discharge flask into the gas trap by flushing the discharge flask with argon. The water inside of discharge flask had <1 mg/l O_2. To determine the changes in water composition and pH, water samples were taken from the reaction cell several times during each experiment. A decrease in the amount of water within the reaction cell due to sampling was considered negligible for hydrogen generation (Reardon, 1995). Solution samples from the reactor were analyzed for H_2, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, $Si_{diss.}$, Cl^-, SO_4^{2-}, pH, total inorganic carbon (TIC), and total organic carbon (TOC). For all analyses,

except pH and H_2, samples were filtered (Satorius® Minisart RC 25, 0.2 µm regenerated cellulose membranes) and samples for cation analysis were acidified with HNO_3 (analytical procedures are described in the supporting information, Chap. 2.6).

The hydrogen generated from anaerobic corrosion can either enter the aqueous phase, limited by the solubility (780 µmol kg^{-1} for pure water at a partial pressure for H_2 of 100 kPa at 25 °*C*) (Lide, 2005); the solid phase, limited by the entry rate due to Sievert's law (Sieverts and Danz, 1936) and the gas phase. However, the dissolution of hydrogen or absorption into the solid phase were omitted for the calculation of corrosion rates. Due to the experimental setup, it was assumed that no major pressure changes would occur, resulting in a constant partial pressure of hydrogen (P_{H2}) and a saturation of hydrogen in the aqueous and solid phase would be obtained; after this equilibrium was reached, all additional hydrogen enters the gas phase and the P_{H2} becomes equal to $P_{atmospheric}$. The observed rate of anaerobic corrosion of the ZVI was calculated from the density corrected discharged volume of water, which is equal to the volume of H_2 gas produced, assuming the stoichiometric ratio of eq 2.1, and using the ideal gas law. The gas volume production was integrated in a time interval of about 24 h and normalized to the individual ZVI mass in the half-open batch to yield observed corrosion rates with the dimension mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1}. The highest initially observed corrosion rates are described as $R_{obs,max}$, and the long-term corrosion rates, obtained towards the end of the observation time, are described as $R_{obs,lt}$.

The supporting information describes the solid phase sample preparation, scanning electron microscopy (SEM) imaging of the ZVIs, and the results from the water analysis (Chap. 2.6, Table S2.4, S2.5 and S2.6).

2.3.3 Modeling approach

Based on the modification of the reactive surface area described by equation 2.3 and 2.4, it was assumed that changes in the reactive surface area of ZVI are proportional to changes in the subsequent corrosion rate. It was also assumed that the surface area and volume of granular ZVIs and mineral phases are related to their respective molar amount. By means of the molar amount of Fe^0 undergoing the corrosion reaction (eq. 2.1), the calculation of modeled corrosion rates ($R_{fit,t}$), superimposed by dissolution and precipitation of passivating surface coatings can be achieved (eq. 2.5):

$$R_{fit,t} = \frac{R_{ZVI}}{m_{Fe,t}} \mathrm{m}_{Fe,t=0} \exp(-\sum \beta_i x_i(t)) \left(\frac{m_{Fe,t}}{m_{Fe,t=0}}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (2.5)$$

Where R_{ZVI} is a fitting parameter and, in terms of passivation, the unaffected (intrinsic) corrosion rate; R_{ZVI} includes a conversion factor for the calculation of surface area per initial mass of iron ($m_{Fe,\ t=o}$), as well as the saturation state of Fe^0, which is assumed to be constant during the reaction; β_i is the empirical proportionality constant for mineral phase *i*; and x_i is the molar mass fraction of mineral phase i. The shrinking core model uses the current molar amount of Fe^0 ($m_{Fe,t}$), calculated from the difference between the initial molar amount ($m_{Fe,t=0}$) and the currently oxidized molar amount of Fe^0. Under the assumption of the dissolution of an unspecified initial mineral phase, a zeroth-order approach, with rate coefficient k_γ, describes its dissolution or alteration as a preexisting inhibiting surface precipitate (eq. 2.6):

$$\beta_1 \chi_1 = \beta_1 \frac{m_\gamma - k_\gamma \cdot m_\gamma \cdot \Delta t}{m_\gamma} = \beta_1 \cdot \left(1 - k_\gamma \cdot \Delta t\right) \ \ for\ \chi_1 > 0 \qquad (2.6)$$

and

$$\beta_1 \chi_1 = 0\ for\ \ \chi_1 \leq 0$$

Where β_1 is the pre-existing surface deposits' proportionality constant and includes any stoichiometric factors and molar volumes of the assumed preexisting mineral phase (m_γ). The relative formulation is used because the exact concentration of the preexisting phase was not known but should be equal for each respective ZVI type. Finally, the model assumes an immediate precipitation of all oxidized iron species at the surface of the ZVI because the measured concentration of dissolved iron species was always below the detection limit (Chap. 2.6, Table S2.4, S2.5 and S2.6). Therefore, the formation of inhibiting corrosion products is calculated from the mass of oxidized Fe^0 in each time step, and is normalized to the initial mass of Fe^0 (eq. 2.7):

$$\beta_2\chi_2 = \beta_2 \frac{m_{Fe,t=0} - m_{Fe,t}}{m_{Fe,t=0}} \qquad (2.7)$$

Where β_2 is the newly formed passivating minerals' or mineral assemblies' proportionality constant and includes any stoichiometric factors and the molar volume of the assumed corrosion products. The model simplifies the complex nature of surface precipitates in iron corroding systems, i.e., a distinction between different corrosion products was omitted and the formation of other mineral phases was not explicitly considered. However, a successful model approximation may yield intrinsic corrosion rates (R_{ZVI}) and intrinsic activation energies ($E_{a,ZVI}$) for describing the temperature dependence of the corrosion reaction. For this purpose, an explicit Euler scheme was used to solve equations 2.5 to 2.7 over a time interval (Δt) of 1 h, where the intrinsic corrosion rate (R_{ZVI}), the zeroth-order rate coefficient k_γ, and the proportionality constants β_1 and β_2 were locally adjusted to calculate modeled corrosion rates $R_{fit,\,t}$, with the intention to replicate each experimentally observed corrosion rate (R_{obs}) profile in a best fit scenario (Fig. 2.2).

2.4 Results and Discussion

The lowest corrosion rates were for PL, with slightly higher rates for GM, and the highest rates for IS, independent of temperature (Fig. 2.2). Raising the temperature from 25 °C to 70 °C increased corrosion rates for each type of ZVI, and the maximal observed corrosion rates increased by a factor of 43 for IS (from 1.5 to 65 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1}), 90 for GM (from 0.2 to 18 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1}), and 107 for PL (from 0.1 to 10 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1}) (Fig. 2.2, Table 2).

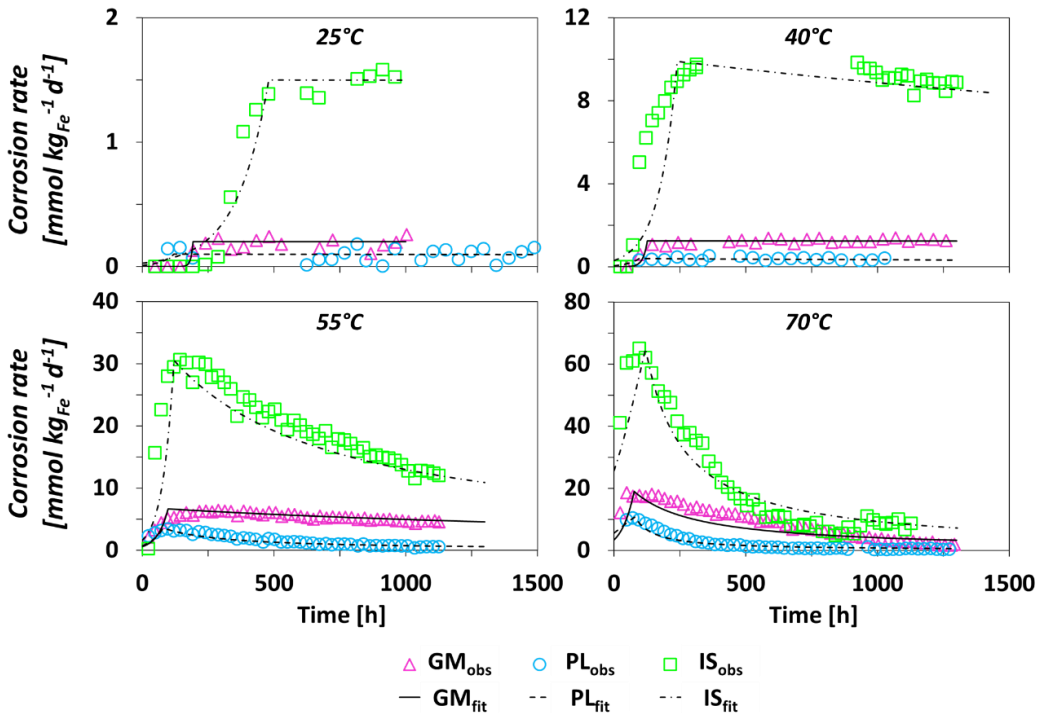

Fig. 2.2: *Experimental observed and fitted corrosion rates* $[mmol\, kg_{Fe}^{-1} d^{-1}]$ *versus the experimental runtime for ISPAT iron sponge (IS), Gotthart-Maier cast iron (GM), and Peerless cast iron (PL) at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C.*

In general, the corrosion rates at 25 °*C* from this study are similar to previous results: Reardon (2005, 1995) and Jin suk O et al. (2009) reported corrosion rates of several granular ZVIs at 25 °*C* ranging from 0.1 to 12.62 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} (except one ZVI type with 79 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} (Reardon, 2005)) in deionized water, as well as saline groundwater and solutions with varying salt contents. In the literature, corrosion rates of PL in deionized water range from 0.14 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} (Reardon, 2005) to1.6 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} (Jin suk O et al., 2009), which is in accordance with our results. While the reported rates of 0.94 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} (Jin suk O et al., 2009) to 1.15 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} (Reardon, 2005) for GM are higher than the 0.2 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} observed in this study, the literature range of PL values indicates that corrosion rates of granular ZVI are variable. The reported rates of 3.13 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} (Reardon, 2005) to 4.98 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} (Jin suk O et al., 2009) for IS also differ slightly from the rates observed in this study (1.5 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1}); however, the grain size and, therefore, the reactive surface of IS differs in all studies. Differences in the production site and, presumably, material composition has also been reported (Jin suk O et al., 2009; Reardon, 2005). All studies show higher corrosion rates of IS, followed by GM and PL. This behavior correlates with the reported increase in Fe^0 content and (surface) purity in Table 2.1 (Friedrich et al., 2010).

The granular ZVIs in this study were used "as received", without any pre-treatment and, therefore, the lag in starting corrosion during the initial experimental phase is probably due to the dissolution or alteration of preexisting surface precipitates, like Fe(II) and Fe(III) oxides (Odziemkowski and Simpraga, 2004; Reardon, 2005). The observed corrosion lag time decreased with increasing temperatures, from 6 d or 11 d at 25 °*C* to an immediate start for GM and IS at higher temperatures. The PL experiments did not show a pronounced corrosion lag time, but corrosion rates increased from the beginning, which might be indicative of only small amounts of preexisting surface precipitates. However, the acceleration of the beginning of hydrogen gas production with increasing temperature hints to a dissolution process of preexisting surface precipitates, responsible for the

observed corrosion lag time. The exact nature of these precipitates is unknown, and/or might be different for each type of ZVI supported by literature data on surface properties (Table 2.1) (Friedrich et al., 2010). Odziemkowski and Simpraga (2004) report an inner film of magnetite and a passivating outer layer of maghemite and hematite on the surface of granular ZVI particles. The lack of delay in the reaction on peerless iron, indicates less formation of passivating hematite and maghemite as initial precipitates than described in the literature.

All experiments show a short period of increasing observed corrosion rates (R_{obs}), before either establishing a constant corrosion behavior, or a decrease after a maximum observed corrosion rate. Except for IS at 40 °C, the experiments at 25 °C and 40 °*C* had a constant corrosion rate. The corrosion behavior of IS at 40 °C, and all granular ZVIs at 55 °C and 70 °C, revealed achievement of a maximum corrosion rate ($R_{obs, max}$), followed by a decrease and smaller long-term corrosion rates ($R_{obs, lt}$) (Table 2.2). The decrease in observed corrosion rates started after oxidizing 63 or 101 mmol kg_{Fe}^{-1} Fe^0 at 55 °C or 70 °C in the GM experiments, respectively. This corresponds to a corrosion of approximately 0.35 % and 0.56 % of the total ZVI mass, respectively (Fig. S2.6). Approximately 0.1 % of the total ZVI mass was oxidized when PL showed decreasing corrosion rates, and 0.7 % or 1.4 % of the initial ZVI was oxidized when IS showed a decrease at 55 °C or 70 °C, respectively. During the observation time of the experiments at 25 °C and 40 °C, these amounts of corroded ZVI were hardly reached, which might be the reason for the observed constant corrosion behavior at lower temperatures.

Table 2.2: *Observed and modeled unaffected (intrinsic) iron corrosion rates, fit parameters for modeled graphs, and corroded amount of iron before a corrosion rate decrease was observed (Fig. 2.2).*

ZVI	T	R_{obs} max. ($R_{obs, max}$)	R_{obs} long-term ($R_{obs, lt}$)	R_{ZVI}	β_1	β_2	k_γ	Corr. iron till corr. rate decrease
	[°C]	[mmol kg^{-1} d^{-1}]		[mmol kg^{-1} d^{-1}]	[-]	[-]	[g d^{-1}]	[mmol kg_{Fe}^{-1}]
GM	25	0.2	0.2	0.2	23.3	0.5	0.12	-*
	40	1.3	1.3	1.3	8.0	2	0.19	-*
	55	6.3	4.7	6.8	2.5	25	0.25	63
	70	18	1.7	22	1.9	90	0.31	101
PL	25	0.1	0.0	0.1	2.4	150	0.20	-*
	40	0.4	0.3	0.4	2.0	200	0.25	-*
	55	3.4	0.6	4	1.8	500	0.30	12
	70	10	0.4	25	1.5	550	0.30	13
IS	25	1.5	1.5	2	4.0	1.0	0.05	-*
	40	9.8	8.9	10	3.5	7	0.10	n.a.**
	55	31	12	33	3.0	23	0.20	125
	70	65	6.2	115	1.5	47	0.20	255

**No corrosion rate decrease was observed*

***No value available*

An Arrhenius plot for the maximum observed corrosion rates ($R_{obs,max}$) shows a linear correlation (Fig. 2.3) and yield activation energies ($E_{a,obs}$) of 71 kJ mol^{-1} for IS, 87 kJ mol^{-1} for GM and 92 kJ mol^{-1} for PL.

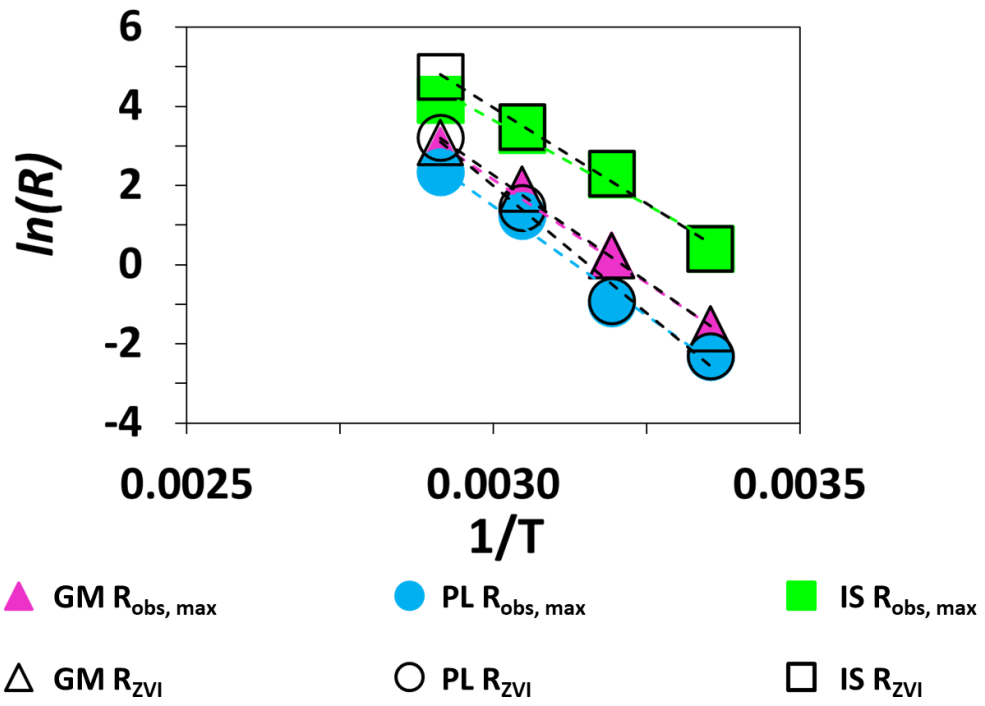

Fig. 2.3: *Arrhenius Plot showing the Arrhenius relation of observed maximum corrosion rates ($R_{obs,max}$) and modeled intrinsic corrosion rates (R_{ZVI}) for Gotthart-Maier cast iron (GM), Peerless cast iron (PL) and ISPAT iron sponge (IS). Values of R^2: GM $R_{obs,max}$=0.993, GM R_{ZVI}=0.997, PL $R_{obs,max}$=0.986, PL R_{ZVI}=0.985, IS $R_{obs,max}$=0.975, IS R_{ZVI}=0.993.*

These activation energies are in a good accordance with dissolution and precipitation processes, which usually yield 20 kJ mol^{-1} to 80 kJ mol^{-1}, whereas diffusion controlled processes (for example) are usually <20 kJ mol^{-1} (Stumm and Morgan, 1996). Other studies on iron or general metal corrosion, conducted in high saline or acidic environments (i.e., hydrochloric or sulfuric acid solutions) have demonstrated activation energies between 32 kJ mol^{-1} (Smart, 2009; Smart et al., 2001) and 60.7 kJ mol^{-1} (Amin et al., 2011; Riggs and Hurd, 1967). These smaller activation energies may hint at other dominant corrosion reactions at acidic or high saline conditions, compared to corrosion reactions at neutral to slightly alkaline conditions at low ionic strength (i.e., proton promoted corrosion).

The observed corrosion behavior of the ZVIs suggests that other processes superimpose the oxidative dissolution of iron, e.g., the dissolution or precipitation of surface precipitates, the changing saturation of Fe^0, or the variable concentration of solution constituents. Therefore, the observed corrosion rates may underestimate the corrosion intensity of the ZVIs. Hydrogen gas production was assumed to be controlled by the dissolution or alteration of preexisting surface precipitates and the formation of inhibiting corrosion products, since the concentration patterns of water constituents (Chap. 2.6, Table S2.4, S2.5 and S2.6) do not indicate other significant processes. Furthermore, the amount of total oxidized iron in the experiments is too small to explain the decrease in the observed corrosion rates. Using a simple shrinking core model with $(m/m_0)^{0.66}$, exemplary corrosion rates calculated for 70 °C would only decrease by 2 % to a maximum of 26 %, while the observed rates in the 70 °C experiments decreased by 91 % to 96 %.

The pH increased in all experiments at the beginning of the corrosion reaction and reached values between 8 and 13, depending on the ZVI type and temperature, then remained almost constant. Only the GM experiments showed a slight increase in pH after the initial rise. Therefore, the

development of pH, as a major control variable does not explain the strong decrease in corrosion intensity in the experiments. Furthermore, the almost constant pH after the initial increase, in conjunction with the concentration of dissolved iron species always below the detection limit (1 – 2 µg l^{-1}), is indicative of an almost unchanged saturation state of Fe^0 during the experimental runtime. The concentration of the main anions and cations increased differently as an effect of oxidative ZVI dissolution, depending on ZVI type and temperature, because the concentration of minor components of the different impure iron alloys vary. In GM and PL experiments, the concentration of Cl and sulfate was below 0.2 or 0.3 mmol l^{-1} and 1 or 0.6 mmol l^{-1}, respectively. These anion concentrations should not have a significant effect on ZVI corrosion and the concentration patterns do not correlate to the observed corrosion rates. The IS experiments show Cl^-, sulfate, and Mg^{2+} concentrations below the detection limit, but a strong increase in other cation concentration, i.e., Na^+ (up to 18.6 mmol l^{-1}), K^+ (up to 5.9 mmol l^{-1}), and Ca^{2+} (up to 5 mmol l^{-1}) (Chap. 2.6, Table S2.4, S2.5 and S2.6). However, only the Ca^{2+} concentration development is indicative of an effect on iron corrosion, because, after an initial increase, the decreasing concentration suggests the formation of surface precipitates. SEM images from ZVI particles used in the 25 °C and 70 °C experiments show the buildup of a surface-covering layer at 70 °C on GM and PL (Chap. 2.6, Fig. S2.7). At IS, SEM images from the 70 °C experiment also indicate slightly crystalline structures at 10 µm (Chap. 2.6, Fig. S2.7). These mineral phases were not identified while the formation of magnetite as a major corrosion product has been described in previous studies (Bae et al., 2018; Odziemkowski et al., 1998; Smart et al., 2002) which would contribute to the generation of additional hydrogen according to eq. 2.2. However, magnetite has conductive properties, therefore, while it may be a component of the corrosion products, the formation of passivating Fe(II/III)-(hydr)oxides (Bae et al., 2018) is more likely to account for the observed decrease in corrosion rates and the precipitation of Ca-bearing phases was indicated by water analysis.

As described in the method section eq. 2.5 to 2.7 were used to calculate fitted corrosion rates ($R_{fit,\,t}$) to obtain intrinsic corrosion rates (R_{ZVI}) not affected by passivation. Generally, the fitted corrosion rates ($R_{fit,\,t}$) sufficiently match the experimentally observed rates (R_{obs}) in Fig. 2.2, supporting the assumption of a corrosion behavior superimposed by accelerating and inhibiting processes, i.e., the alteration of preexisting surface coatings and formation of corrosion products. The fitted rates only partly match the observed data, specifically the model does not reflect the short-time steady state with maximal rates (e.g., IS at 55 °C, GM at 55 °C, and 70 °C) or overestimates the starting inhibition (e.g., GM or PL at 70 °C). However, the model provides the approximation of intrinsic ZVI corrosion rates (R_{ZVI}), which are higher than the maximal observed rates, particularly at higher temperatures. Furthermore, R_{ZVI} show a slightly better linear correlation in an Arrhenius plot (Fig. 2.3) and yield intrinsic activation energies ($E_{a,\,ZVI}$) of 81, 90, and 107 kJ mol^{-1} for IS, GM, and PL, respectively.

The model approximation reveals similar relationships between increasing temperature and the model parameters for all ZVIs (Table 2.2). The zeroth-order rate coefficient k_γ increases following an Arrhenius-relation and an E_a between 8 and 28 kJ mol^{-1}. An increasing rate coefficient is in accordance with expectations at increasing temperature. The proportionality constant β_1 decreases, whereas the β_2 increases, following an exponential trend. Analogous to the α-values of Jeen et al.[66] (eq. 2.4), the β-values are related to the passivating effect of each mineral phase. The decrease in β_1 might be due to a lowered inhibiting effect of the pre-existing surface precipitates, e.g., by changes in layer structure and/or coherence at elevated temperatures. Additionally, β_1 correlates with the distribution of Fe on the particle surface displayed in Table 2.1 and Table 2.2. Thereby GM with the highest Fe content on the particle surface per respective temperature level shows the

highest values for β_1 and PL with the lowest Fe content on the particle surface shows the lowest β_1 values (Table 2.1 and Table 2.2). This might indicate a more coherent layer of pre-existing passivating deposits with an increase in iron content on the particle surface. The increasing proportionality constant β_2 with increasing temperatures is more difficult to explain. Due to results of previous studies (Odziemkowski et al., 1998; Ruhl et al., 2012; Ruhl et al., 2011) we suggest that a difference in the mineral assemblage formed at the surface of the ZVI, or an increasing compactness of the precipitates, might result in an increasing passivation effect at higher temperatures. This results in rapidly decreasing R_{obs} and, at the end of the observation time, R_{obs} at 70 °C was only two (in PL) and 10 (in GM) times higher than the corresponding rates at 25 °C (Fig. 2.4).

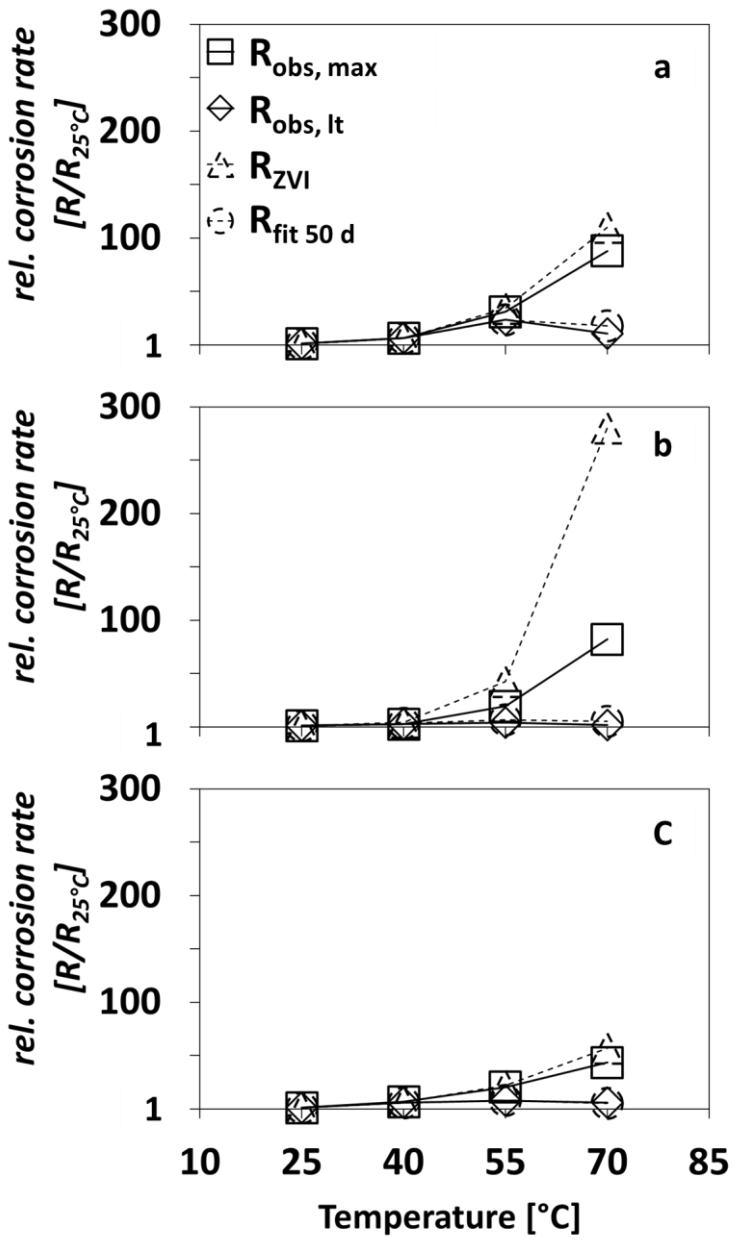

Fig. 2.4: *Development of relative observed maximum ($R_{obs,max}$) and long-term corrosion rates ($R_{obs,lt}$), as well as relative modeled intrinsic (R_{ZVI}) and long-term (50d) fitted corrosion rates ($R_{fit,50d}$) for (a) Gotthart-Maier cast iron (GM); (b) Peerless cast iron (PL), and (c) ISPAT iron sponge (IS), with increasing temperature.*

The fitted rates at 50 d ($R_{fit,t=50d}$) show a strong decrease, and are 18 (in GM) or five (in PL and IS) times higher than the rates at 25 °C. Interestingly, the observed rates and the fitted rates for all ZVIs show highest corrosion activity at 55 °C at the end of the observation period (~50*d*). The experiments at 25 °C and for GM or PL at 40 °C show almost constant corrosion rates after the initial lag time, indicating that there was no significant inhibition from the formation of corrosion products. An extrapolation of fitted corrosion rates for these systems predicts constant corrosion behavior for more than 50,000 h, until passivation will become noticeable.

2.5 Environmental Implications

The results indicate that groundwater remediation projects using ZVI technology should consider the effects of urban heat islands (or other global warming consequences) on water-induced corrosion activity. The high activation energy of the corrosion reaction presumes accelerated hydrogen production at increasing temperatures, which may cause clogging from the formation of gas bubbles (Ruhl and Jekel, 2014) while hydrogen gas leakage into unsaturated soil or to the ground surface may cause additional issues. These effects can be expected, at least temporarily, whereas the formation of surface precipitates will partly counteract the corrosive action over a longer time horizon. However, groundwater remediation that uses hydrogen to adjust the redox potential or to induce microbial degradation reactions (e.g. by dehalococcoides) (Dolinová et al., 2017; Niño de Guzmán et al., 2018; Saiyari et al., 2018) may also benefit from a combination of ZVI with selective groundwater warming due to an increase in dissolved hydrogen concentrations. The competition of different hydrogenotrophic bacteria normally leads to the formation of a redox sequence in which hydrogen oxidizing processes with a higher energy gain (e.g. sulfate reduction) preferentially proceed before others (e.g., methanogenesis or acetogenesis) by keeping the hydrogen concentration below a threshold (Berta et al., 2018; Bradley, 2003; Gu et al., 2002). However, with (initially) greater hydrogen production at a higher temperature, and the subsequent increased hydrogen concentrations, either within or downstream of a PRB, redox processes, like sulfate reduction, methanogenesis or acetogenesis (Berta et al., 2018; Gu et al., 2002; Kumar et al., 2016; Van Nooten et al., 2008; Wilkin et al., 2003), as well as biodegradation (Bradley, 2003; Dolinová et al., 2017; Nelson et al., 2002), are more likely to occur simultaneously or may even be enhanced. In real groundwater systems, with increasing temperatures, precipitation of iron(II) sulfides (Gavaskar et al., 1998; Gu et al., 2002; Wilkin et al., 2003) by sulfate reduction could eventually occur due to various species of sulfate reducing bacteria (SRB) (Bonte et al., 2013a; Bonte et al., 2013b). With the assumption of available bicarbonate, an increase in carbonate minerals precipitation due to decreasing solubility with higher temperatures is expected to occur (Griffioen and Appelo, 1993), contributing to passivation of the reactive iron surface. Studies in systems with variable calcium and TIC concentrations show passivation by aragonite, siderite or chukanovite, depending on the water composition (Ruhl et al., 2012; Ruhl et al., 2011; Weber et al., 2013). Additionally, (carbonate) mineral precipitation is a major influence on porosity and associated permeability losses in PRBs (Jeen et al., 2006; Li et al., 2006; Mackenzie et al., 1999; Parbs et al., 2007b; Santisukkasaem and Das, 2019; Vikesland et al., 2003), which could be further enhanced by the relationship of mineral precipitation to increased temperatures.

Generally, anaerobic corrosion is a rather unwanted side reaction that expends reduction equivalents, which then cannot be used for cleaning reactions, e.g., the reduction of CHCs. This is especially important in the nano-ZVI, because the relation between ZVI and the contaminant is usually much smaller than in a ZVI-PRB. However, already modified particles like sulfidized (nano-)ZVIs might be less affected by a temperature increase, in terms of hydrogen production, as these particles are more selective towards contaminant degradation, while reactivity with water is

less pronounced. Therefore, sulfidized (nano-)ZVIs might only benefit from increased temperatures by an increase in degradation behavior, whereas hydrogen production would remain unaffected. The degradation of organic pollutants by Pd/Fe-magnetite-nanocomposites was reported to benefit from increased temperatures while the intentional use of magnetite could presumably restrain the formation of passivating minerals even at elevated temperatures (Xu et al., 2013a). Reports on sulfidized (nano-)ZVI and Pd/Fe-magnetite nanocomposites suggest that the direct transferability of hydrogen production in the course of anaerobic iron corrosion to the general enhancement of ZVI reactivity is subject to limitations. However, selective warming of contaminated groundwater may increase the efficiency of a ZVI-PRB application by reducing the required ZVI mass because the rate of CHC degradation is reported to increase with temperature (Gavaskar and Chen, 2004; O'Hannesin and Gillham, 1998; Su and Puls, 1999), and the long-term effect of elevated temperature on anaerobic corrosion is less distinct. Finally, these results also allude to the potential shortening of the lifetime of subsurface infrastructure containing nonprecious metal compounds caused by the establishment of urban heat islands.

Acknowledgments

We would like to thank the German Federal Ministry of Economic Affairs and Energy (BMWi) and the promotion initiative “Energiespeicher” for funding of the ANGUS II project (03ET6122A). We also thank our project partners in ANGUS II at UFZ Leipzig for their help with SEM imaging.

2.6 Supporting Information

Analytical methods

The analyses of Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Fe_{diss.}$, $Mn_{diss.}$, and $Si_{diss.}$ were performed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) with a VISTA AX (VARIAN®) and chloride as well as sulfate by ion chromatography with a 881 Compact IC pro (Metrohm®). Total inorganic carbon (TIC) and total carbon (TC) were determined by a TIC/TOC analyzer (Analytik Jena multi N/C 2100 S) while total organic carbon (TOC) was determined as the difference from TC to TIC. Concentrations of hydrocarbons (methane, ethane, propane) were determined by a Hewlett-Packard 6890 gas chromatograph, equipped with a headspace autosampler and a combination flame ionisation detector and electron collision detector (FID/ECD). pH was measured using a SenTix HDW (WTW®) electrode, capable of measuring pH in ion deficient solutions. For quality control, a preliminary three to eight point external calibration for each analyte was conducted in the respective measurement interval, and control standards were measured after five to ten samples in each run. For the analysis of anions, cations, and TIC/TOC samples, the deviation in control samples had to be >5 %. For gas chromatographic analysis, a deviation in control samples of 5–10 % was acceptable.

Table S2.3: *Design parameters of the half-open batch experiments with mass of ZVI material and water used in each experiment.*

			Gotthart-Maier Metallpulver, Rheinfelden, Germany	Peerless Metal Powders and Abrasives, U.S.A.	ISPAT, Hamburg, Germany
25 °C	**Mass Fe**	**[g]**	1129	1094	1205
	Mass H_2O	**[g]**	373	395	805
40 °C	**Mass Fe**	**[g]**	1155	1440	1229
	Mass H_2O	**[g]**	384	374	795
55 °C	**Mass Fe**	**[g]**	994	1304	450
	Mass H_2O	**[g]**	388	856	942
70 °C	**Mass Fe**	**[g]**	500	1000	405
	Mass H_2O	**[g]**	482	1124	841

Table S2.4: *Data of water analysis for experiments with Gotthart-Maier cast iron at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C.*

	Run-time [d]	pH	H2 [µM]	Methan [µM]	Ethan [µM]	Propan [µM]	Acetate [mM]	Formate [mM]	Cl^- [mM]	Nitrate [mM]	Sulfate [mM]	Na^+ [mM]	K^+ [mM]	Ca^{2+} [mM]	Mg^{2+} [mM]	$Fe_{diss.}$ [mM]	$Mn_{diss.}$ [mM]	$Si_{diss.}$ [mM]	TOC [mM]	IC [mM]	TC [mM]
25	0	6.78	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	5	7.51	133	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	29	8.83	455	N/A	N/A	N/A	0.58	0.37	0.12	0	0.02	0.24	0.06	0.19	0.14	0	0.01	0.01	2.61	0.10	2.71
	34	10.28	N/A	N/A	N/A	N/A	0.62	0.36	0.11	0	0.03	0.24	0.05	0.19	0.14	0	0.01	0.01	2.61	0.10	2.71
	43	8.96	N/A	0.44	0	0	0.65	0.36	0.12	0	0.03	0.25	0.05	0.20	0.15	0	0.01	0.01	2.36	0.23	2.58
40	0	6.09	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	6	8.56	349	0.20	0	0	0.37	0.25	0.06	0	0.04	0.10	0.02	0.14	0.07	0	0.01	0.01	1.58	0.00	1.58
	16	9.02	856	0.14	0	0	0.28	0.27	0.07	0	0.11	0.12	0.02	0.17	0.12	0	0.01	0.01	1.59	0.08	1.67
	23	8.67	664	0	0	0	0.28	0.25	0.07	0	0.12	0.13	0.03	0.21	0.12	0	0.01	0.01	1.63	0.04	1.67
	37	8.96	104	0	0	0	0.35	0.32	0.08	0	0.17	0.13	0.03	0.19	0.11	0	0.01	0.01	1.77	0.22	1.99
	49	9.34	387	0	0	0	0.34	0.32	0.08	0	0.19	0.13	0.03	0.18	0.10	0	0.01	0.01	1.54	0.23	1.78
55	0	6.47	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	8	8.48	495	0	0	0	0.91	0.53	0.16	0	0.20	0.26	0.05	0.22	0.20	0	0.03	0.01	3.48	0.01	3.49
	15	8.23	439	0	0	0	0.95	0	0.17	0	0.23	0.30	0.07	0.23	0.20	0	0.02	0.01	3.81	0.64	4.45
	29	8.14	434	0	0	0	0.91	0.56	0.16	0	0.25	0.26	0.06	0.21	0.16	0	0.01	0.01	3.63	0.13	3.76
	43	8.37	868	0	0	0	0.64	0.37	0.12	0	0.26	0.18	0.04	0.13	0.09	0	0.00	0.01	2.91	0.11	3.02
70	0	6.83	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	12	8.46	260	0	0	0	0.55	0.47	0.07	0	0.17	0.11	0.02	0.15	0.11	0	0.01	0.01	1.82	0.08	1.90
	16	8.09	446	0	0	0	0.55	0.46	0.07	0	0.16	0.11	0.02	0.14	0.10	0	0.01	0.01	1.92	0.06	1.98
	28	8.33	478	0	0	0	0.33	0.23	0.10	0	0.13	0.11	0.02	0.14	0.08	0	0.00	0.01	1.92	0.07	2.00
	40	8.93	400	0	0	0	0.36	0.25	0.07	0	0.13	0.11	0.03	0.15	0.08	0	0.00	0.04	2.04	0.08	2.11

Table S2.5: *Data of water analysis for experiments with Peerless cast iron at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C.*

	Run-time [d]	pH	H2 [µM]	Methan [µM]	Ethan [µM]	Propan [µM]	Acetate [mM]	Formate [mM]	Cl^- [mM]	Nitrate [mM]	Sulfate [mM]	Na^+ [mM]	K^+ [mM]	Ca^{2+} [mM]	Mg^{2+} [mM]	$Fe_{diss.}$ [mM]	$Mn_{diss.}$ [mM]	$Si_{diss.}$ [mM]	TOC [mM]	IC [mM]	TC [mM]
25	0	6.65	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	8	9.92	219	2.79	1.18	0.18	0.16	0.12	0.59	0.00	0.08	0.94	0.11	0.29	0.00	0.00	0.00	0.03	1.07	0.01	1.08
	17	10.10	417	0.00	1.58	0.00	0.24	0.21	0.65	0	0.12	1.00	0.12	0.37	0.00	0	0.00	0.05	1.15	0.64	1.79
	23	10.20	439	3.19	2.31	0.00	0.23	0.19	0.65	0	0.13	1.01	0.12	0.43	0.00	0	0.00	0.06	1.14	0.68	1.82
	37	10.16	1412	5.03	3	1	0.19	0.13	0.63	0	0.15	0.95	0.12	0.48	0.00	0	0.00	0.04	1.00	0.75	1.74
	43	10.12	470	2.34	1.88	0	0.18	0.13	0.61	0	0.15	0.94	0.12	0.479	0.00	0	0	0.04	1.08	0.78	1.86
40	0	6.65	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	8	9.81	481	1.64	1	0	0.60	0.17	1.11	0	0.15	1.49	0.22	0.60	0.02	0	0.00	0.05	1.92	0.01	1.93
	17	9.84	416	0.00	0	0	0.41	0.37	1.07	0	0.39	1.51	0.21	0.76	0.00	0	0.00	0.07	2.11	0.92	3.03
	23	10.50	501	0	0	0	0.43	0.37	1.07	0	0.43	1.67	0.23	0.84	0.00	0	0.00	0.07	2.09	1.04	3.13
	37	10.44	546	0	0	0	0.49	0.33	1.13	0	0.39	1.66	0.25	0.81	0.00	0	0.00	0.08	2.34	1.18	3.51
55	0	6.47	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	8	9.83	692	0	0	0	0.31	0.20	0.73	0	0.60	1.11	0.18	0.89	0.00	0	0.00	0.07	1.71	0.06	1.78
	15	8.94	652	0	0	0	0.25	0	0.63	0	0.62	1.10	0.17	0.85	0.00	0	0.00	0.08	1.54	0.04	1.58
	47	9.50	547	0	0	0	0.28	0.12	0.59	0	0.55	1.52	0.22	0.67	0.00	0	0.00	0.22	1.68	0.19	1.88
70	0	6.83	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	12	8.51	687	0	0	0	0.00	0.00	0.02	0	0.00	1.13	0.17	0.66	0.00	0	0.00	0.07	1.28	0.10	1.38
	16	8.54	956	0	0	0	0.28	0.27	0.49	0	0.58	1.13	0.16	0.63	0.00	0	0.00	0.06	1.41	0.11	1.52
	28	8.85	148	0	0	0	0.00	0.09	0.44	0	0.59	1.24	0.16	0.55	0.00	0	0.00	0.07	1.00	0.16	1.16
	40	8.61	106	0	0	0	0.00	0.07	0.39	0	0.45	1.14	0.18	0.42	0.00	0	0.00	0.08	0.98	0.17	1.15

Table S2.6: *Data of water analysis for experiments with ISPAT sponge iron at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C.*

	Run-time [d]	pH	H2 [µM]	Methan [µM]	Ethan [µM]	Propan [µM]	Acetate [mM]	Formate [mM]	Cl^- [mM]	Nitrate [mM]	Sulfate [mM]	Na^+ [mM]	K^+ [mM]	Ca^{2+} [mM]	Mg^{2+} [mM]	$Fe_{diss.}$ [mM]	$Mn_{diss.}$ [mM]	$Si_{diss.}$ [mM]	TOC [mM]	IC [mM]	TC [mM]
25	0	6.78	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	5	11.33	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	29	12.24	660	N/A	N/A	N/A	0.05	0.02	0.02	0	0.00	8.78	0.00	4.97	0.00	0	0.00	0.06	0.52	0.22	0.74
	34	12.88	N/A	N/A	N/A	N/A	0.06	0.02	0.02	0	0.00	9.48	0.00	4.72	0.00	0	0.00	0.07	0.52	0.22	0.74
	43	11.89	N/A	0.19	0	0	0.05	0.02	0.02	0	0.00	10.2	3.94	3.82	0.00	0	0.00	0.09	0.67	1.58	2.25
40	0	6.09	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	6	12.05	673	0.28	0	0	0.00	0.02	0.00	0	0.00	8.61	3.50	3.94	0.00	0	0.00	0.06	0.35	0.28	0.63
	16	12.20	823	0.00	0	0	0.05	0.02	0.01	0	0.00	12.43	4.50	2.10	0.00	0	0.00	0.07	0.46	0.08	0.54
	23	11.76	708	0	0	0	0.05	0.02	0.01	0	0.00	14.04	4.86	1.52	0.00	0	0.00	0.09	0.56	0.12	0.68
	37	12.16	715	0	0	0	0.05	0.03	0.01	0	0.00	17.17	5.55	0.77	0.00	0	0.00	0.15	0.64	0.67	1.31
	49	12.82	750	0	0	0	0.05	0.03	0.01	0	0.00	18.61	5.93	0.57	0.00	0	0.00	0.17	0.70	0.86	1.56
55	0	6.47	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	8	11.33	701	0	0	0	0.02	0.01	0.00	0	0.00	3.96	1.64	3.37	0.00	0	0.00	0.06	0.49	1.05	1.54
	15	10.91	553	0	0	0	0.02	0	0.01	0	0.00	4.61	1.75	2.62	0.00	0	0.00	0.09	0.46	0.02	0.48
	29	10.98	941	0	0	0	0.02	0.01	0.01	0	0.00	5.57	1.97	1.73	0.00	0	0.00	0.19	0.76	0.02	0.77
	43	11.09	966	0	0	0	0.03	0.00	0.02	0	0.00	6.09	1.99	1.34	0.00	0	0.00	0.23	0.77	0.10	0.88
70	0	6.83	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	12	10.49	545	0	0	0	0.94	0.25	0.51	0	0.55	3.94	1.13	1.34	0.00	0	0.00	0.34	0.36	0.04	0.39
	16	10.51	508	0	0	0	0.00	0.00	0.02	0	0.00	4.15	1.08	1.06	0.00	0	0.00	0.40	0.48	0.03	0.50
	28	10.64	526	0	0	0	0.00	0.00	0.03	0	0.00	5.22	1.16	0.73	0.00	0	0.00	0.71	0.60	0.03	0.63
	40	10.43	965	0	0	0	0.00	0.00	0.04	0	0.00	6.22	1.29	0.74	0.00	0	0.00	0.83	0.52	0.03	0.55

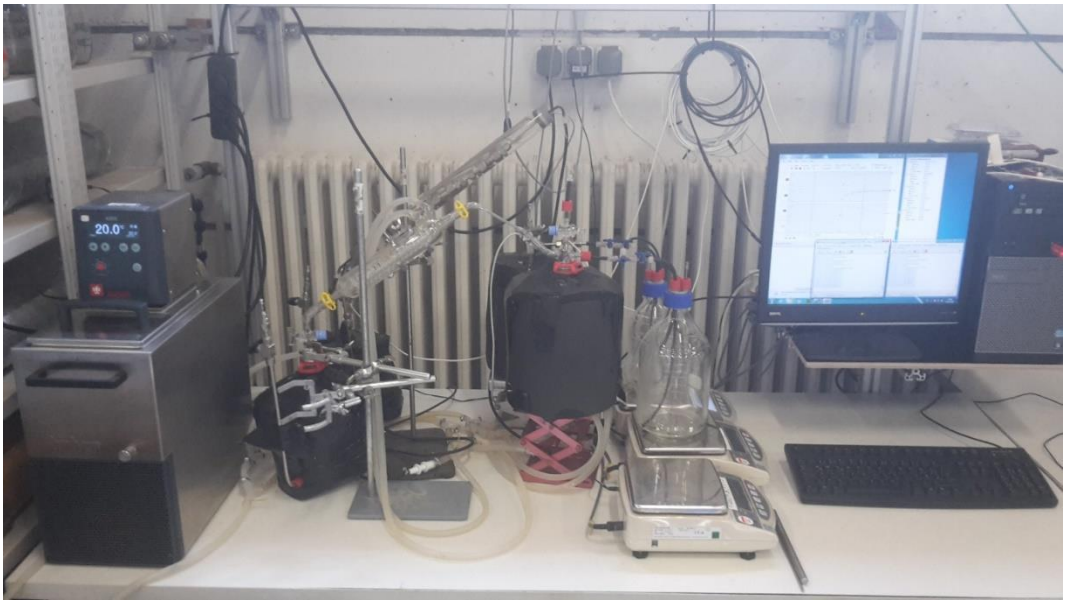

Fig. S2.5: *Photo of the corrosion test setup, with the glass version in the foreground and the stainless-steel setup in the background. The Huber Kiss K6 fluid recirculation temperature control unit (left) was used to control the temperature of the condenser and the gas trap. Another fluid recirculation temperature control unit to control the temperature of the reaction vessels, was located under the table.*

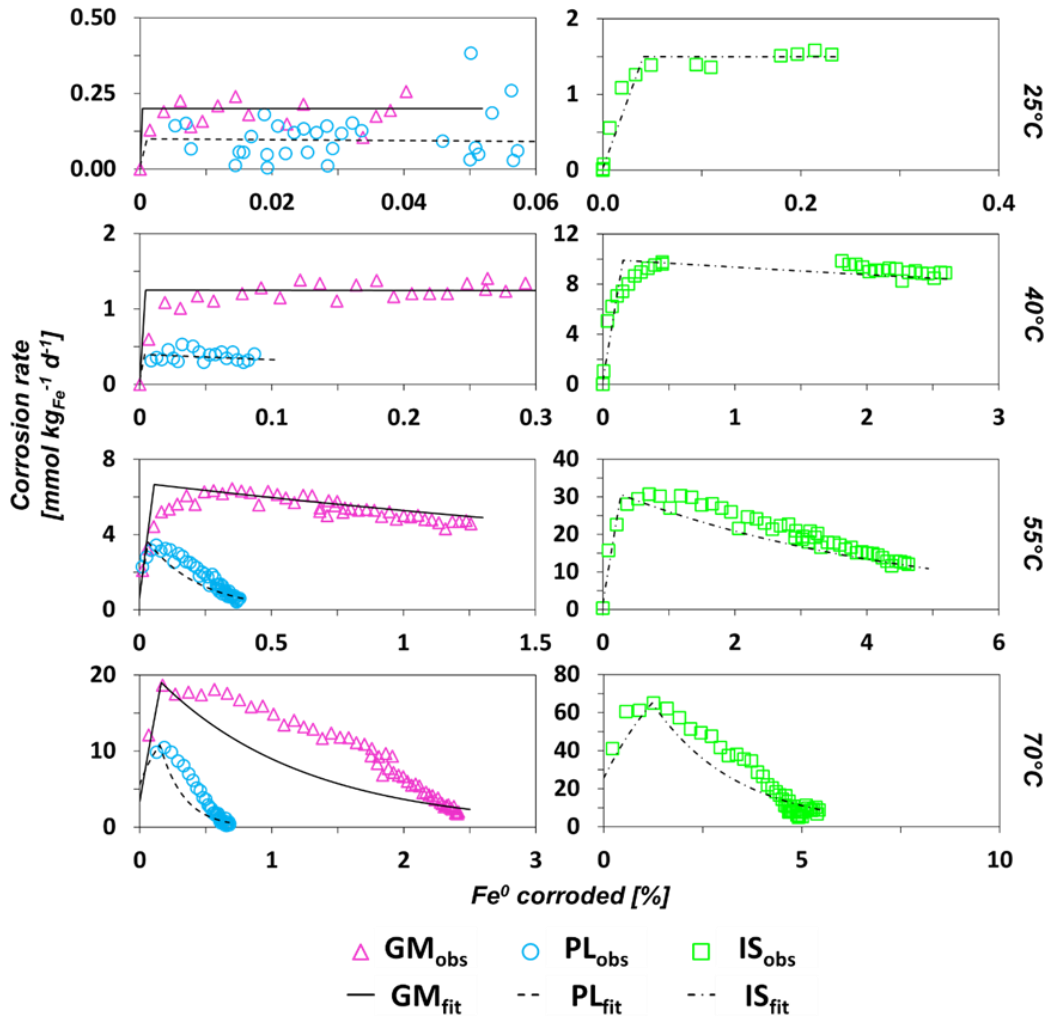

Fig. S2.6: *Experimental observed and fitted corrosion rates* $[mmol\ kg_{Fe}^{-1} d^{-1}]$ *versus percentage of corroded Fe^0 for Gotthart-Maier cast iron (GM), Peerless cast iron (PL) and ISPAT iron sponge (IS) at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C.*

Preparation for scanning electron microscope (SEM) imaging

SEM images were taken from raw zero valent iron (ZVI) particles and from the particles used in the 25 °C and 70 °C experiments (Fig. S2.7). After the experiments were completed, the reaction cells were placed inside a glove box and opened under an Argon atmosphere. Samples were placed inside sealed vials, flash-frozen at -70 °C and freeze-dried. The vials were then sealed and stored under an Argon atmosphere again, until SEM imaging was conducted.

SEM images, taken from the surface of ZVI particles in raw condition, and particles used in the 25 °C and 70 °C experiments show the buildup of a surface covering layer at 70 °C, especially visible on Gotthart-Maier and Peerless iron (Fig. S2.7). On ISPAT iron at 70 °C, crystalline structures in the scale of 10 µm are visible (Fig. S2.7). The decrease of corrosion rates was caused by a passivation of the ZVIs reactive surface by those coatings.

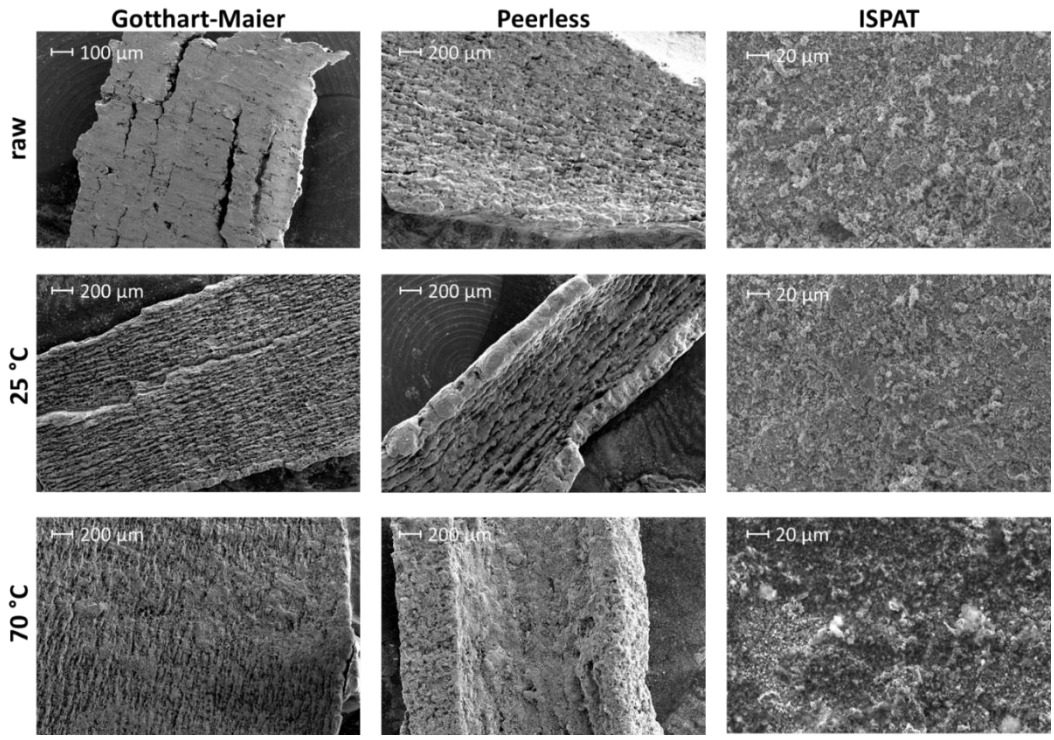

Fig. S2.7: *Scanning electron microscope (SEM) images taken from the iron surfaces of Gotthart-Maier, Peerless, and ISPAT iron in raw condition and from samples taken at the end (~50d) of the 25 °C and 70 °C experiments.*

3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen

Dieses Kapitel basiert in Teilen auf der Ergebnisdarstellung im Endbericht des Projektes ANGUS II (Förderkennzeichen 03ET6122A).

3.1 Einleitung

Thermische (Untergrund)Parameter spielen für die Bemessung sämtlicher Szenarien zum Entzug oder zur Einspeisung von Wärme in den geologischen Untergrund, wie in der Geothermie, bei der Untergrundwärmespeicherung, aber auch bei thermischen Sanierungsverfahren eine entscheidende Rolle. Insbesondere die effektive Wärmeleitfähigkeit ist dabei ein wesentlicher Parameter. In wassergesättigten porösen Medien, wie Porenaquiferen oder einer Fe^0-PRB zur Grundwassersanierung setzt sich die effektive Wärmeleitfähigkeit aus einem konduktiven Anteil, der durch die Wärmeleitfähigkeit des porösen Mediums bestimmt wird und einem konvektiven Anteil, der durch eine eventuell vorhandene Grundwasserströmung gegeben ist, zusammen (Molina-Giraldo et al., 2011). Die Wärmeleitfähigkeit des porösen Mediums ist dabei maßgeblich von der Gefügestruktur (Kornform, Korn-zu-Korn Kontakte), der Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes, der Porosität und der Wassersättigung abhängig (Brigaud und Vasseur, 1989; Woodside und Messmer, 1961; Zehner und Schlünder, 1970). Bei teilgesättigten porösen Medien kann zudem der latente Wärmetransport in den Poren einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit haben (Philip and de Vries, 1957). Dieser Prozess tritt jedoch tendenziell erst bei höheren Temperaturen (>50 °C) auf (Smits et al., 2013).

Hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen nahmen Fatemi et al. (2008) zur Berechnung des Wärmetransportes innerhalb einer erwärmten Fe^0-PRB an, dass diese vergleichbar mit der von Sedimenten ist, ohne dies jedoch genauer zu beschreiben oder zu referenzieren. Menberg et al. (2013b) liefern dabei einen guten Überblick zu unterschiedlichen experimentellen Bestimmungsmethoden und Berechnungsansätzen der Wärmeleitfähigkeit poröser Medien. Experimentell bestehen mit unterschiedlichen stationären und instationären Verfahren verschiedene Möglichkeiten die Wärmeleitfähigkeit von porösen Medien im Labor zu bestimmen. Nachdem stationäre Verfahren, wie die Divided Bar Methode relativ (zeit)aufwändig sind, da ein thermisches Gleichgewicht erreicht werden muss (Sass et al., 1984), haben sich instationäre Verfahren, mit flexibleren Einsatzmöglichkeiten und geringeren Messzeiten im Bereich weniger Minuten weitgehend durchgesetzt. Bei diesen instationären Verfahren wird eine Messsonde, bestehend aus einem Heizdraht und einem Thermometer (Herzen and Maxwell, 1959; Nakshabandi and Kohnke, 1965; Woodside and Messmer, 1961) entweder in das entsprechende Medium eingeführt oder auf eine entsprechend präparierte Probenoberfläche aufgelegt (Davis et al., 2007; Menberg et al., 2013b; Pribnow und Sass, 1995; Sass et al., 1984). Die Auswertung der instationären Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt dabei auf Basis der Kelvinschen Linienquellentheorie (Carslaw und Jaeger, 2008; Guernsey et al., 1949; Ingersoll et al., 1948). Auf Basis mathematisch-statistischer Ansätze ist zudem die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit poröser Medien beispielsweise mittels einer arithmetischen, harmonischen oder geometrischen Mittelwertbildung über die Wärmeleitfähigkeiten der Einzelkomponenten des porösen Mediums möglich (Woodside und Messmer, 1961). de Vries (1963) verfolgen weiterführend einen Ansatz basierend auf dem Maxwellschen Modell zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit, unter Annahme einer zufälligen Verteilung fester Sphären in einer homogenen Matrix. Im Abgleich mit gemessenen Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Sedimente lieferte dabei die rechnerische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels des geometrischen Mittelwertes in der Regel die beste Übereinstimmung (Brigaud and Vasseur, 1989; Markle et al., 2006; Menberg et al., 2013b; Troschke and Burkhardt, 1998; Woodside and Messmer, 1961). Jedoch zeigten sich für

verschiedene Sedimenttypen unterschiedliche Tendenzen hinsichtlich der Bestimmbarkeit mit unterschiedlichen Berechnungsansätzen (Menberg et al., 2013b). Zudem liegt die Wärmeleitfähigkeit typischer Minerale in Sedimenten mit ~3 bis 6 W m^{-1} K^{-1} (Verein Deutscher Ingenieure e.V., 2010) deutlich unter der Wärmeleitfähigkeit von Eisen bzw. Graugusseisen (25 bis 60 W m^{-1} K^{-1} (Wang und Li, 2020)) wie es oftmals in Fe^0-PRBs zum Einsatz kommt. Daher ist neben der grundlegenden Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit poröser Fe^0-Medien die Überprüfung verschiedener Berechnungsmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen notwendig, um beurteilen zu können, inwiefern die gängigen Berechnungsansätze für Sedimente auch auf Fe^0-Schüttungen übertragbar sind und welcher Ansatz am besten geeignet ist.

Zudem kommt es im Zuge der anaeroben Eisenkorrosion in Fe^0-PRBs zu einem Anstieg des pH-Wertes (Reardon, 2005, 1995), der wiederum die Fällung von insbesondere karbonatischen Mineralen bewirkt (Jeen et al., 2006; Kohn et al., 2005; Wilkin et al., 2003). Aufgrund dieser Mineralpräzipitation wurden in Fe^0-Systemen Porositätsverluste von bis zu ~40 % beobachtet (Jeen et al., 2006; Parbs et al., 2007a; Parbs et al., 2007b). Die Verringerung des wassergefüllten Porenraumes und eine anzunehmende Veränderung bzw. Verbesserung der Korn-zu-Korn Kontakte hat dabei Langzeitauswirkungen zufolge, die auch eine Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit in Fe^0-Schüttungen erwarten lassen.

Das Ziel der in diesem Kapitel dargestellten Arbeiten war es daher, grundlegend die Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen aus verschiedenen gängigen Eisengranulaten (Gotthart-Maier (GM) und Peerless (PL) Graugusseisen sowie ISPAT Schwammeisen (IS)) und Eisen-Kies-Mischschüttungen bei unterschiedlicher Wassersättigung zu bestimmen und die verschiedenen Berechnungsansätze hinsichtlich ihrer Eignung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit zu überprüfen. Zudem bestand das Ziel darin, die Langzeitentwicklung der Wärmeleitfähigkeit exemplarisch an einem Eisengranulat (GM) unter durchströmten Bedingungen mit Grundwassersurrogat zu evaluieren.

3.2 Methodik

3.2.1 Experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen

<u>Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Eisen- und Eisen-Kies-Schüttungen in Abhängigkeit der Wassersättigung</u>

Das Probenmaterial, bestehend aus den drei Eisensorten (GM, PL, IS), Kies (Schlingmeier Quarzkies, 2 bis 3.5 mm) sowie Eisen-Kies-Mischproben (50 $_{Gew.}$%) mit GM und IS wurde zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in zylindrische Messzellen (5 cm Innendurchmesser, 15 cm lang) gefüllt und nach Einführen der TR1 Nadelsonde mittels eines KD2 Pro Thermal Properties Analyzer (Decagon Devices Inc., Pullman, USA) bei Raumtemperatur (20 °C) gemessen (Abb. 3.1).

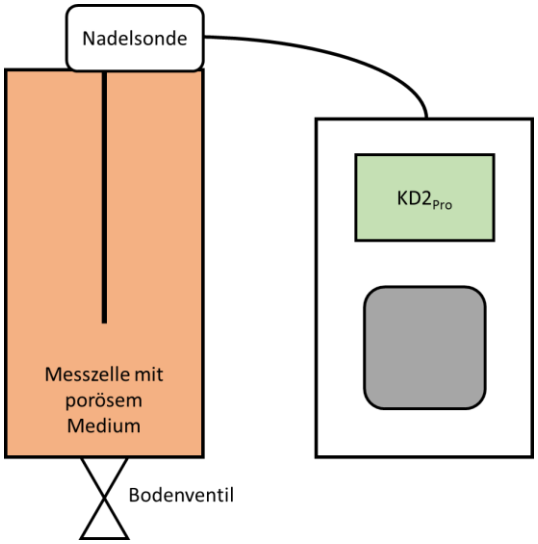

Abb. 3.1: *Skizze des Messaufbaus zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen . Der Grad der Wassersättigung der mit granularem Fe^0 befüllten Messzelle war über das Bodenventil einstellbar. Die TR1-Nadelsonde wurde mittig in den Zylinder eingebracht, die Messung bzw. Auswertung und Wertangabe der Wärmeleitfähigkeit mittels des KD2 Pro Thermal Properties Analyzer (Decagon Devices Inc., Pullman, USA) erfolgt auf Basis der Linienquellentheorie (Carslaw and Jaeger, 2008; Guernsey et al., 1949; Ingersoll et al., 1948).*

Das Messverfahren basiert auf der Linienquellentheorie (Carslaw und Jaeger, 2008; Guernsey et al., 1949; Ingersoll et al., 1948), wobei die Auswertung der Messung durch die Software des Geräteherstellers unmittelbar im Messgerät erfolgt, sodass der entsprechende Wert der Wärmeleitfähigkeit nach der Messung direkt abgelesen werden kann. Mittels eines Bodenventils an der Messzelle konnte der Grad der Wassersättigung der jeweiligen Probe justiert werden. Die Wärmeleitfähigkeit der Proben wurde trocken, vollgesättigt und drainiert gemessen. Es erfolgte jeweils eine Dreifachmessung in einem jeweiligen zeitlichen Abstand der Einzelmessungen von 30 Minuten. Insbesondere die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten der teilgesättigten porösen Medien stellen mutmaßlich keine rein konduktive Wärmeleitfähigkeit dar, sondern entsprechen einer effektiven Wärmeleitfähigkeit, da zusätzlich ein latenter Wärmetransport möglich ist (Philip and de Vries, 1957). Da der latente Wärmetransport jedoch tendenziell erst bei Temperaturen über ca. 50 °C eine Rolle spielt (Smits et al., 2013) wurde dieser bei den hier durchgeführten Versuchen vernachlässigt.

<u>Bestimmung der Langzeitentwicklung der Wärmeleitfähigkeit</u>

Die Evaluation der Langzeitentwicklung der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen erfolgte anhand von GM in einem Säulenversuch (5 cm Innendurchmesser, 15 cm lang, Porosität = 0.52, v_a = 2 m d^{-1}) mit Leitungswasser über einen Zeitraum von 13 Monaten bei Raumtemperatur (20 °C) (Abb. 3.2). Die Durchströmung der Säule wurde mit einer Peristaltikpumpe (Ismatec Reglo) bewerkstelligt, wobei eine hohe Strömungsgeschwindigkeit von 2 m d^{-1} gewählt wurde, um eine ausreichend hohe Fracht an gelösten anorganischen Wasserinhaltsstoffen für die Mineralfällung zu gewährleisten. Die Fracht an gelöstem anorganischem Kohlenstoff (TIC) betrug dabei etwa 11 mmol d^{-1}.

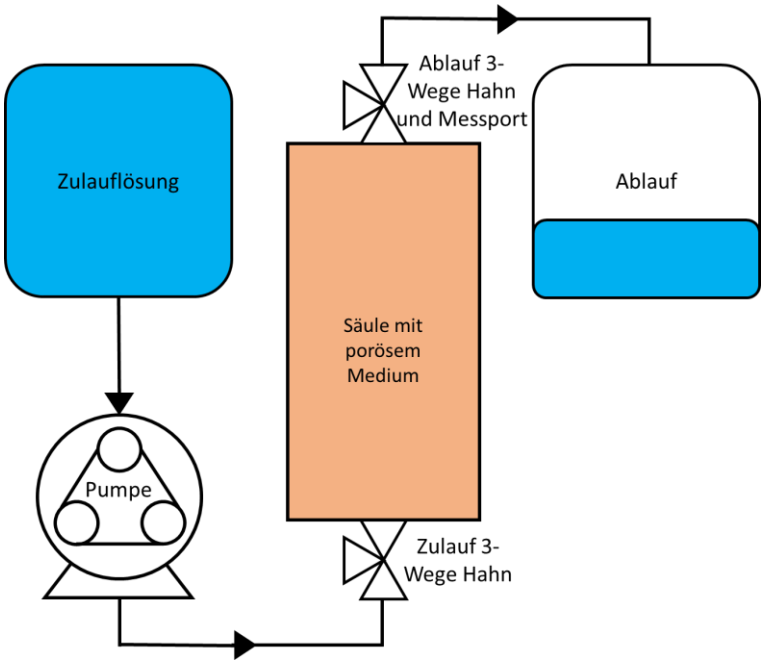

Abb. 3.2: *Säulenversuch [L=15 cm, ID=5 cm] zur Untersuchung der Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung aus Gotthart-Maier Grauguss Eisen. Das Grundwassersurrogat wurde aus dem Vorratsbehälter mittels einer Peristaltikpumpe bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 m* d^{-1} *durch die Säule gepumpt. Die Beprobung der Lösung war mittels der 3-Wege Hähne an Zu- und Ablauf möglich. Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit konnte die TR1-Nadelsonde eines Decagon KD2 Pro über den Ablaufport in die Säule eingeführt werden.*

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit fand im Abstand von 6 Wochen jeweils als Dreifachmessung statt, wobei ebenfalls die TR1 Nadelsonde des Decagon KD2pro zum Einsatz kam. Die Nadelsonde konnte dabei über den Ablauf-Port mittig in die Säule eingeführt werden, wobei die Durchströmung der Säule für den Zeitraum der Messung (~45 min) pausiert wurde. Zur Bestimmung der ausgefällten Mineralmenge wurden zudem ebenfalls in einem sechswöchigen Intervall Proben am Säulenzulauf und Ablauf genommen und gelöste Kationen (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Fe_{diss.}$, $Mn_{diss.}$, $Si_{diss.}$) mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ISP-AES; Typ VISTA AX der Firma VARIAN), Anionen (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) mittels Ionenchromatographie (Typ 881 Compact IC Pro der Firma Metrohm) sowie TIC mittels eines TIC/TOC Analyzers (Typ Multi N/C 2100 S der Firma Analytik Jena) bestimmt. Ein etwaiger Sauerstoffzutritt über die Zulauflösung sowie im Laufe der Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde vernachlässigt. Die Sauerstoffkonzentrationen am Säulenablauf lagen stets unter 1 mg L^{-1}. Tabelle 3.1 zeigt die durchschnittliche Konzentration der Wasserinhaltsstoffe in der Zulauflösung.

Tabelle 3.1: *Durchschnittliche Konzentration der Wasserinhaltsstoffe in der Zulauflösung über die Versuchslaufzeit des Säulenversuches zur Ermittlung der Langzeitentwicklung der Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen.*

Inhaltsstoff	**Konzentration [mg L^{-1}] (außer pH-Wert)**
pH	7.5±0.2
Na^+	15±0.2
K^+	3±0.03
Ca^{2+}	129±1.1
Mg^{2+}	9±0.2
$Fe_{diss.}$	<0.015
$Mn_{diss.}$	<0.007
$Si_{diss.}$	12±0.3
Cl^-	32±0.6
SO_4^{2-}	53±1.1
NO_3^-	0.7±0.3
TIC	68±1.9

3.2.2 Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von wassergesättigten Fe^0-Schüttungen

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit heterogener gesättigter poröser Medien (λ_m) mittels mathematisch-statistischer Ansätze verläuft analog zur Berechnung der hydraulischen Leitfähigkeit unter der Annahme einer bestimmten Anordnung der festen und fluiden Phase(n) des porösen Mediums (Woodside und Messmer, 1961). Gedanklich entspricht das arithmetische Mittel dabei theoretisch einem Wärmefluss parallel zu einer „Schichtung“ des porösen Mediums (Gleichung 3.1).

$$\lambda_m = n\lambda_w + (1-n)\lambda_s \qquad \text{(Gl. 3.1)}$$

Mit: *n: Porosität*

λ_w: Wärmeleitfähigkeit des Porenfluides

λ_s: Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs

Der gedachte Wärmefluss senkrecht zur „Schichtung“ der in Reihe angeordneten festen und fluiden Phase kann über den harmonischen Mittelwert ausgedrückt werden (Gleichung 3.2):

$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{n}{\lambda_w} + \frac{1-n}{\lambda_s} \qquad \text{(Gl. 3.2)}$$

Das arithmetische und harmonische Mittel kann dabei als maximale, respektive minimale Abschätzung angesehen werden.

Die Wärmeleitfähigkeit unter der Annahme zufällig verteilter Komponenten des porösen Mediums kann mittels des geometrischen Mittelwertes bestimmt werden (Gleichung 3.3):

$$\lambda_m = \lambda_w^n \cdot \lambda_s^{1-n} \qquad \text{(Gl. 3.3)}$$

Analog zum Maxwellschen Modell für die Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit kann die Wärmeleitfähigkeit unter der Annahme einer zufälligen Verteilung fester Sphären in einem kontinuierlichen Fluid nach (de Vries, 1963, 1952) berechnet werden (Gleichung 3.4).

$$\lambda_m = \frac{n\lambda_w + (1-n)F_1\lambda_s}{n + (1-n)F_1} \qquad \text{(Gl. 3.4)}$$

Hierbei beschreibt F1 das Verhältnis der durchschnittlichen Temperaturgradienten der beiden Phasen (Gleichung 3.5):

$$F_1 = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\left(1 + \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_w} - 1\right) g_i\right)^{-1} \qquad \text{(Gl. 3.5)}$$

Wobei weiter gilt (Gleichung 3.6):

$$\sum_{i=1}^{3} g_i = 1 \qquad \text{(Gl. 3.6)}$$

g_1, g_2 und g_3 sind geometrische Parameter, die die Kornform definieren. Für sphärische Partikel (g_1=g_2=g_3) wird Gleichung 3.4 zur ursprünglichen Maxwell-Gleichung reduziert (Woodside und Messmer, 1961). de Vries (1963) definierte dabei g_1=g_2=1/8 und g_3=3/4.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Wärmeleitfähigkeit granularer Fe^0-Schüttungen

Die Wärmeleitfähigkeit aller gemessenen Eisen-, Eisen-Kies- und Kies-Schüttungen lag im trockenen Zustand bei einem ähnlichen Wert von durchschnittlich 0.22±0.07 W m^{-1} K^{-1}. Im jeweiligen drainierten Zustand konnte für GM, PL und Kies sowie Mischschüttungen aus GM und IS mit Kies, mit einer mittleren Porosität von 0.46±0.06, ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit auf bis zu 2.6±0,07 W m^{-1} K^{-1} beobachtet werden. Für reines IS, mit einer Porosität von 0,64, wurde dagegen, mit 0.7±0.1 W m^{-1} K^{-1}, im drainierten Zustand eine deutlich niedrigere Wärmeleitfähigkeit ermittelt (Abb. 3.3).

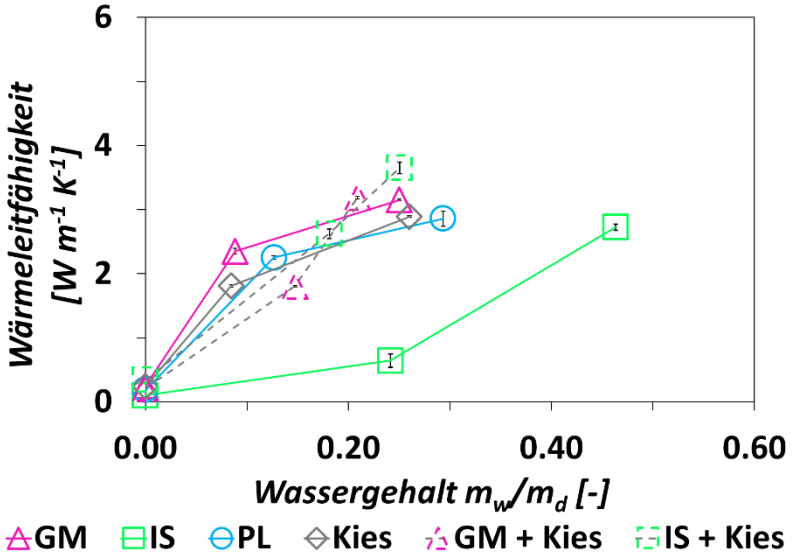

Abb. 3.3: *Wärmeleitfähigkeit von Gotthart-Maier (GM) und Peerless (PL) Roheisengranulat, ISPAT Schwammeisen (IS) sowie Kies und Eisen-Kies Mischungen (50 $_{Gew.}$ %) mit GM und IS. Die in den Versuchen ermittelte Porosität der jeweiligen Schüttung lagen bei: GM=0.52, IS=0.64, PL=0.53, Kies=0.38, GM+Kies=0.38, IS+Kies=0.45.*

Im voll gesättigten Zustand lag die Wärmeleitfähigkeit aller Schüttungen in einem Wertebereich zwischen 2.7 und 3.7 W m^{-1} K^{-1}, ohne klaren Zusammenhang mit der Porosität oder den Korneigenschaften. Unabhängig vom Sättigungszustand wiesen zudem Kiesschüttungen eine durchweg vergleichbare Wärmeleitfähigkeit zu Fe^0- oder Fe^0-Kies Mischschüttungen auf.

Zur Ermittlung der am besten geeigneten Berechnungsmethode der Wärmeleitfähigkeit wassergesättigter Fe^0-Schüttungen wurde für die untersuchten Eisengranulate eine Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes von 42.5 ± 17.5 W m^{-1} K^{-1} aus der Literatur angenommen (Wang und Li, 2020). Die Bestimmung der theoretischen Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit

poröser Medien in Abhängigkeit der Feststoffwärmeleitfähigkeit anhand der unterschiedlichen Berechnungsansätze (Gleichung 3.1 bis 3.4) erfolgte unter der Annahme der mittleren Porosität der untersuchten Eisengranulate von 0.56±0.05. Abb. 3.4 zeigt dabei die Darstellung der gemessenen bzw. berechneten Wärmeleitfähigkeit des porösen Mediums gegenüber der Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes, beides normiert auf die Wärmeleitfähigkeit von Wasser (0.58 W m^{-1} K^{-1}).

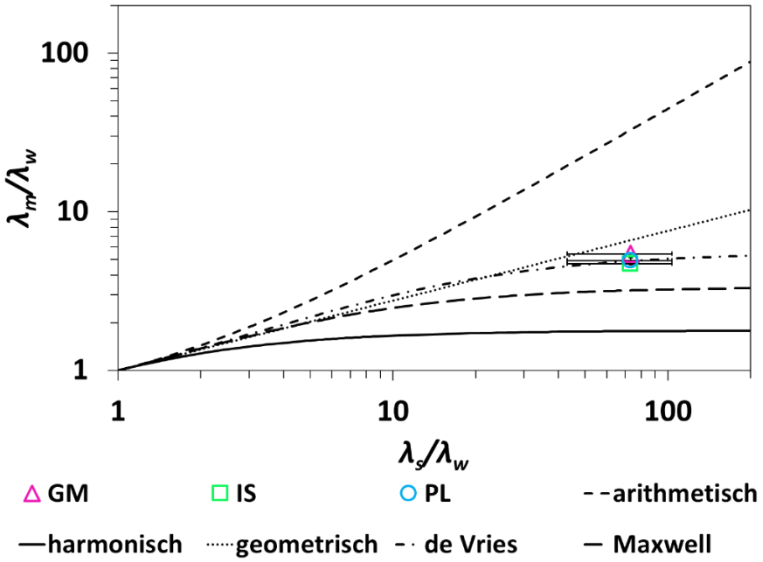

Abb. 3.4: *Gemessene (Gotthart-Maier (GM) und Peerless (PL) Graugusseisen sowie ISPAT Schwammeisen (IS)) und berechnete (arithmetisches, harmonisches, und geometrisches Mittel sowie der Berechnungsansatz nach de Vries (1963) für ellipsoide (de Vries) und sphärische (Maxwell) Partikel) Wärmeleitfähigkeit wassergesättigter poröse Medien (λ_m), aufgetragen gegen die Feststoffwärmeleitfähigkeit (λ_s), beides normiert auf die Wärmeleitfähigkeit von Wasser [0.58 W m^{-1} K^{-1}]. Für die berechneten Verläufe von λ_m wurde eine Porosität von 0.56 angenommen, was der mittleren Porosität von GM, PL und IS entspricht. Für GM, PL und IS wurde ein λ_s von 42.5 ± 17.5 W m^{-1} K^{-1} aus der Literatur angenommen (Wang und Li, 2020)*

Im Bereich der Standardabweichung der für Eisen angenommenen Feststoffwärmeleitfähigkeit (Wang and Li, 2020) liegt eine gute Übereinstimmung für die gemessenen Daten von GM, PL und IS mit der Berechnungsmethode nach de Vries (1963) vor. Während für Sedimente in der Regel die rechnerische Bestimmung durch Anwendung des geometrischen Mittels verlässliche λ_m-Werte liefert (Brigaud und Vasseur, 1989; Markle et al., 2006; Menberg et al., 2013b; Troschke und Burkhardt, 1998; Woodside und Messmer, 1961), zeigt der Messwertabgleich somit, dass λ_m für poröse Medien mit hohem λ_s, wie Fe^0-Schüttungen, mittels der Methode nach (de Vries, 1963, 1952) genauer bestimmt werden kann. Dieses Verhalten ist maßgeblich auf die Bedeutung der Porosität bzw. der Korn-zu-Korn Kontakte zurückzuführen (Woodside und Messmer, 1961; Zehner und Schlünder, 1970).

3.3.2 Langzeitentwicklung der Wärmeleitfähigkeit granularer Fe^0-Schüttungen

Im durchgeführten Langzeit-Säulenexperiment mit GM bei 20 °C kam es zu einer 12 %igen Steigerung der Wärmeleitfähigkeit im Laufe der 13-monatigen Versuchslaufzeit. Grund hierfür war die Verbesserung von Korn-zu-Korn Kontakten bei gleichzeitiger Verringerung der Porosität durch die Fällung von Mineralpräzipitaten. Hierbei zeigen die Ergebnisse, unter der Annahme einer maßgeblichen Bildung von Aragonit ($CaCO_3$) und Chukanovit ($Fe_2(OH)_2CO_3$) (Jeen et al., 2006),

eine lineare Korrelation (R^2=0.97) zwischen dem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit und dem Volumenzuwachs der Präzipitate im Porenraum (Abb. 3.5).

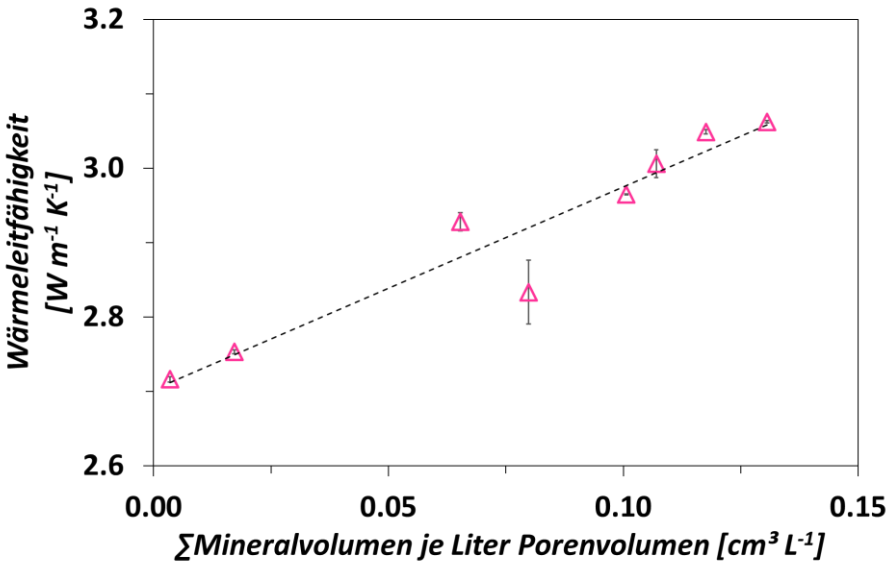

Abb. 3.5: *Wärmeleitfähigkeit [W m^{-1} K^{-1}] von GM aufgetragen gegen den Volumenzuwachs von Aragonit und Chukanovit im Porenraum [cm^3 L^{-1}] des Langzeit-Säulenexperimentes zur Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit über 13 Monate. Das Bestimmtheitsmaß der Korrelation liegt bei 0,97.*

Die Berechnung des in Summe gefällten Mineralvolumens erfolgte anhand der Festlegung von Kalzium (ΔCa) und gelöstem anorganischen Kohlenstoff (ΔTIC) zwischen Zulauf und Ablauf der Säule und der molaren Volumen der beiden Mineralphasen (Wilkin und Puls, 2003). Für die Bildung von Aragonit wurde ΔCa und für Chukanovit ΔCa-ΔTIC herangezogen. Sowohl der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit, als auch die Mineralpräzipitation nahmen über die Versuchslaufzeit ab. Da die Quantifizierung von Wasserinhaltsstoffen im für diese Studie verwendeten Versuchsaufbau lediglich am Zulauf und Ablauf der Säule erfolgte, lässt sich nicht klar bestimmen in welchem Bereich die Mineralfällung maßgeblich auftrat. Anhand der Ergebnisse der Säulenversuche zum CKW-Abbauverhalten (Kap. 4 und 5), sowie dem aus der Literatur bekannten Verhalten der Mineralpräzipitation in Fe^0-Systemen (Jeen et al., 2006; Parbs et al., 2007b; Wilkin et al., 2003) kann jedoch abgeschätzt werden, dass die Fällung zunächst am Beginn der Fließstrecke auftrat und sich sukzessive weiter entlang der Fließstrecke verlagerte. Durch eine abnehmende Mineralpräzipitation mit zunehmender Standzeit ist damit in Fe^0-PRB Systemen insbesondere in der initialen Phase mit einer Steigerung der Wärmeleitfähigkeit zu rechnen. Wie stark diese Steigerung letztlich ausfällt, hängt dabei, analog zur Mineralpräzipitation, auch vom Mineralisierungsgrad der Lösung, sowie der Fließgeschwindigkeit bzw. dem Massenfluss ab.

3.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen aus Roheisengranulaten ist aufgrund der dominanten Bedeutung der Porosität und der Korn-zu-Korn-Kontakte (de Vries 1963; Menberg et al. 2013), trotz der hohen Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Körner mit der Wärmeleitfähigkeit von Sanden und Kiesen vergleichbar. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Wärmeleitfähigkeit durch die in einer Fe^0-PRB zu erwartende Mineralfällung (Jeen et al., 2006; Parbs et al., 2007b; Wilkin et al., 2003) aufgrund der anhaltenden Zementation zunimmt. Hierbei lag über einen Zeitraum von etwa einem Jahr eine Zunahme im unteren zweistelligen Prozentbereich vor. Für die Anwendung von

Fe^0 in aktiv thermisch beeinflussten Systemen, bei denen die Wärmeausbreitung eine wichtige Rolle spielt, scheint die grobe Abschätzung anhand der Wärmeleitfähigkeit gewöhnlicher Sedimente im Aquifer für die initiale Phase zunächst valide. Über längere Standzeiten hinweg dürfte die mineralfällungsbedingte Steigerung der Wärmeleitfähigkeit jedoch zu einer stärkeren Erwärmung des umgebenden Aquifers beitragen, was ggf. zu berücksichtigen ist.

4 Temperature Effects on PCE degradation on ZVI in Column Experiments with deionized Water

Dieses Kapitel Basiert auf einer Publikation von Metzgen A. D., Dahmke A., und Ebert M. (2022) in der Fachzeitschrift *Environmental Science and Technology, 56, 14, 10084-10094. DOI: 10.1021/acs.est.2c01235.*

4.1 Abstract

The effects of rising groundwater temperatures on zerovalent iron (ZVI)-based remediation techniques will be critical in accelerating chlorinated hydrocarbon (CHC) degradation and side reactions. Therefore, tetrachloroethylene (PCE) degradation with three ZVIs widely used in permeable reactive barriers (PRBs; Gotthart–Maier cast iron [GM], Peerless cast iron [PL], and ISPAT sponge iron [IS]) was evaluated at 10–70 °C in deionized water. From 10 °C to 70 °C, PCE degradation half-lives decreased from 25 ± 2 h to 0.9 ± 0.1 h (PL), 24 ± 3 h to 0.7 ± 0.1 h (GM) and 2.5 ± 0.01 h to 0.3 ± 0.01 h (IS). TCE degradation half-lives at PL and GM decreased from 14.3 ± 3 h to 0.2 ± 0.1 h (PL) and 7.6 ± 2 h to 0.4 ± 0.1 h (GM). This acceleration of CHC degradation and the stronger shift towards reductive β-elimination reduced the concentration of potentially harmful metabolites with increasing temperatures. PCE and TCE degradation yields an activation energy of 28 kJ mol^{-1} (IS), 58 kJ mol^{-1} and 40 kJ mol^{-1} (GM), and 62 kJ mol^{-1} and 53 kJ mol^{-1} (PL). Hydrogen gas production by ZVI corrosion increased by three orders of magnitude from 10 °C to 70 °C and an increased chance of gas clogging was observed at high temperatures.

4.2 Introduction

Subsurface temperature changes are becoming increasingly important for a range of groundwater use scenarios, e.g., drinking water extraction, contaminated site remediation, geothermal use. An increase of 4–5 °C in groundwater temperatures can be expected due to climate change (Menberg et al., 2014; Taylor and Stefan, 2009) and urban infrastructure may create urban heat islands with increased groundwater temperatures of 13–18 °C, or >30 °C in some industrial areas (Menberg et al., 2013a). Underground thermal energy storage (UTES) is an important and integral part of future energy systems in urban areas; already, there are more than ~4,000 applications of aquifer thermal energy storage (ATES) and borehole thermal energy storage (BTES) worldwide (Fleuchaus et al., 2021; Fleuchaus et al., 2018; Gehlin and Andersson, 2016). UTES may cause cyclic, mostly seasonal, temperature fluctuations of 15 °C to ~80 °C in the geological subsurface, with high temperatures in particular being confined to relatively narrowly defined spaces (Bloemendal et al., 2018; Fleuchaus et al., 2020; Fleuchaus et al., 2018). Urban areas have high heat demand densities (Kallesøe and Vangkilde-Pedersen, 2019), but available near-surface underground urban space may be limited by subsurface contaminations, which usually prohibit the development of a thermal storage in an affected aquifer. To minimize conflicts of use with other groundwater use scenarios and to make the space requirements as sustainable and economical as possible in the future, particularly in densely populated areas with high heat demand densities, the following questions therefore arise: To what extent can contaminated aquifers be used as UTES for heating and cooling of aboveground infrastructure? To what extent are synergistic or antagonistic effects between UTES and subsurface remediation action possible?

The effectiveness of remediation procedures, such as monitored natural attenuation (MNA) or enhanced natural attenuation (ENA), in the context of urban heat islands have rarely been studied. However, there have already been considerations about the application of low-temperature ATES in contaminated aquifers (Ni et al., 2018; Picone et al., 2019; Slenders et al., 2010; Sommer et al.,

2013; Zuurbier et al., 2013), where bioremediation might be enhanced up to ~40 °C (Metze et al., 2021; Ni et al., 2018). Generally, elevated temperatures may increase contaminant mobility (e.g., changes in solubility (Koproch et al., 2019) or gas-phase fractionation (Schwardt et al., 2021)), which should have a positive effect on remediation processes such as soil vapor extraction while pump and treat systems could face issues of increased desorption at higher temperatures (Bell and LeBoeuf, 2013; Zhang et al., 2009). However, evaluations of zero valent iron permeable reactive barriers (ZVI-PRBs) are lacking in terms of temperature effects on the treatment performance, despite a few studies investigating the degradation of chlorinated hydrocarbons (CHCs; carbon tetrachloride [CCl_4] (Scherer et al., 1997), trichloroethylene [TCE] (O'Hannesin and Przepiora, 2004; Sivavec and Horney, 1995; Tratnyek et al., 2003), and tetrachloroethylene [PCE] (O'Hannesin and Gillham, 1998)) on granular ZVIs at temperatures between 4–45 °C.

All these studies had the secondary objective of deriving activation energies to scale rate constants from laboratory temperatures to field temperatures; however, only Su and Puls (1999) explicitly investigated the effect of temperature on TCE degradation at 10–55 °C. From these studies, the activation energy (E_a) of CHC degradation, derived from the Arrhenius relation of the rate constant to the temperature, was 15–62 kJ mol^{-1}. This wide E_a range allows different interpretations regarding the reaction mechanisms, since diffusion-limited processes usually show E_a values <20 kJ mol^{-1}, while surface-dependent dissolution reactions show activation energies of 20–80 kJ mol^{-1} (Scherer et al., 1997). However, most previous investigations took place in batch experiments, in which flow and transport processes, as well as the solid phase to fluid ratio, may turn out differently than is usually the case in more hydraulically realistic column experiments (Zhang et al., 2006). Therefore, the knowledge about the influence of temperature on degradation processes under flow-through conditions, especially in light of the interpretation of activation energies, urgently needs to be extended.

It has been hypothesized that increased temperatures could improve ZVI-PRB efficiency while reducing installation costs (Fatemi et al., 2008). However, this has not been tested because CHC degradation is complex, and a number of other processes must also be considered. In particular, the anaerobic corrosion kinetics of granular ZVIs (Jin suk O et al., 2009; Metzgen et al., 2021; Reardon, 2005, 1995), the associated H_2 gas phase formation (Ruhl et al., 2012; Ruhl and Jekel, 2014; Zhang and Gillham, 2005), the formation of surface-passivating precipitates (Bae et al., 2018; Jin suk O et al., 2009; Kohn et al., 2005; Parbs et al., 2007b), and the competition of different oxidants (Dolinová et al., 2017; Gu et al., 2002; Niño de Guzmán et al., 2018; Van Nooten et al., 2008; Wilkin et al., 2003) should be mentioned. Open batch experiments on the anaerobic corrosion behavior, measuring hydrogen evolution of iron grades typical used in ZVI-PRBs (i.e., Gotthart–Maier cast iron [GM], Peerless cast iron [PL], and ISPAT sponge iron [IS, ReSponge®]) at 25–70 °C showed an initial increase in corrosion rates with rising temperature, and a subsequent passivation of the iron surface at elevated temperatures (Metzgen et al., 2021). Therefore, H_2 gas production (Metzgen et al., 2021) is crucial in terms of gas clogging (Ruhl and Jekel, 2014), while the formation of corrosion products in the corrosion process might interfere with CHC degradation (Jin suk O et al., 2009; Parbs et al., 2007b). Although an increase in CHC degradation at higher temperatures can be assumed based on previous studies, no sufficiently quantitative estimate can be made, especially at high temperatures reachable in UTES scenarios (~70–80 °C). Furthermore, there are no studies on the temperature dependence of the formation and fractionation of CHC degradation (e.g., metabolites and end products) by granular ZVI, while different volatile organic hydrocarbons (VOC) show variations, e.g., in terms of solubility (Koproch et al., 2019) and fractionation into the gas phase (Schwardt et al., 2021).

Considering the various possible side reactions with groundwater constituents in ZVI PRBs, different temperature effects can be expected depending on the solution composition. As a possible result of bicarbonate concentrations, increased anaerobic iron corrosion occurs (Ruhl et al., 2012); at the same time, a stronger passivation of the iron surface and permeability losses by corresponding precipitates might be expected (Parbs et al., 2007b; Ruhl et al., 2011). An iron passivation-related influence on CHC degradation is also known for other processes, such as the reduction of nitrate (Luo et al., 2010). If microbially catalyzed reactions are also considered, further influences on CHC degradation result, for example, from the reduction of sulfate and subsequent precipitation of iron(II) sulfides (Gu et al., 2002; Wilkin et al., 2003). All these processes influence CHC degradation on granular ZVI individually, depending on the respective environmental conditions and concentrations of the groundwater constituents. Therefore, the independent effect of increased groundwater temperatures on ZVI-PRBs in the wake of climate change, urban heat islands or UTES, as well as the general potential of increased temperature to improve the treatment efficiency of ZVI-PRBs must be carried out in an initial investigation using an unsophisticated experimental setup to determine the effects of temperature on the degradation process with as little interference as possible.

Therefore, this study evaluates the effect of elevated temperatures (10–70 °C) on the degradation behavior of PCE, one of the most common groundwater contaminants (Grandel and Dahmke, 2008), as the initial substance at different ZVIs typically used in PRBs and also in several laboratory studies, in flow-through column experiments with low ionized solutions. The focus on reaction kinetics includes quantification of the effect of temperature on the fractionation of CHC degradation metabolites using a multicomponent model degradation scheme based on the reaction pathways outlined in Arnold and Roberts (Arnold and Roberts, 2000). Furthermore, the investigation of the influence of anaerobic corrosion and subsequent gas production on CHC degradation kinetics at elevated temperatures completes this experimental study.

4.3 Materials and Methods

4.3.1 Solids and Solution

Three commercial ZVIs were used: GM (Gotthart-Maier AG, Rheinfelden, Germany; grain size 1-3 mm, porosity 0.54, surface area 0.5 m^2 g^{-1} (Jin suk O et al., 2009)), PL (Peerless Metals and Abrasives, Detroit, USA; grain size 0.3–2.4 mm, porosity 0.52, surface area 0.65 m^2 g^{-1} (Jin suk O et al., 2009)), and IS (ISPAT GmbH, Hamburg, Germany; grain size 6–16 mm, porosity 0.64, surface area 1 m^2 g^{-1} (Friedrich et al., 2010)). These different iron grades were selected because these ZVIs are commonly used in Europe and the US as part of remediation projects, and they represent a broad variety in terms of their hydraulic and reactive properties (Ebert, 2004; Friedrich et al., 2010).

Feed solution was prepared using deionized water and high purity PCE (Merck), which was added to a concentration of 10 mg L^{-1}.

4.3.2 Column Setup and Operation

The experimental setup consisted of three high-density (HD) polyethylene columns (10 cm internal diameter [id], 55 cm long), each with nine sampling ports located 7, 10, 13, 16, 20, 25, 30, 35, 45 cm from the influent end. To ensure a one-dimensional flow in front of the iron treatment zone, a layer of quartz sand (5 cm) was placed at the inlet of each column. To avoid VOC loss from volatilization, the feed solution was stored in collapsible Tedlar bags (20 L, Tesseraux Spezialverpackungen GmbH). The deionized water used to prepare the feed solution was not degassed; therefore, it might contain oxygen. However, no dissolved oxygen within the first 2 cm

of the flow path was determined during any experiments. All columns received the same feed solution, which was pumped through the columns at the same flow rate (1 ml min^{-1}) by a peristaltic pump (Ismatec Reglo). The flow velocity (v_a) in the columns was 0.33±0.01 m d^{-1} (GM), 0.35±0.02 m d^{-1} (PL), and 0.28±0.02 m d^{-1} (IS) with a residence time of 36±1.2 h (GM), 34±1.7 h (PL), and 43±2.4 h (IS), and a total of 328, 338 and 276 exchanged pore volumes (PV). Two-liter gas traps at the effluent end of each column were used to measure gas production by anaerobic corrosion and a septum attached to the top cap of each gas trap enabled the sampling of the gas phase. One milliliter of each gas sample was injected into previously sealed 20 ml glass vials, and the headspace concentrations of the compounds were measured in a gas chromatograph. The concentration of each compound in the sample was then quantified using the ideal gas law. A gas phase temperature of 22±0.9 °C was determined during the experiments.

To quantify the gas volume trapped within the porosity of the iron granules, a pressure transducer (Sensor Technics) was attached to each column and while inflow and outflow valves were closed, 20 ml deionized water was applied to the last port of each column for regular compression tests. The gas volume within each column was calculated using the Boyle–Mariotte law from the logged increase in pressure and under the assumption that only the gaseous phase is compressible. Possible changes in the strain coefficients of the column material and the iron bulk, also due to temperature, were disregarded.

Columns were heated by a fluid recirculation temperature control unit (Huber KISS K6) pumping water through silicon tubes wrapped around the columns. To reduce heat loss and increase heating efficiency, the columns were insulated by a 2 cm layer of Armaflex®. Three PT100 temperature sensors were installed in each column, 3, 32, and 47 cm from the inlet, connected to a computer with a RedLab Interface to log the temperature. Temperature in the gas traps was also logged and stayed at 22±1 °C during all temperature steps realized within the columns. The experiments were continuously operated, with an initial temperature of 25 °*C*, followed by 40 °C, 55 °C, and 70 °*C*. A 25 °*C* reference phase was then conducted, before a further reduction to 10 °C. The temperature was changed after a steady state in PCE degradation behavior was observed. The results are described according to the temperature increase from 10 °C to 70 °C, since the 25 °C reference phase provided comparable CHC degradation results as the first 25 °C phase. The overall temperature accuracy was ±1.4 °C. The temperature was changed in each case after a quasi-stationary state of the system was observed at the current temperature.

Samples were taken regularly (~2 week interval) from the column's inflow, ports, and outflow and analyzed for H_2, Na, K, Mg, Ca, Si, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, acetate, formate, pH, total inorganic carbon (TIC), and total organic carbon (TOC). pH was measured in a temperature-controlled measuring cell. All samples, except for H_2 and pH, were filtered with regenerated cellulose (0.2 µm pore size) and samples for cation analysis were acidified with HNO_3. The analytical procedure and methods used for this study are described in the Supporting Information.

4.3.3 Modeling approach

Based on assumption of the fractionation into different degradation pathways (Arnold and Roberts, 2000) and a first order reaction, Sudicky et al. (2013) and Hwang et al. (2015) described and implemented a chain decay multispecies model to simultaneously derive rate constants and fractionation coefficients for the degradation of CHCs. For this study, a simplified approach was used to describe the degradation of PCE and its metabolized degradation products (eq. 4.1–4.5):

$$\frac{d[PCE]}{dt} = -k_{PCE} * [PCE] \quad (4.1)$$

$$\frac{d[TCE]}{dt} = -k_{TCE} * [TCE] + f_{PCE\ to\ TCE} * k_{PCE} * [PCE] \qquad (4.2)$$

$$\frac{d[tDCE]}{dt} = -k_{tDCE} * [tDCE] + f_{TCE\ to\ tDCE} * k_{TCE} * [TCE] + f_{PCE\ to\ tDCE} * k_{PCE} * [PCE] \quad (4.3)$$

$$\frac{d[cDCE]}{dt} = -k_{cDCE} * [cDCE] + f_{TCE\ to\ cDCE} * k_{TCE} * [TCE] + f_{PCE\ to\ cDCE} * k_{PCE} * [PCE] \quad (4.4)$$

$$\frac{d[1,1DCE]}{dt} = -k_{1,1DCE} * [1,1DCE] + f_{TCE\ to\ 1,1DCE} * k_{TCE} * [TCE] \qquad (4.5)$$

where $k_{PCE}, k_{TCE}, k_{tDCE}, k_{cDCE}, k_{1,1DCE}$ are pseudo first-order rate coefficients for the degradation of PCE and its degradation products—namely, TCE, trans-dichloroethene (DCE), cis-DCE, and 1,1-DCE, respectively, and $f_{PCE\ to\ TCE}, f_{PCE\ to\ tDCE}, f_{PCE\ to\ cDCE}, f_{TCE\ to\ tDCE}, f_{TCE\ to\ cDCE}, f_{TCE\ to\ 1,1DCE}$ are molar transfer coefficients for the reaction step of each metabolite, respectively, incorporating the relative velocity difference between competing degradation pathways according to Arnold and Roberts (2000). Vinylchloride (VC) was not detected during the experiments. According to the degradation scheme of Arnold and Roberts (2000), *trans*- and *cis*-DCE are either created when PCE degrades to TCE and further to the different isomers of DCE, or PCE degrades via dichloroacetylene as an intermediate metabolite from PCE to *trans*- and *cis*-DCE. Dichloroacetylene is highly unstable as an intermediate metabolite of PCE degradation, therefore, it was not quantified for the purpose of this study. However, the molar transfer coefficients $f_{PCE\ to\ tDCE}$ and $f_{PCE\ to\ cDCE}$ are an approximation for this reaction pathway.

To assess rate- and molar transfer coefficients, equations 4.1 to 4.5 were solved in a successive fit algorithm starting with a non-weighted fit of PCE profiles (k_{PCE}), continuing with the fit of TCE profiles (k_{TCE}, f_{PCE_TCE}), followed by fitting profiles of DCE isomers (k_{tDCE}, f_{PCE_tDCE}, f_{TCE_tDCE}; k_{cDCE}, f_{PCE_tcDCE}, f_{TCE_cDCE}; $k_{1,1DCE}$, $f_{TCE_1,1DCE}$). After the first assessment, the molar transfer coefficients showed temperature-dependent behavior; therefore, the mean molar transfer coefficient per temperature step, ZVI type, and metabolite was calculated, and the successive fit algorithm was repeated, this time only adjusting the rate coefficients.

Anaerobic iron corrosion rates were calculated assuming every mole of produced hydrogen equals one mole of oxidized iron (eq. 4.6):

$$Fe_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftarrows Fe^{2+} + 2OH^- + H_{2(g)} \quad (4.6)$$

The molar amount of corroded iron can be calculated by the volume of water discharged from the gas traps, which in turn equals the volume of hydrogen produced. From this, the molar amount of produced hydrogen can be calculated by the ideal gas law, assuming 100 % H_2 (eq. 4.7):

$$moles\ H_2 = \frac{P_{H_2} V_{H_2}}{RT} = moles\ Fe_{corroded} \quad (4.7)$$

where P_{H_2} is the system pressure in Pa, R is the gas constant, and temperature (T) in Kelvin. Adjusting Reardons' (2005, 1995) approach by the amount of dissolved hydrogen discharged, the apparent iron corrosion rate (R_{app}) in mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} can be calculated for a selected time interval $(t_2 - t_1)$ as (eq. 4.8):

$$R_{app} = \frac{1000\,(H_{2_{t_2}} - H_{2_{t_1}})}{M_{Fe}(t_2 - t_1)} + C_{H_2\,diss.} v_{H_2O}(t_2 - t_1) \qquad (4.8)$$

where M_{Fe} is the mass of iron in kilograms, $C_{H_2\,diss.}$ is the concentration of H_2 *mmol* L^{-1} at the columns effluent, and v_{H_2O} is the flow rate of water (L d^{-1}). Corrosion rates were calculated from the discharged water at 1-week intervals.

4.4 Results and Discussion

Column experiments with GM and PL showed complete CHC degradation, except at 10 °C where the residence time was too short. IS showed degradation mainly at the beginning of the flow path, with residual PCE concentrations of 4200 ± 200 µg L^{-1} at 10 °C and 170 ± 42 µg L^{-1} at 70 °C at the columns' effluent (Fig. 4.1). PCE degraded to the chlorinated metabolites TCE, *cis*-DCE, and *1,1*-DCE at GM and PL, and additionally to *trans*-DCE (at 25 °C only) at IS.

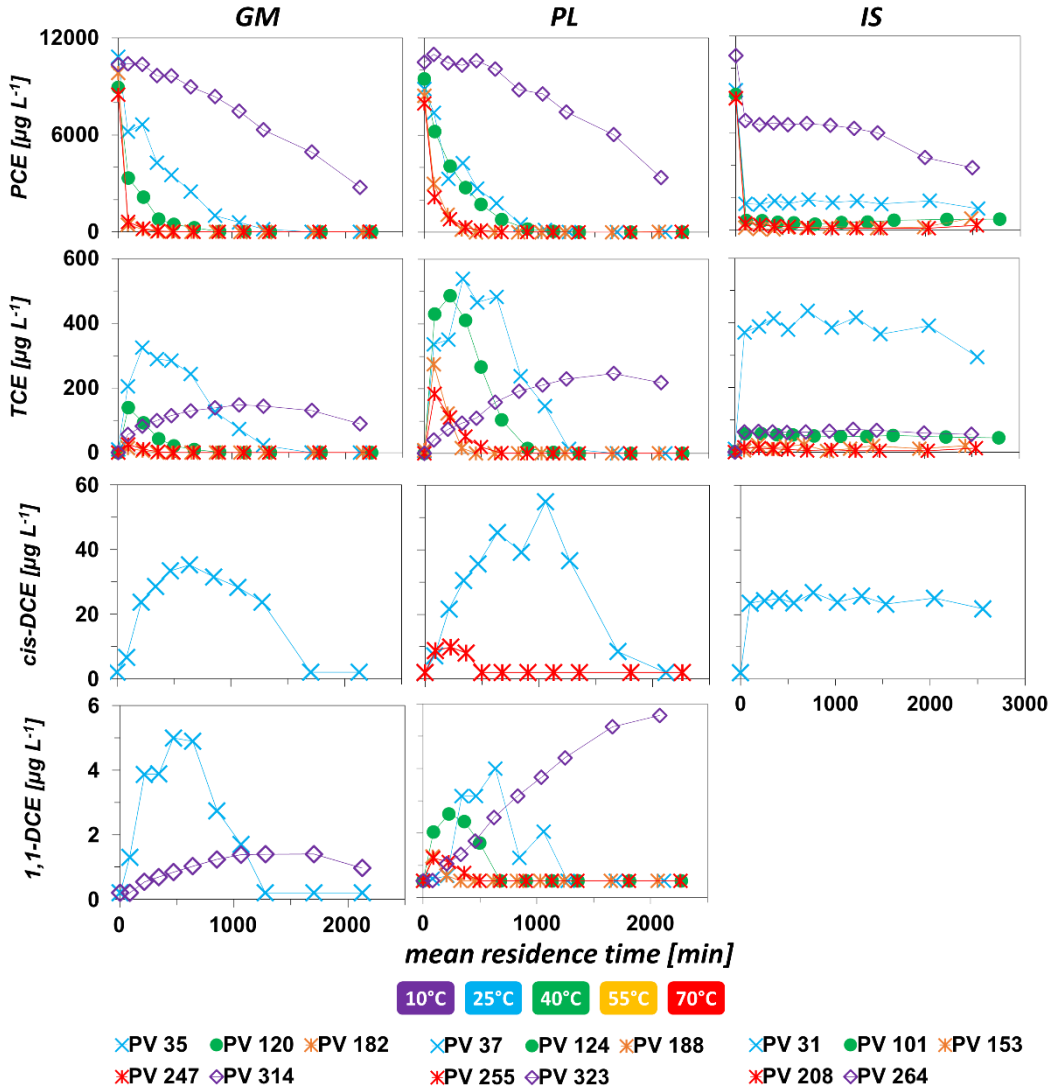

Fig. 4.1: *Steady state concentration profiles for tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis- dichloroethylene (DCE), and 1,1-DCE for Gotthart–Maier cast iron (GM), Peerless cast iron (PL), and ISPAT sponge iron (IS) at 10 °C, 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C, at different exchanged pore volumes. The remaining concentration profiles for all zerovalent irons (ZVIs) and detected metabolites can be viewed in the Supporting Information (Chap. 4.7, Fig. S4.6 to S4.7).*

IS degraded PCE to an average residual TCE concentration of 357 ± 17 µg L^{-1} during the first 25 °C test phase, which dropped to 17 ± 3 µg L^{-1} at 70 °C (Chap. 4.7, Table S4.4). *Cis*-DCE, *trans*-DCE, and *1,1*-DCE were only detected during the first 25 °C test phase. GM also showed a reduction in maximum metabolite concentrations from 10 °C to 70 °C, with only TCE detected as a chlorinated metabolite at 70 °C, while cis- and 1,1-DCE were only detected up to 40 °C and 25 °C, respectively (Chap. 4.7, Table S4.4). On PL, analogous to the other iron grades, PCE degradation also showed

decreasing metabolite concentrations with increasing temperature, while low concentrations (<5 µg L^{-1}) of *cis*- and *1,1*-DCE were still detected at 70 °C. A comparison of all ZVIs showed that ethane and ethene accounted for up to 95 % of TOC at the column effluent, while in IS at 70 °C, in addition to 85 % ethane and ethene, it was 12 % propane. The ratio of degradation end products changed as the temperature increased from 10 °C to 70 °C, with a shift from ethene to ethane as the main product. Other short aliphatic hydrocarbons usually accounted for less than ~5 % of total dissolved organic carbon.

In addition to CHC degradation, anaerobic corrosion-induced gas production also accelerated as the temperature increased, with corrosion rates increasing from 10 °C to 70 °C by three orders of magnitude for PL (0.01 to 10 ± 2.3 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1}), GM (0.03 ± 0.01 to 10 ± 2 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1}), and IS (0.08 ± 0.02 to 15 ± 3.6 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1}) (Fig. 4.3). The decrease in corrosion rates, especially noticeable at 40 °C for IS and 70 °C for GM and PL, indicates passivation of the corrosion reaction by surface precipitates (Metzgen et al., 2021). The relationship of this presumed passivation to CHC degradation is discussed in the Kinetics Section. The temperature effect on corrosion rates is similar to that found by a recent study, which also used deionized water, in which the observed decrease in corrosion rates at a given temperature was presumably related to the amount of iron corroded. This is interpreted as a proxy for the formation of passivating corrosion products (Metzgen et al., 2021).

The gas volume retained per liter of pore volume increased sharply from 10 °C to 25 °C at GM and PL, showed a more modest increase up to 55 °C, and another sharp increase at 70 °C (Chap. 4.7, Table S4.4). In comparison, IS showed a lower gas volume per liter pore volume at all temperatures, and a gentle increase with temperature from 10 °C to 70 °C (Chap. 4.7, Table S4.4). The overall increase from 10 °C to 70 °C showed a factor of 5 (IS), 41 (PL), and 52 (GM). The reason for the higher gas retention in GM and PL compared to IS is the different grain size and shape, which are mainly responsible for the pore geometry and thus for gas release (Ruhl and Jekel, 2014). Thus, the grain properties play a major role for the application, especially at increased temperatures, with regard to gas clogging. Continuous analysis of the discharged gas phase showed it comprised nearly completely of hydrogen, with minor amounts, usually <1 %, of alkanes and alkenes, whereas CHC concentrations were <10 ppm for GM and PL with maximum amounts in the order of 100 ppm for IS (Chap. 4.7, Fig. S4.9). From 10 °C to 55 °C a brief estimation of PCE and TCE theoretical equilibria concentrations via temperature corresponding to the Henry coefficient from Schwardt et al. (2021) showed a good agreement between dissolved concentrations at the columns outflow and concentrations in the discharged gas phase, with a deviation <5 %. Apparently, the high gas production at 70 °C resulted in a stronger gaseous discharge of CHCs, and no equilibrium with the solution was reached, since the concentrations theoretically determined by means of the Henry coefficients (Schwardt et al., 2021) differed by up to two orders of magnitude. A comparison of the inflow CHC supply with the CHC discharge into the gas phase alone, without consideration of the dissolved discharge carried out for all temperatures, shows that, for GM and PL <0.3 % of the registered CHCs transfers into the gas phase, whereas for IS it is 12 %. This is unsurprising, as IS showed incomplete CHC degradation and high CHC concentrations remained along the flow path, hence a greater amount of CHCs can enter the gaseous phase along the flow path. Furthermore, the average chloride recovery rate (105 ±12 %) theoretically released from CHC degradation at the end of the flow section during all experimental phases indicates that the observed decrease in CHC concentration over time is due to degradation, and not outgassing. Thus, the outgassing of CHCs represents a minor role in the evaluation as well as for the operation of a heated ZVI PRB.

Concentrations of dissolved Fe^{2+}, detectable only at GM and PL (detection limit 1-2 µg l^{-1}), increased with higher temperatures from 10 °C to 70 °C, over the first third of the flow path up to

11 mg L^{-1}, and decreased again over the remaining flow distance (Chap. 4.7, Fig. S4.11). The decrease in Fe^{2+} concentration correlates with a reduction in corrosion rates at 55 °C and 70 °C, which might indicate the formation of passivating minerals on the iron surface. The pH, as well as due to impurities of the iron particles (Friedrich et al., 2010) eluted but otherwise passive water constituents such as Ca^{2+}, Mg^{2+}, TIC, and SO_4^{2-} showed no influence on other test parameters and can be viewed in the Supporting Information (Chap. 4.7, Fig. S4.11 and S4.12).

4.5 Kinetics

Assuming that a homogeneously spread volume of gas is retained in the pore space, the actual pore space flowed through is also homogeneously reduced and, residence times in the columns are affected. This in turn affects the calculation of CHC degradation rate constants (Parbs et al., 2007b). Even if all the Fe^{2+} initially brought into solution were precipitated as mineral phases with a comparatively high molar volume, such as $Fe(OH)_2$ or magnetite (Parbs et al., 2007a), the change in porosity would have been <0.1 %. Therefore, further porosity reduction by mineral precipitation was disregarded and under the assumption that only the gas volume had a significant influence on porosity, rate constants, half-lives, and activation energies are shown with (k_{corr}, $t_{1/2,corr}$, $E_{a,corr}$) and without (k_{obs}, $t_{1/2,obs}$, $E_{a,obs}$), a respective gas volume-dependent correction of the residence time.

For GM and PL, the molar transfer coefficients for the individual metabolites showed a certain range of values per temperature step. Therefore, after a first simultaneous adjustment of rate constants and transfer coefficients, an average molar transfer coefficient per temperature step, ZVI type, and metabolite was calculated (Fig. 4.2), and all rate constants were simultaneously adjusted again in a further step.

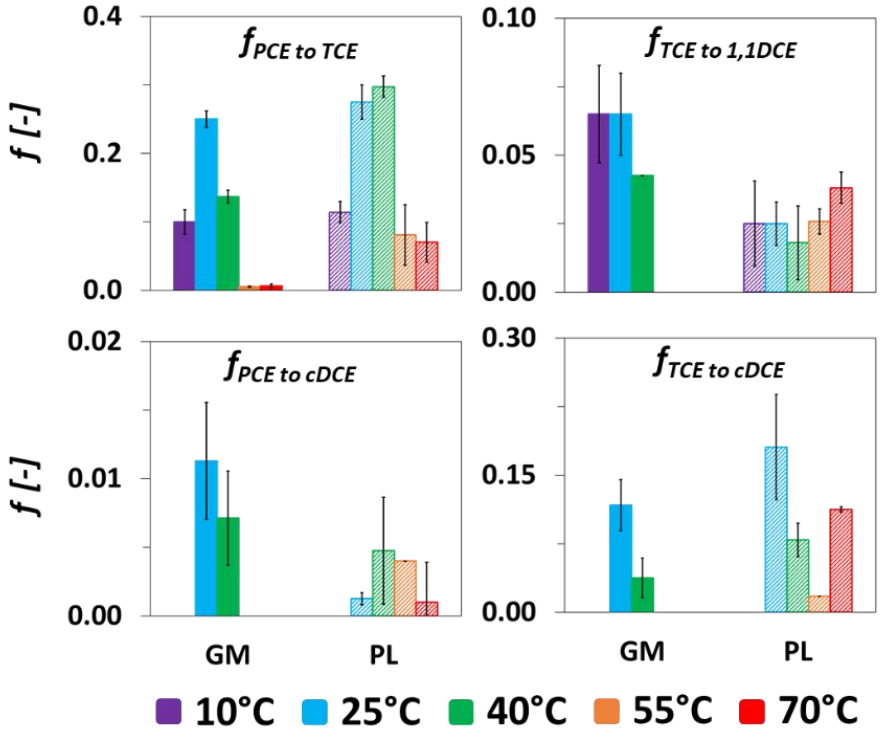

Fig. 4.2: *Fractionation factors of metabolite formation on Gotthart–Maier cast iron (GM) and Peerless cast iron (PL) at 10 °C, 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C. Error bars indicate the standard deviation of the corresponding arithmetic mean values derived from the modeled values (Eq. 4.1-4.5) at each temperature.*

With increasing temperature CHC degradation is accelerated for all ZVI types. From 10 °C to 55 °C, the observed half-lives of PCE degradation showed a decrease by ~97 % for GM and PL (Table 4.1, Fig. 4.3). TCE degradation at GM and PL showed similar behavior to PCE degradation, with a 92 % decrease in half-lives from 10 °C to 55 °C. In comparison, IS demonstrated lower half-lives that decreased by 90 % from 10 °C to 55 °C (Table 4.1, Fig. 4.3).

Table 4.1: *Observed (obs) and for porosity reduction corrected (corr) half-lives of chlorinated hydrocarbons (CHC) degradation for Gotthart-Maier cast iron (GM), Peerless cast iron (PL), and ISPAT sponge iron (IS).*

	T	PCE				TCE				cis-DCE				1,1-DCE			
		obs		corr		obs		corr		obs		corr		obs		corr	
		$\bar{x}$	+/-	$\bar{x}$	+/-	$\bar{x}$	+/-	$\bar{x}$	+/-	$\bar{x}$	+/-	$\bar{x}$	+/-	$\bar{x}$	+/-	$\bar{x}$	+/-
	[°C]	*[h]*				*[h]*				*[h]*				*[h]*			
GM	**10**	25.2	3.2	24.4	3.9	7.8	2.2	7.6	2.3					1.7	0.0	1.6	0.0
	25	4.0	0.1	3.0	0.1	1.7	0.0	1.3	0.1	3.3	0.0	2.4	0.0	1.0	0.4	0.9	0.3
	40	2.1	0.2	1.3	0.1	0.8	0.1	0.5	0.1	1.3	0.7	0.8	0.4	0.5	0.0	0.3	0.0
	55	0.7	0.1	0.4	0.1	0.7	0.1	0.4	0.1								
	70	0.8	0.1	0.3	0.1	0.9	0.3	0.4	0.1								
PL	**10**	25.9	2.4	25.4	2.4	14.5	3.4	14.3	3.3					5.4	1.7	5.3	1.6
	25	4.0	0.1	2.4	0.1	2.9	0.0	1.8	0.0	3.6	0.3	2.2	0.2	2.1	0.6	1.3	0.3
	40	2.7	0.3	1.4	0.1	1.7	0.2	0.9	0.1	1.7	0.5	0.9	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1
	55	0.9	0.1	0.5	0.1	1.1	0.2	0.5	0.1	0.8	0.0	0.4	0.0	0.3	0.1	0.2	0.1
	70	0.9	0.1	0.2	0.0	0.9	0.3	0.2	0.1	0.9	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0
IS	**10**	2.5	0.01	2.4	0.01												
	25	0.7	0.01	0.7	0.01												
	40	0.4	0.03	0.4	0.03												
	55	0.3	0.05	0.3	0.05												
	70	0.3	0.02	0.3	0.02												

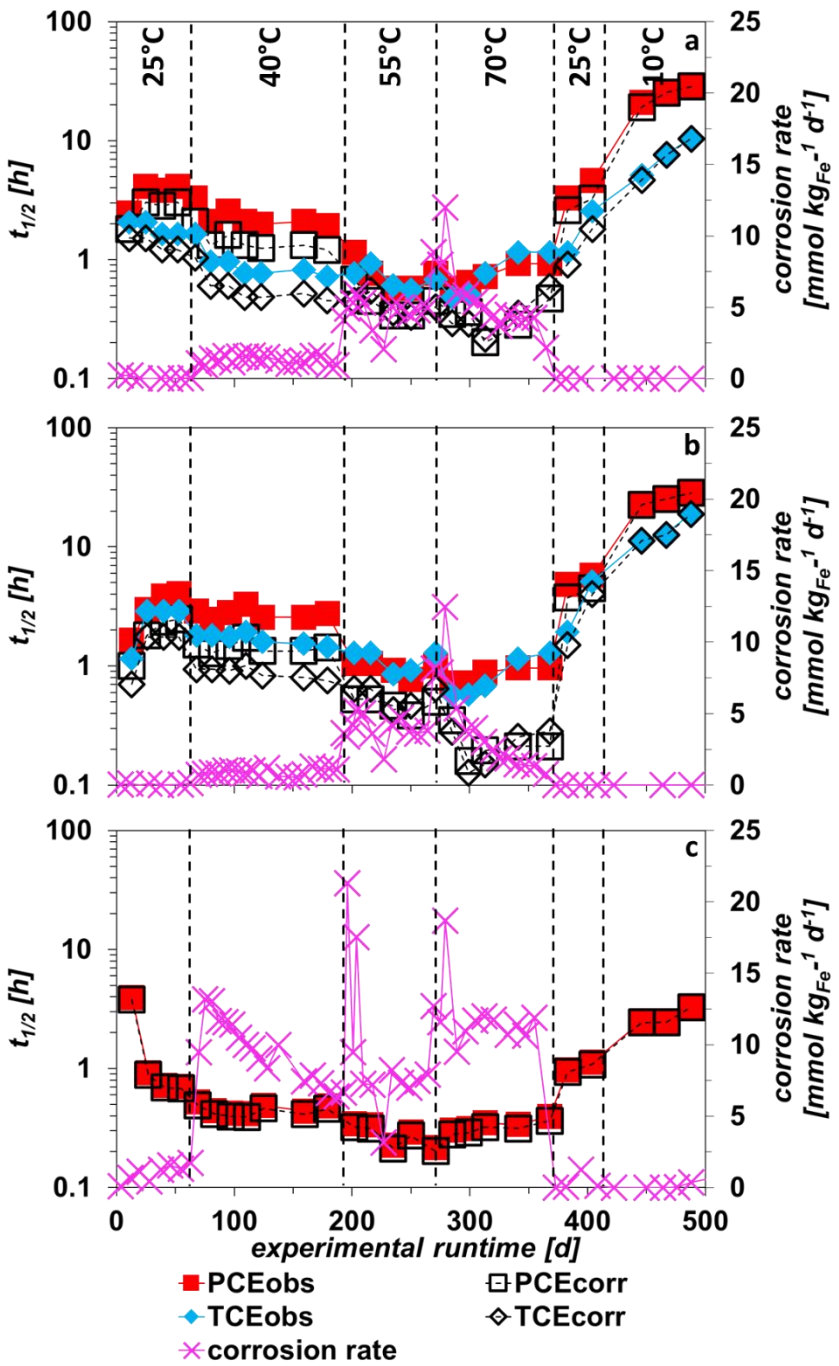

Fig. 4.3: *Observed (obs) and corrected (corr) tetrachloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE) half-lives, and the anaerobic iron corrosion rate at 10–70 °C for (a) Gotthart–Maier cast iron (GM), (b) Peerless cast iron (PL), and (c) ISPAT sponge iron (IS). Development of cis-dichloroethylene (DCE) and 1,1-DCE half-lives at GM and PL can be found in the Supporting Information (Chap. 4.7, Fig. S4.10).*

However, no further decrease in observed PCE half-life ($t_{1/2,obs}$) was determined from 55 °C to 70 °C for PL or IS, with GM even showing a slight increase in mean half-life at 70 °C compared with 55 °C (Table 4.1). Similarly, the observed TCE half-lives showed no further decrease with an increase in temperature from 55 °C to 70 °C. In comparison, gas phase-corrected PCE half-lives ($t_{1/2,corr}$) are up to ~80 % lower (PL at 70 °C) compared with the observed values ($t_{1/2,obs}$), and they show a more pronounced decrease with increasing temperatures (10 °C to 70 °C) for GM and PL

(Table 4.1, Fig. 4.3). With increasing temperatures (10 °C to 55 °C) $t_{1/2,corr}$ in IS decreased from 2.4 ± 0.01 h to 0.3 ± 0.02 h, but still increased from 55 °C to 70 °C ,which is a comparable behavior to $t_{1/2,obs}$ (Table 4.1, Fig. 4.3). Overall, the temperature increase from 10 °C to 70 °C results in an 8 to 130-fold increase in gas volume corrected CHC degradation kinetics.

No clear relationship could be derived among decreasing corrosion rates with an associated surface passivation and the CHC degradation behavior in IS (Fig. 4.3). For GM and PL, CHC degradation half-lives at the beginning of the experiments (25 °C) increased until a steady state was reached. This behavior showed no correlation with iron corrosion, but nevertheless indicates a passivation process. At 70 °C, however, there was a slight reduction in CHC degradation, with decreasing corrosion rates at GM and PL (Fig. 4.3), which indicates a connection with the passivation of the iron surface. However, due to a shift in CHC degradation over a larger range of the flow path compared to 70 °C, the 25 °C reference phase showed comparable half-lives to those previously determined at 25 °C.

The Arrhenius Plot (Fig. 4.4) depicts a better fit for the residence time corrected data compared with the observed data, indicated by higher determination coefficients in Fig. 4.4 a_1, b_1, and c. This emphasizes the importance of correcting the data for a gas volume-related change in residence time.

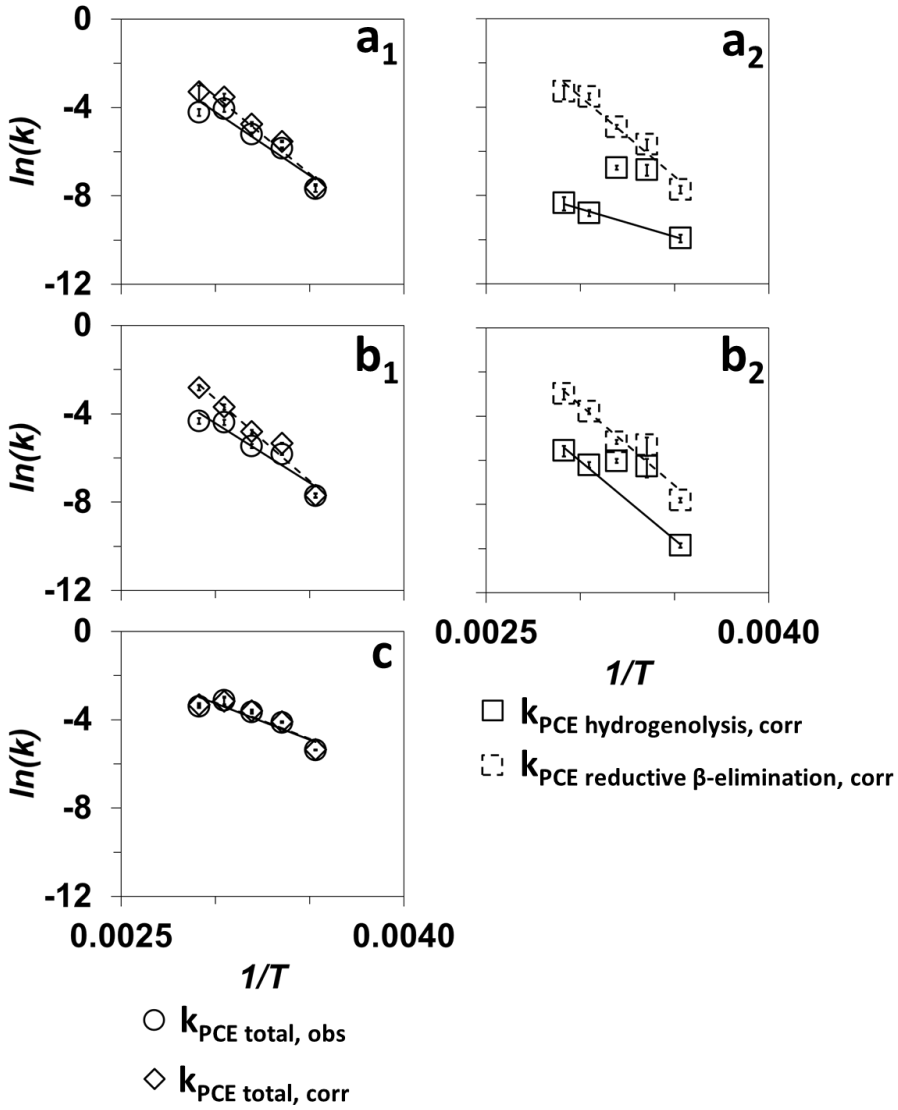

Fig. 4.4: *Arrhenius Plot for observed (k_{obs}) and gas volume corrected (k_{corr}) rate constants of tetrachloroethylene (PCE) degradation for ($a_{1/2}$) Gotthart–Maier cast iron (GM), ($b_{1/2}$) Peerless cast iron (PL), and (c) ISPAT sponge iron (IS). R^2 values for $k_{PCE\ total,\ obs}$ and $k_{PCE\ total,\ corr}$, respectively: GM, 0.91 and 0.95; PL, 0.92 and 0.96; IS, 0.83 and 0.84. The 25 °C and 40 °C data at $k_{PCE\ hydrogenolysis,\ corr}$ were considered outliers and not included in the linear regression. Error bars indicate the standard deviation of the mean values of the rate constants determined at each temperature.*

IS has a much lower $E_{a,corr}$ for PCE degradation than GM and PL (28 kJ mol^{-1} versus 58 kJ mol^{-1} and 62 kJ mol^{-1}, respectively), which is probably because of a stronger diffusion dependence due to the sponge-like grain structure of IS. Differences in the E_a of TCE, *cis*-DCE, and *1,1*-DCE degradation at GM and PL (Table 4.2) can be explained by variation in the degradation pathway and associated reaction mechanisms (i.e., hydrogenolysis and reductive α- and β-elimination) assumed by Arnold and Roberts (2000), since chemical reaction-limiting kinetics are a major control factor (Su and Puls, 1999).

Table 4.2: *Observed (obs) and for porosity reduction corrected (corr) activation energies (E_a) of chlorinated hydrocarbons (CHC) degradation for Gotthart-Maier cast iron (GM), Peerless cast iron (PL), and ISPAT sponge iron (IS).*

		GM	PL	IS
		kJ mol^{-1}	*kJ mol^{-1}*	*kJ mol^{-1}*
E_a PCE$_{total}$	**obs**	48	45	27
	corr	58	62	28
E_a PCE$_{reductive\ \beta\text{-elimination}}$	**obs**	50	45	-
	corr	60	61	-
E_a PCE$_{hydrogenolysis}$	**obs**	11	43	-
	corr	21	59	-
E_a TCE$_{total}$	**obs**	29	36	-
	corr	40	53	-
E_a TCE$_{reductive\ \beta\text{-elimination}}$	**obs**	33	37	-
	corr	43	52	-
E_a TCE$_{hydrogenolysis}$	**obs**	25	34	-
	corr	36	53	-
E_a cis-DCE$_{hydrogenolysis}$	**obs**	65	29	-
	corr	73	46	-
E_a 1,1-DCE$_{reductive\ \alpha\text{-elimination}}$	**obs**	31	46	-
	corr	43	63	-

For the reaction scheme (Arnold and Roberts, 2000) and the kinetic determination method in this study (Eq. 4.1 to 4.5), the total rate constant k_{PCE} represents the sum of two degradation processes, where PCE degrades to dichloroacetylene via reductive β-elimination with the associated rate constant $k_{PCE,red.\ \beta\text{-elimination}}$ and to TCE via hydrogenolysis, with an associated rate constant $k_{PCE,hydrogenolysis}$. Dichloroacetylene is highly unstable and no analytical determination was conducted, therefore, the partial rate coefficient $k_{PCE,red.\ \beta\text{-elimination}}$ can be calculated from the total rate coefficient k_{PCE} and the fractionation factor $f_{PCE\ to\ TCE}$. Analogously, hydrogenolysis and reductive β-elimination of TCE to DCE and chloroacetylene isomers can be described by the total rate coefficient of TCE degradation k_{TCE} and the fractionation coefficients of the DCE isomers respectively. $E_{a,corr}$ for PCE degradation via hydrogenolysis and reductive β-elimination from temperature corresponding to $k_{PCE,hydrogenolysis}$ and $k_{PCE,red.\ \beta\text{-elimination}}$ are 21 kJ mol^{-1} and 60 kJ mol^{-1}, respectively for GM, and both ~60 kJ mol^{-1} for PL (Table 2 and Fig. 4.4 a_2 and b_2). A comparable trend applies to the temperature dependence of TCE reductive β-elimination and hydrogenolysis, where the $E_{a,corr}$ of the respective processes are 43 kJ mol^{-1} and 36 kJ mol^{-1} for GM, and both ~52 kJ mol^{-1} for PL (Table 4.2). This demonstrates why the E_a of the total degradation processes of PCE, TCE, *cis*-DCE, and *1,1*-DCE on GM is subject to a higher scattering than on PL. At GM, the degradation mechanism apparently shifts from hydrogenolysis to reductive β-elimination at higher temperatures, whereas hydrogenolysis and reductive β-elimination show a comparable temperature dependence at PL. This is supported by the comparatively lower measured concentrations of TCE, *cis*-DCE, and *1,1*-DCE at higher temperatures at GM. Besides different reaction mechanisms, such as diffusion limitations due to grain size and structure, as is likely to be the case especially in IS compared with the other ZVIs, the different behavior in terms of degradation mechanisms (hydrogenolysis and reductive β-elimination) in the comparison of GM and PL could be due to

differences in alloy composition or surface element distribution. According to Friedrich et al. (2010), GM and PL have different alloy iron content, of 90 % and 80 %, respectively. PL also has a higher content of oxidic and hydroxidic iron compounds on the iron surface (at least initially), while GM has a low sulfur content (0.1 to 0.3 %) (Friedrich et al., 2010). Analogous to findings in the field of sulfidized nano ZVIs (Fan et al., 2017; Xu et al., 2020a) or Pd/Fe-magnetite-nanocomposites (Xu et al., 2013a; Xu et al., 2012), the different bulk composition and surface element distribution of the ZVIs could cause the variations in degradation behavior, with respect to hydrogenolysis or reductive β-elimination.

Compared to previous studies on the degradation of PCE and TCE by granular ZVIs (Alessi and Li, 2001; Arnold and Roberts, 2000; Clark et al., 2003; Dries et al., 2004; Gillham and O'Hannesin, 1994; Matheson and Tratnyek, 1994; O'Hannesin and Gillham, 1998; Parbs et al., 2007b; Sivavec and Horney, 1995; Su and Puls, 1999; Wüst et al., 1999), these are within the upper range of surface normalized half-lives (Fig. 4.5).

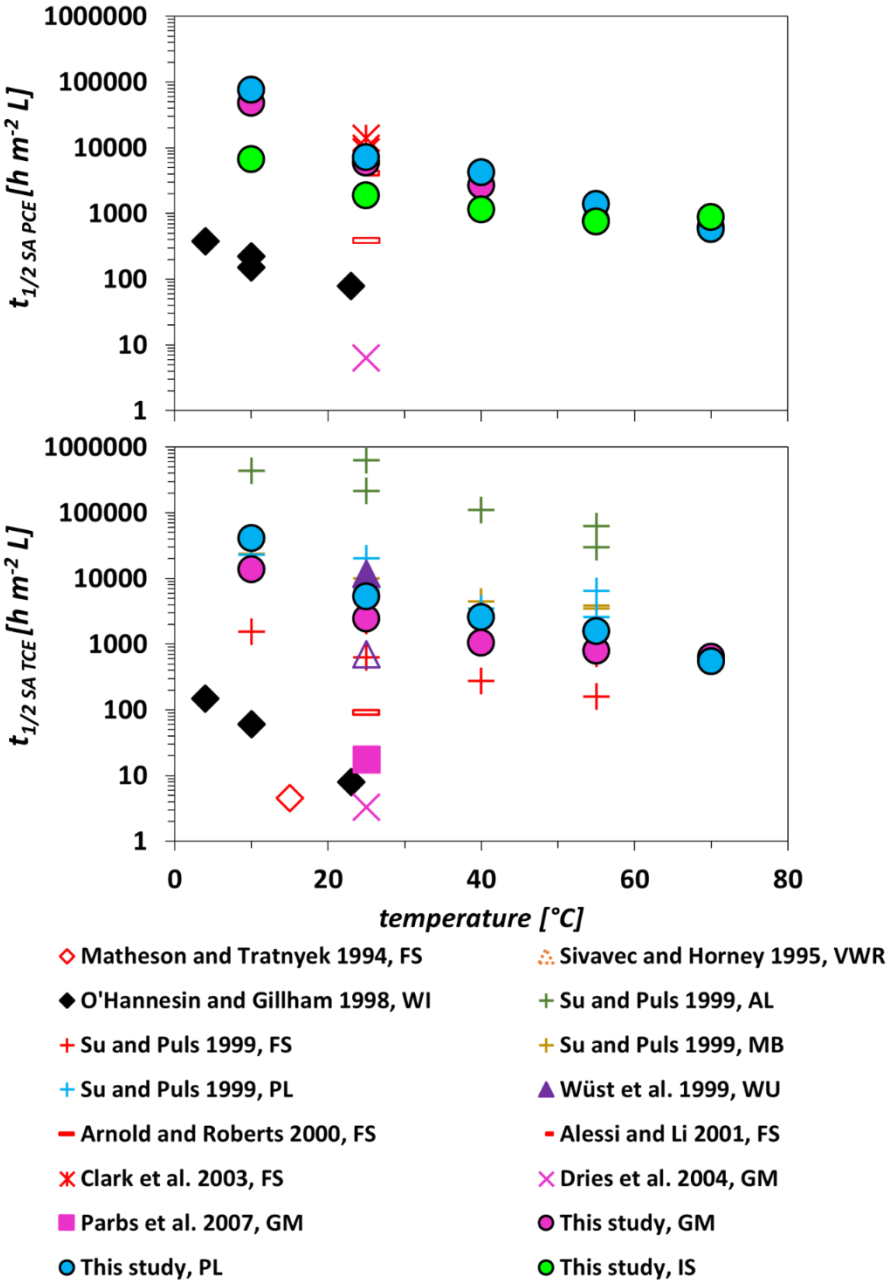

Fig. 4.5: *Comparison of surface normalized half-lives [h m^{-2} L] of tetrachloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE) degradation at granular zerovalent irons (ZVIs) from previous studies with the results of this study. Full symbols represent column experiments, empty and open symbols represent batch experiments; different colors represent the respective type of ZVI used in a study: Fisher electrolytic iron (FS, red), VWR coarse iron (VWR, orange), iron waste product (WI, black), Aldrich iron (AL, dark green), Master Builders iron (MB, dark yellow), Peerless cast iron (PL, blue), Würth iron (WU, purple), Gotthart-Maier cast iron (GM, pink), ISPAT sponge iron (IS, bright green).*

However, considering the temperature dependence of CHC degradation, comparisons of previously published or calculated activation energies for CHC degradation (O'Hannesin and Przepiora, 2004; Scherer et al., 1997; Sivavec and Horney, 1995; Su and Puls, 1999; Tratnyek et al., 2003), as well as the results of this study, show a higher average activation energy from flow simulated experiments (56±19 kJ mol^{-1}) compared with batch experiments (33±10 kJ mol^{-1}). This indicates

that determination of activation energies for CHC degradation from batch experiments tends to underestimate the influence of temperature, probably because of differences in flow and transport processes compared with more realistic column experiments (Zhang et al., 2006); hence, according to the results of this study, a more pronounced effect of temperature on the CHC degradation than previously assumed has to be expected.

4.6 Environmental Implications

The experimental results suggest that groundwater remediation using ZVI technology for CHC degradation would benefit from increasing groundwater temperatures by enhanced degradation efficiency. This would reduce the quantity of material required for an equally effective dehalogenation by a ZVI PRB application. The general availability of pseudo first order kinetics in conjunction with a temperature dependency of the rate coefficients generally following the Arrhenius relationship points to some practical implications in using higher temperatures to improve the treatment performance of ZVI-PRBs. In fact, due to these relations the highest potential for increasing CHC degradation lies with an increase in temperature in the lower temperature range (e.g., from 10 °C to 25 or 40 °C), while a further increase in temperature only results in a relatively small further decrease in half-lives of CHC degradation. That means, from an energetic and also economic point of view, a moderate increase in ground water temperature might have the highest benefit, e.g. one estimation suggests that operation of a PRB at 40 °C could result in a material saving of 83 to 94 % compared to 10 °C. A further estimation, based on a hypothetical case study by Fatemi et al. (2008) showed that operation of a heated PRB would still be economical, even considering energy costs for a 10-year service life. Ultimately, the greatest potential from an economic perspective would lie in coupling a ZVI PRB with UTES because energy costs would be irrelevant as a result of the synergy effects using industrial waste heat or solar thermal energy.

Another advantage of the effect of temperature on CHC degradation behavior at granular ZVIs is the reduction in maximum formed metabolite concentrations and a general decrease in the number of potentially toxic metabolites formed. The partially determined thermodynamically caused shift in PCE and TCE degradation suggests increased formation of dichloroacetylene with higher temperatures. Dichloroacetylene is very volatile and unstable (Roberts et al., 1996), therefore, rapid degradation and transition into the gas phase can be assumed. Even though dichloroacetylene could not be determined analytically in this study, the balance of the gas phase composition did not indicate increased concentrations of an undetermined substance, hence complete degradation of dichloroacetylene must be assumed. Nevertheless, the slight increase of CHCs in the gas phase with increasing temperatures suggests that combining a ZVI PRB and soil vapor extraction might be reasonable.

Anaerobic corrosion with subsequent hydrogen production, and the associated reduction in permeability and residence time at increased temperatures, had a major influence on CHC degradation. The results suggest that optimal degradation efficiency, with little influence from the formation of a gas phase, can be expected in the temperature range up to 40 °C. In the immediate vicinity of HT-UTES, however, with temperatures up to ~80 °C, a strongly increased gas formation would have to be expected, at least initially. In any case, coupling a heated ZVI-PRB with a soil vapor extraction also represents a reasonable approach for a CHC degradation performance limited by gas clogging. However, under real groundwater conditions, consumption of dissolved hydrogen concentrations in or downstream of a PRB would also be expected. While the competition of different hydrogenotrophic bacteria at low dissolved hydrogen concentrations leads to the formation of a redox sequence depending on the energy gain from the different hydrogen oxidizing processes (e.g., sulfate reduction>methanogenesis) (Berta et al., 2018; Bradley, 2003; Gu et al., 2002), the

simultaneous occurrence of different microbially catalyzed redox processes—such as sulfate reduction, methanogenesis, or acetogenesis (Berta et al., 2018; Gu et al., 2002; Kumar et al., 2016; Van Nooten et al., 2008; Wilkin et al., 2003), as well as biodegradation (Bradley, 2003; Dolinová et al., 2017; Nelson et al., 2002)—is to be expected in the case of an oversupply of hydrogen, as would especially be foreseeable at high temperatures in a ZVI PRB. In addition to the direct influence of the hydrogen concentration on microbial processes, an increased precipitation of iron(II) sulfides (Gavaskar et al., 2002; Gu et al., 2002; Wilkin et al., 2003) in the course of a possibly increased sulfate reduction would also be possible (Bonte et al., 2013a; Bonte et al., 2013b). As the results of anaerobic iron corrosion at elevated temperatures also indicate in that a simultaneous decrease in corrosion rates and degradation rates was observed, CHC degradation may be affected by surface precipitates caused by iron corrosion. If bicarbonate was also present, as in real groundwater, an (increasing) formation of carbonate minerals, such as aragonite, siderite, or chukanovite (Ruhl et al., 2012; Ruhl et al., 2011; Weber et al., 2013), would have to be expected, depending on the calcium and TIC concentration, because of the decreasing solubility of carbonates with increasing temperatures (Griffioen and Appelo, 1993). In addition to a further passivating effect, this could also represent a further influence on the porosity and permeability losses of the ZVI PRB (Jeen et al., 2006; Li et al., 2006; Mackenzie et al., 1999; Parbs et al., 2007b). However, material aging is also well known from studies at lower temperatures (Jin suk O et al., 2009; Parbs et al., 2007b) and because of the reduced corrosion rates at increased temperatures, higher passivation is only to be expected initially. The various possible side reactions in a ZVI PRB, each potentially accelerating or inhibiting the degradation reaction, underline the necessity of investigating a baseline system that is mostly unaffected by these side reactions to quantify the pure temperature effect on the degradation behavior. Further studies may then investigate the effect of side reactions in reference to the pure baseline system.

In conclusion, the beneficial effect of elevated temperatures on CHC degradation at granular ZVIs is promising in terms of the deliberate combination of a groundwater temperature increase (e.g., by HT-UTES) and a ZVI PRB approach.

Acknowledgments

We would like to thank the German Federal Ministry of Economic Affairs and Energy (BMWi) for the funding provided and the promotion initiative “Energiespeicher” for the ANGUS II project (03ET6122A).

4.7 Supporting Information

Analytical Methods

Analyses of Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Fe_{diss.}$, $Mn_{diss.}$, and $Si_{diss.}$ was performed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) with a VARIAN VISTA AX. Chloride and sulfate were analyzed by ion chromatography with a Metrohm 881 Compact IC pro. Total inorganic carbon (TIC) and total carbon (TC) were determined by a TIC/TOC analyzer (Analytik Jena multi N/C 2100 S), while total organic carbon (TOC) was determined as the difference from TC to TIC. Concentrations of hydrocarbons (methane, ethane, propane) were determined by a Hewlett-Packard 6890 gas chromatograph equipped with a headspace autosampler and a combination of flame ionization detector and electron collision detector (FID/ECD). pH was measured using a SenTix HDW electrode, capable of measuring pH in ion deficient solutions. Dissolved oxygen was measured at the first sampling port using a WTW CellOx 325 electrode connected to a WTW Oxi 197i. For quality control, a 3–8 point external calibration for each analyte was preliminarily conducted in the respective measurement intervals, and additional control standards were measured

after 5–10 samples in each run. Deviation in control samples was <5 % for the analysis of cations, anions, and TIC/TOC samples. Deviation in control samples for gas chromatographic analysis of 5–10 % was acceptable.

Table S4.3: *Test duration and exchanged pore volumes at each temperature step throughout the experiments for Gotthart–Maier iron (GM), Peerless iron (PL), and ISPAT iron (IS).* PV_{obs} *are observed exchanged pore volumes and* PV_{corr} *are for a reduced porosity corrected exchanged pore volumes.*

T	Duration	GM		PL		IS	
[°C]	[d]	PV_{obs}	PV_{corr}	PV_{obs}	PV_{corr}	PV_{obs}	PV_{corr}
25 °C	0	0	0	0	0	0	0
40 °C	63	42	58	44	72	36	37
55 °C	193	130	196	134	244	109	115
70 °C	272	183	289	188	356	154	163
25 °C	371	249	454	257	637	210	222
10 °C	413	277	490	286	673	233	247

Table S4.4: *Average maximum concentrations of different metabolites and dechlorinated products of tetrachloroethylene (PCE) degradation, as well as gas-filled pore space for Gotthart–Maier cast iron (GM), Peerless cast iron (PL), and ISPAT sponge iron (IS) at 10 °C, 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C.*

Iron grade	T	TCE		cis-DCE		1,1-DCE		Methane		Ethane		Ethene		Ethine		Propane		Propene		Gasvolume	
		X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-
	[°C]	*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*cm³ L⁻¹*	
GM	**10 °C**	155	21	3	4	1	0	1	1	133	16	304	35	13	1	1	1	3	2	11	1
	25 °C	256	70	48	22	6	1	1	1	300	202	63	66	<1		3	3	<1		265	28
	40 °C	195	31	12	11	<0.52		3	3	406	155	159	33	<1		3	5	16	5	371	26
	55 °C	18	11	<2		<0.52		3	1	262	87	45	25	<1		4	3	9	3	382	41
	70 °C	17	5	<2		<0.52		3	1	127	73	105	45	17	34	1	1	9	4	572	74
PL	**10 °C**	262	25	0	0	5	0	1	1	59	6	173	8	12	1	0	0	2	1	18	1
	25 °C	351	114	41	12	4	1	4	4	148	121	44	52	<1		1	2	0	0	392	9
	40 °C	564	50	30	14	1	1	3	2	342	68	157	29	<1		1	2	13	4	479	34
	55 °C	173	58	1	3	1	0	<0.4		158	73	83	22	<1		1	1	8	2	500	41
	70 °C	170	49	4	5	1	0	3	1	122	73	165	66	37	66	2	2	11	6	735	44
IS	**10 °C**	70	2	<2		<0.2		7	1	763	103	39	5	<1		25	2	5	0	17	6
	25 °C	357	153	27	18	<0.2		8	4	88	70	49	49	<1		5	5	6	11	41	2
	40 °C	87	25	<2		<0.2		1	2	40	17	37	12	<1		<1		6	6	58	6
	55 °C	23	3	<2		<0.2		1	2	21	11	20	4	<1		3	2	8	2	66	5
	70 °C	17	3	<2		<0.2		66	35	66	49	33	10	5	10	87	73	88	34	84	6

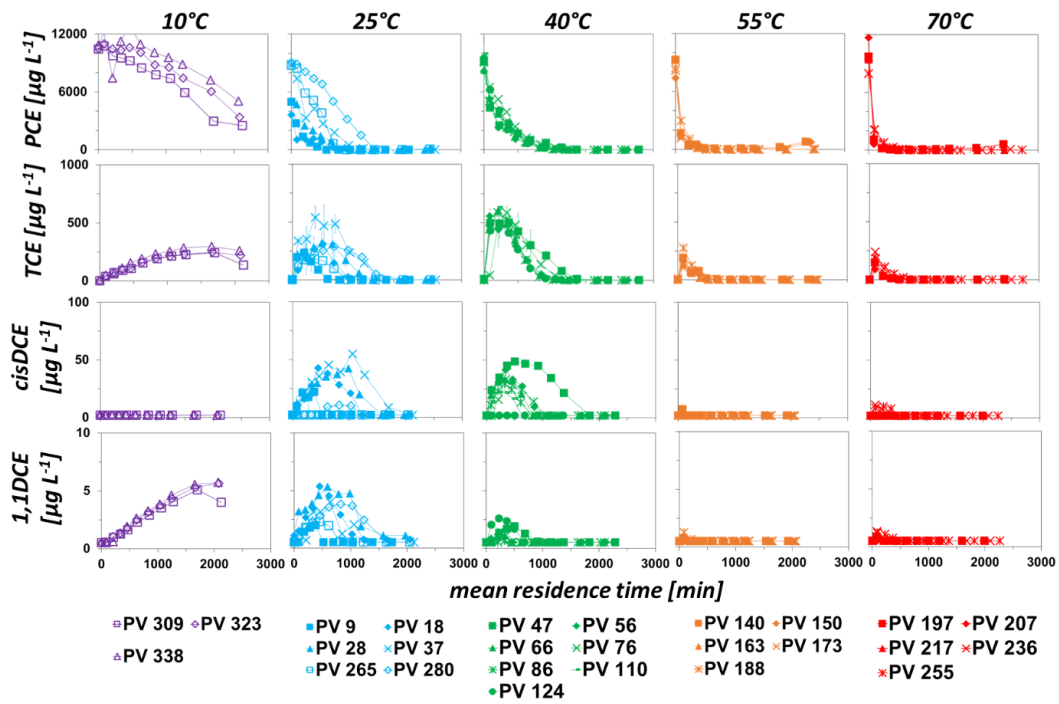

Fig. S4.6: *Tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis- dichloroethylene (DCE), and 1,1-DCE concentration profilesfor Peerless cast iron (PL) at 10 °C, 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C, at respective exchanged pore volumes.*

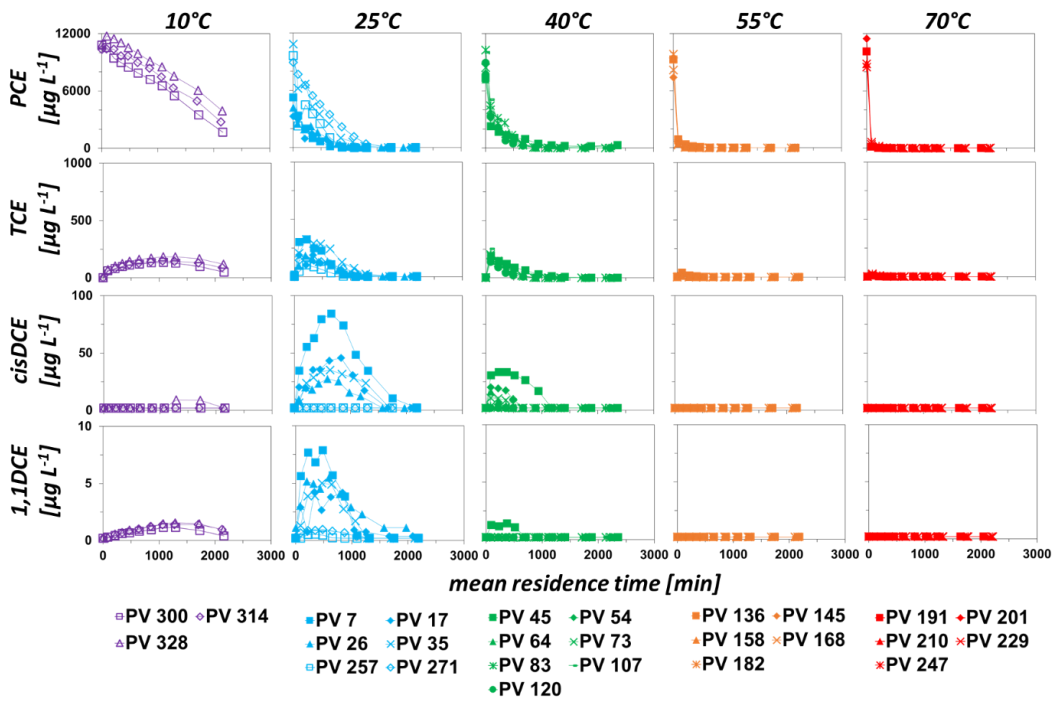

Fig. S4.7: *Tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis- dichloroethylene (DCE), and 1,1DCE concentration profiles for Gotthart–Maier cast iron (GM) at 10 °C, 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C, at respective exchanged pore volumes.*

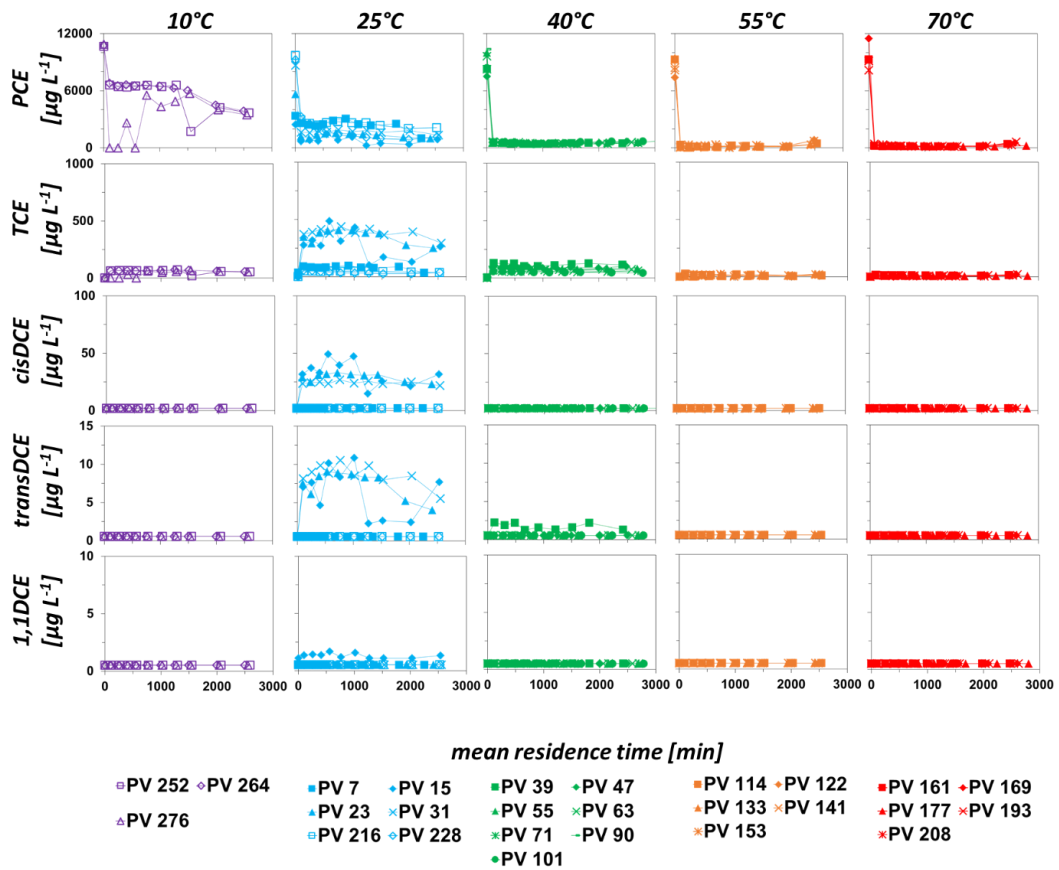

Fig. S4.8: *Tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis- dichloroethylene (DCE), transDCE, and 1,1DCE concentration profiles for ISPAT sponge iron (IS) at 10 °C, 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C, at respective exchanged pore volumes.*

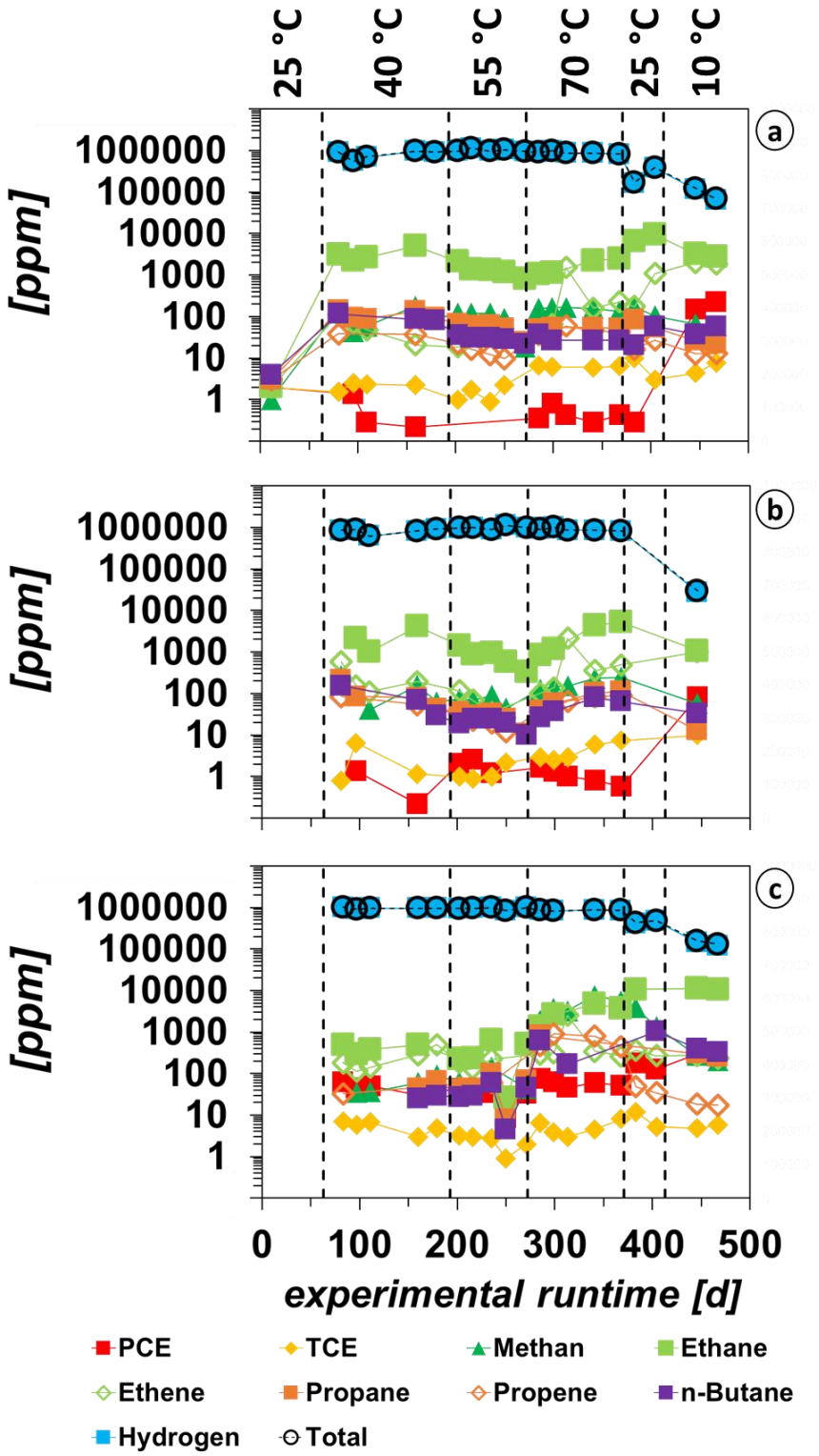

Fig. S4.9: *Composition of the discharged gas phase (in ppm) over the experimental runtime and different temperature phases in column experiments with (a) Gotthart–Maier iron (GM), (b) Peerless iron (PL), and (c) ISPAT iron (IS).*

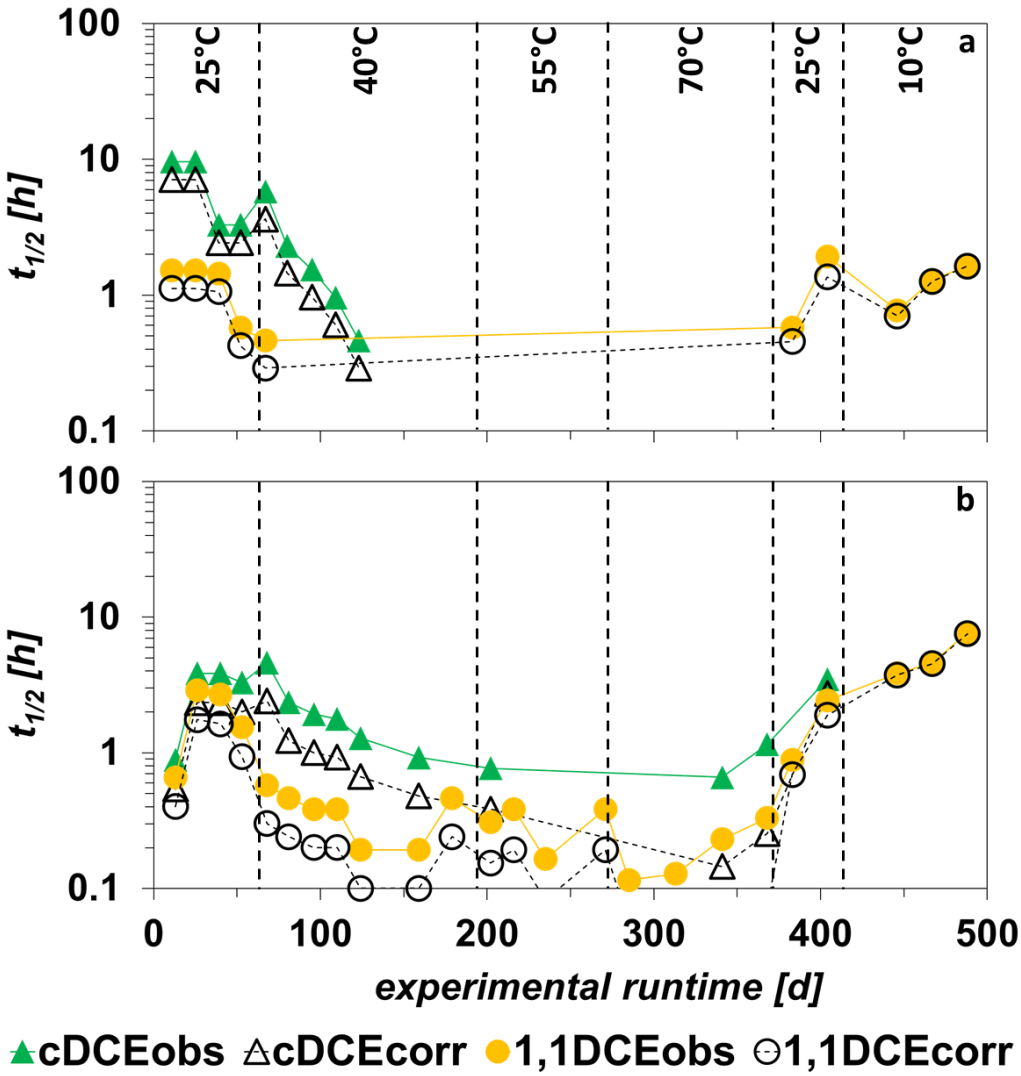

Fig. S4.10: *Observed (obs) and gas phase corrected (corr) 1,1- dichloroethylene (DCE) and cis-DCE half-lives at 10 °C, 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C versus the experimental runtime for (a) Gotthart–Maier cast iron (GM) and (b) Peerless cast iron (PL).*

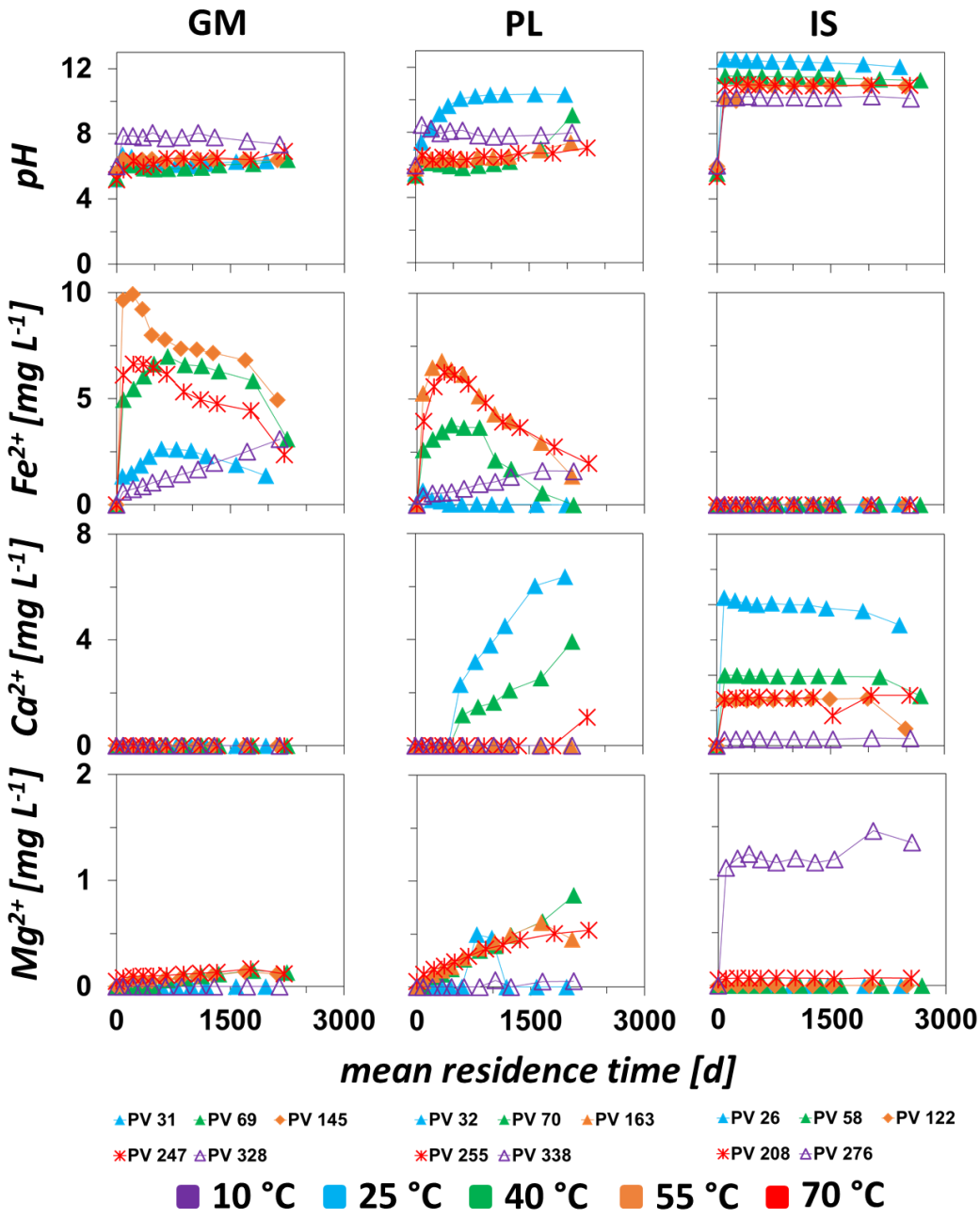

Fig. S4.11: *Representative profiles of pH value and concentrations of Fe^{2+}, Ca^{2+}, and Mg^{2+} over the residence time in column experiments with Gotthart–Maier iron (GM), Peerless iron (PL), and ISPAT iron (IS) at 10 °C to 70 °C.*

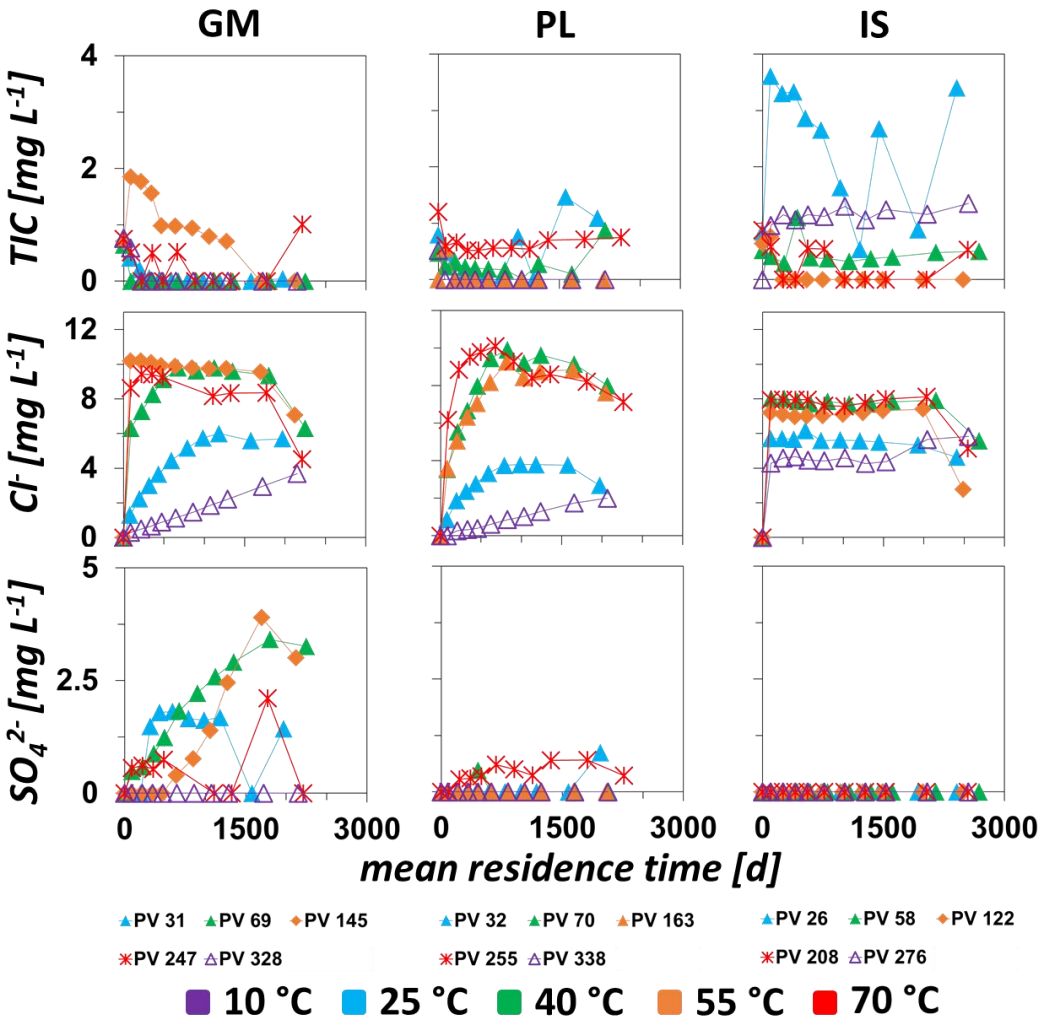

Fig. S4.12: *Representative concentration profiles of total inorganic carbon (TIC), Cl^-, and SO_4^{2-} over the residence time in column experiments with Gotthart–Maier iron (GM), Peerless iron (PL), and ISPAT iron (IS) at 10 °C to 70 °C.*

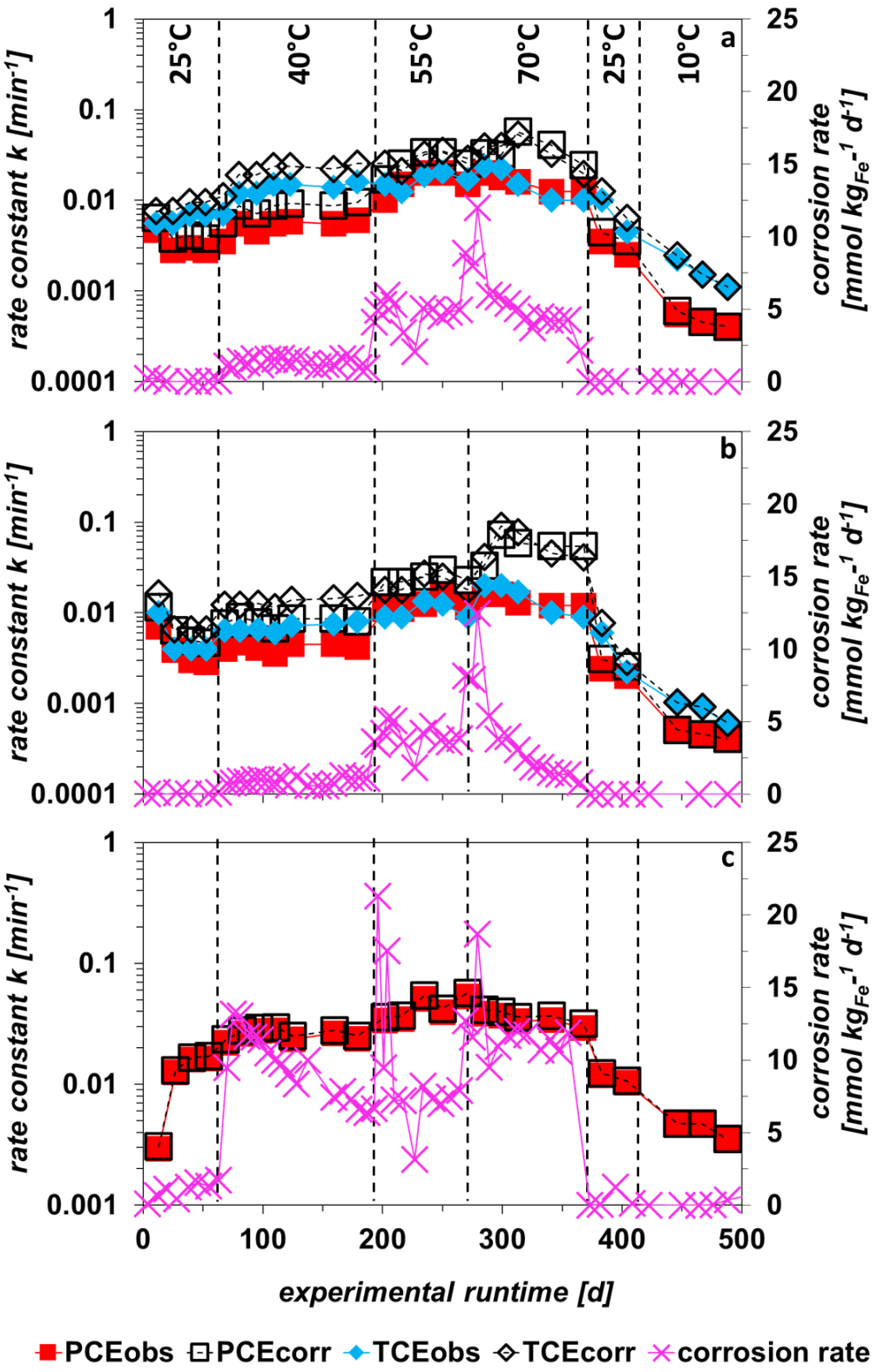

Fig. S4.13: Observed (obs) and corrected (corr) tetrachloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE) rate constants (min^{-1}), and the anaerobic iron corrosion rate (mmol kg^{-1} d^{-1}) at 10–70 °C for (a) Gotthart–Maier cast iron (GM), (b) Peerless cast iron (PL), and (c) ISPAT sponge iron (IS).

5 Significance of temperature as a key driver in ZVI PRB applications for PCE degradation

Dieses Kapitel Basiert auf einem Manuskript von Metzgen A. D., Dahmke A., und Ebert M., das in der Fachzeitschrift *Journal of Contaminant Hydrology* eingereicht wurde und sich zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Dissertation im fortgeschrittenen Reviewprozess befand, wobei es bereits, nach entsprechenden Anpassungen, zur Publikation vorgeschlagen wurde.

5.1 Abstract

We report on the potential of elevated groundwater temperatures and zero-valent iron permeable reactive barriers (ZVI PRBs), for example, through a combination with underground thermal energy storage (UTES), to achieve enhanced remediation of chlorinated hydrocarbon (CHC) contaminated groundwater. Building on earlier findings concerning deionized solutions, we created a database for mineralized groundwater based on temperature dependence of tetrachloroethylene (PCE) degradation using two popular ZVIs (i.e., Gotthart–Maier cast iron [GM] and ISPAT sponge iron [IS]) in column experiments at 25 °C–70 °C to establish a temperature-dependent ZVI PRB dimensioning approach. Scenario analysis revealed that a heated ZVI PRB system in a moderate temperature range up to 40°C showed the greatest efficiency, with potential material savings of ~55 % to 75 %, compared to 10 °C, considering manageability and longevity. With a 25 °C–70 °C temperature increase, rate coefficients of PCE degradation increased from $0.4 \pm 0.0\ h^{-1}$ to $2.9 \pm 2.2\ h^{-1}$ (GM) and $0.1 \pm 0.1\ h^{-1}$ to $1.8 \pm 0.0\ h^{-1}$ (IS), while TCE rate coefficients increased from $0.6 \pm 0.1\ h^{-1}$ to $5.1 \pm 3.9\ h^{-1}$ at GM. Activation energies for PCE degradation yielded 32 kJ mol^{-1} (GM) and 56 kJ mol^{-1} (IS). Temperature-dependent anaerobic iron corrosion was key in regulating mineral precipitation and passivation of the iron surface as well as porosity reduction due to gas production.

5.2 Introduction

Effective temperature control plays a key role in groundwater remediation efficiency in many respects, from both technical and economic perspectives. Remediation techniques, including air sparging, steam injection, or soil vapor and multiphase extraction, are managed by temperature control to achieve a certain contaminant mobility (Koproch et al., 2019; Schwardt et al., 2021) and may thus be more efficient than conventional pump and treat measures (Vidonish et al., 2016). Moreover, intentional temperature-induced microbial activity increase (Metze et al., 2021) is already known to boost the efficiency of bioremediation (Ni et al., 2018; Wang et al., 2022), with implications for monitored or enhanced natural attenuation (MNA and ENA) measures. For abiotic passive remediation systems, such as zero-valent iron (ZVI) permeable reactive barriers (PRBs)—already widely used in remediating chlorinated hydrocarbon (CHC)-contaminated groundwater (Fu et al., 2014; Singh et al., 2023)—temperature has considerable potential to enhance remediation efficiencies (Metzgen et al., 2022). Studies on the temperature dependence of contaminant degradation on ZVI are rare (i.e., degradation of carbon tetrachloride [CCl_4] (Scherer et al., 1997), trichloroethylene [TCE] (O'Hannesin and Przepiora, 2004; Sivavec and Horney, 1995; Su and Puls, 1999; Tratnyek et al., 2003), and tetrachloroethylene [PCE] (O'Hannesin and Gillham, 1998)) and almost exclusively have the secondary goal of scaling laboratory results to regular groundwater temperatures. However, a recent study (Metzgen et al., 2022) observed a two- to thirteen-fold increase in CHC removal efficiency in deionized water in response to a temperature increase from 25 °C to 70 °C in column experiments, with the implication of potential material savings for such a heated ZVI PRB remediation approach, and hypothetical scenario considerations have already been made (Fatemi et al., 2008). To ensure correct dimensioning of ZVI PRBs, it is necessary to

determine the temperature-dependent CHC degradation behavior in mineralized groundwater to facilitate temperature-dependent implementation and assess the system's efficiency with respect to economy, manageability, and longevity.

Moreover, the potential effects of rising groundwater temperatures are not only relevant to ZVI PRBs. All other groundwater remediation technologies and groundwater-use scenarios (e.g., drinking water production or the utilization of the geological subsurface for thermal energy storage) will also be affected. A temperature increase of 4 °C to 5 °C is anticipated due to climate change in the northern hemisphere (Menberg et al., 2014; Taylor and Stefan, 2009), while global groundwater temperatures already range from 5 °C to >20 °C (Riedel, 2019), with urban infrastructure creating urban heat islands associated with increased groundwater temperatures by 13 °C to 40 °C (Epting et al., 2017; Menberg et al., 2013a). Urban groundwater temperature increases have not directly been studied in the context of MNA and ENA measures. Against the backdrop of even higher groundwater temperatures, underground thermal energy storage (UTES) for climate-neutral temperature control of urban infrastructure raises the question of the potential use of contaminated aquifers to capitalize on synergy effects by boosting the efficiency of degradation measures (Metzgen et al., 2022; Wang et al., 2022). It is also possible to minimize conflicts of use when UTES is realized at contaminated sites rather than in otherwise usable aquifers, particularly in areas with high heat-demand densities (Kallesøe and Vangkilde-Pedersen, 2019; Wang et al., 2022). In the context of UTES applications, cyclic seasonal groundwater temperature changes in the range of 15 °C to ~80 °C are expected, with high temperatures confined to a narrow area (Bloemendal et al., 2018; Fleuchaus et al., 2021; Fleuchaus et al., 2018).

This broad range of temperatures in combination with the numerous possible site-specific geochemical conditions suggests that accurate dimensioning of a heated ZVI PRB approach—possibly in intentional combination with UTES—requires an appropriate site-specific preliminary study. While no deviation from the common guidelines for PRB construction (Burmeier et al., 2006; Gavaskar et al., 2000; ITRC, 2005b; Powell and Powell, 1998; Powell and Puls, 2002; Smith et al., 2003; UK Environment Agency, 2002; USEPA, 1998) would be anticipated, it would be necessary to implement a study at different temperatures, using a corresponding temperature-dependent dimensioning approach to evaluate these preliminary tests or to allow for a range estimate based on known thermodynamic data in terms of CHC degradation behavior and site-specific hydraulics. To establish such a temperature-dependent ZVI PRB dimensioning approach, it is necessary to investigate the corresponding temperature-dependent processes and parameters when using ZVI to degrade CHCs at elevated temperatures.

Aside from the main CHC degradation kinetics, with activation energies (E_a) in the range of 15–62 kj mol^{-1} (Gavaskar and Chen, 2004; Metzgen et al., 2022; Sivavec and Horney, 1995; Su and Puls, 1999), temperature is also known to affect the reaction pathways of CHC degradation (Arnold and Roberts, 2000), for which a shift between hydrogenolysis and reductive β-elimination was reported with increasing temperatures in low ionized solutions, revealing the potential to produce more volatile—albeit potentially less toxic—metabolites and reaction products (Metzgen et al., 2022). Nevertheless, CHC degradation on ZVI is complex, and various processes, including anaerobic corrosion kinetics of granular ZVIs (Jin suk O et al., 2009; Metzgen et al., 2021; Reardon, 2005, 1995), the associated H_2 gas phase formation (Ruhl et al., 2012; Ruhl and Jekel, 2014; Zhang and Gillham, 2005), the formation of surface-passivating mineral precipitates (Bae et al., 2018; Jin suk O et al., 2009; Kohn et al., 2005; Parbs et al., 2007b), and the competition of different oxidants (Dolinová et al., 2017; Gu et al., 2002; Niño de Guzmán et al., 2018; Van Nooten et al., 2008; Wilkin et al., 2003), must be considered in groundwater environments. As an important side

reaction of ZVI, an initial increase in the anaerobic iron corrosion rate has been reported with increasing temperature; however, due to the passivation of the iron surface, a mostly temperature-independent long-term corrosion behavior is obtained (Metzgen et al., 2021). In this context, H_2 gas production poses the potential of gas clogging (Ruhl and Jekel, 2014; Zhang and Gillham, 2005), with an increasing risk at elevated temperatures (Metzgen et al., 2022). Additionally, passivation of the iron surface by corrosion products and other secondary precipitated minerals may also affect CHC degradation (Jin suk O et al., 2009; Parbs et al., 2007b) at increased temperatures (Metzgen et al., 2022). Depending on the water composition and the availability of bicarbonate, precipitation of carbonate minerals is common (Ruhl et al., 2011). with further implications for ZVI PRBs' reactivity, porosity, and permeability (Li et al., 2006; Parbs et al., 2007b; Santisukkasaem and Das, 2019). Temperature-dependent structural or compositional differences in the passive film may also be significant in this respect (Metzgen et al., 2021).

Following classic preliminary column experiments, commonly used in site-specific characterization for the implementation of ZVI PRBs, this study aims to extend this approach by additionally investigating the influence of temperature (25 °C–70 °C) on PCE degradation on two widely used ZVIs (Gotthart–Maier cast iron and ISPAT sponge iron) under simulated groundwater conditions, to establish a dimensioning approach for temperature-controlled ZVI PRB systems. In a scenario analysis, using the dimensioning approach, the temperature-dependent efficiency of a heated ZVI PRB is investigated under numerous influencing factors, including groundwater flow velocity, iron surface passivation, temperature-dependent changes in PCE inflow concentrations (Koproch et al., 2019), and metabolite formation. The investigation of temperature effects on the reaction kinetics includes the quantification of the fractionation of metabolized degradation products based on reaction pathways, following Arnold and Roberts (Arnold and Roberts, 2000). The temperature effect on side reactions (i.e., anaerobic corrosion with subsequent gas production and the precipitation of secondary minerals) and the subsequent effect on porosity and passivation of the reactive surface are also quantified in terms of their influence on CHC degradation at elevated temperatures.

5.3 Materials and Methods

5.3.1 Solids and Solution

Table 5.1 presents the specifications of the two commercially granular ZVIs investigated in this study—Gotthart–Maier cast iron (GM) and ISPAT sponge iron (Responge®, IS).

Table 5.1: *Specifications of the two zero-valent irons (ZVI), i.e., Gotthart–Maier iron (GM), and an ISPAT iron sponge (IS), with literature data on the surface area (Friedrich et al., 2010; Jin suk O et al., 2009), total Fe(0) content and surface element distribution (Friedrich et al., 2010).*

Manufacturer		Gotthart–Maier Metallpulver, Rheinfelden, Germany	ISPAT, Hamburg, Germany
Grain shape/type		Columnar to platy	Iron sponge
Grain size	**[mm]**	0.15 – 3	6 – 16
Porosity	**[-]**	0.53	0.67
Surface area	**[m²/g]**	0.51 ± 0.12*	1+
tot. Fe(0) content+	**[mass %]**	~90	~95
surface element distribution+	**Fe [mass %]**	60	55
	O [mass %]	10	15
	C [mass %]	26	12
	S [mass %]	0.1-0.3	0
	Si [mass %]	1	4

*(Jin suk O et al., 2009)

+*(Friedrich et al., 2010)*

The feed solution was prepared using tap water as a groundwater surrogate or "simulated groundwater" and high-purity PCE (Merck) added to a target concentration of 10 mg L^{-1}. The composition of the simulated groundwater used for the influent solution changed due to well maintenance on day 100, during the 40 °C experimental phase (Table 5.2).

Table 5.2: *Concentrations of groundwater constituents in the inflow solution before and after the change in water chemistry.*

Constituent	before day 100	after day 100
	mg L^{-1} (except pH)	
pH	7.7±0.2	7.9±0.2
sodium	15±0.3	17±0.8
potassium	3±0.03	3.5±0.2
calcium	131±1.3	101±2.6
magnesium	9.1±0.1	11±0.4
$iron_{diss.}$	<0.015	<0.015
manganese	<0.007	<0.007
silicon	13±0.4	9.4±0.2
chloride	33±0.7	20±0.5
sulfate	54±1.6	10±0.5
nitrate	0.8±0.1	1.5±0.1
inorganic carbon	69±2.5	70±7

5.3.2 Column Setup and Operation

Two HDPE columns (10 cm i.d., 55 cm long)—each fitted with 9 sampling ports located 7, 10, 13, 16, 20, 25, 30, 35, and 45 cm from the influent end—were used. A 5-cm layer of quartz sand was placed at each column's inlet to ensure a one-dimensional flow before the iron treatment zone. The feed solution was stored in collapsible 20-L tedlar bags to prevent loss of PCE by volatilization. Given that the simulated groundwater had not been degassed, the feed solution may have contained oxygen. However, no oxygen was determined over the flow path in both columns. Both columns received the same feed solution, which was pumped through the columns at a flow rate of 1 ml min^{-1} using an Ismatec Reglo peristaltic pump. The flow velocity (v_a) in the columns was 0.34 ± 0.02 m d^{-1} (GM) and 0.27 ± 0.02 m d^{-1} (IS) which resulted in a residence time of 35 ± 1.6 h (GM) and 45 ± 3.5 h (IS) and a total of 244 and 195 exchanged pore volumes (PV), respectively. Volumetric measurement of gas production by anaerobic corrosion at each column's effluent end was facilitated by 2 L gas traps. The quantification of the gas composition was facilitated by a septum attached to the uppermost cap of each gas trap. The temperature of the gas phase throughout the test period was 21.8 ± 0.8 °C. A pressure transducer (Sensor Technics) attached to each column allowed quantification of the gas volume trapped within the porosity of the iron granules, as described by Metzgen et al. (2022).

A fluid recirculation temperature control unit (Huber KISS K6) allowed the columns to be heated by pumping water through silicon tubes that encircled the columns. The columns were insulated with a 2-cm layer of Armaflex to enhance heating efficiency and minimize heat loss. PT100 temperature sensors (three per column: 3, 32, and 47 cm from the inlet) connected to a PC fitted with a RedLab facilitated temperature logging. The experiments were run continuously, with a starting temperature of 25 °C, followed by 40 °C, 55 °C, and 70 °C. The temperature was increased

in each case after the data indicated the system's quasi-stationary state at the current temperature. The overall temperature accuracy was ± 1.7 °C or better.

Samples from the column's inflow, ports, and outflow were taken regularly (every ~10 PV) and analyzed for volatile organic compounds (VOCs), H_2, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, $Fe_{diss.}$, $Mn_{diss.}$, $Si_{diss.}$, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, acetate, formate, pH, total inorganic carbon (TIC), and total organic carbon (TOC). pH measurement was performed in an appropriately temperature-controlled measuring cell. All samples (except VOCs, H_2, and pH) were filtered with a regenerated cellulose (0.2 µm pore size), and samples for cation analysis were acidified with HNO_3. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES; VARIAN VISTA AX) was used to analyze Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, $Fe_{diss.}$, $Mn_{diss.}$ And Si_{diss}. Ammonium was determined photometrically using a Spectroquant Ammonium test kit (Merck) on a Specord 205 photometer (Analytic Jena) at a wavelength of 690 nm. Analysis of chloride, sulfate, and nitrate was performed by ion chromatography using a Metrohm 881 Compact IC pro. TIC and total carbon (TC) were detected using a TIC/TOC analyzer (Analytik Jena multi N/C 2100 S), while TOC was determined as the difference between TC and TIC. Hydrocarbons (i.e., methane, ethane, propane) were measured using a Hewlett-Packard 6890 gas chromatograph equipped with a headspace autosampler and a combination of flame ionization detector and electron collision detector (FID/ECD). pH was determined using a SenTix 81 electrode. For quality assurance, a 3–8 point external calibration was conducted for each analyte in the respective measurement intervals, and additional control standards were measured after 5–10 samples in each run. Deviation in the control samples was <5 % for the analysis of cations, anions, and TIC/TOC samples. Deviation of 5–10 % in the control samples for gas chromatographic analysis was deemed acceptable.

5.3.3 Determination of Kinetics

CHC degradation parameters (i.e., degradation rate constants of substance i (k_i) and molar transfer coefficients for the degradation of substance i to its respective daughter product j ($f_{i\rightarrow j}$)) were derived from a simplified first-order reaction scheme (Metzgen et al., 2022), based on a more complex multispecies chain decay model originally introduced by Sudicky et al. (2013) and Hwang et al. (2015). The adopted approach facilitated the description of PCE degradation following degradation pathways in accordance with Arnold and Roberts (2000) using a successive-fit algorithm and applying the reaction scheme to the degradation profiles, beginning with PCE (k_{PCE}), followed by TCE (k_{PCE}, f_{PCE_TCE}) and, finally, the isomers of DCE (k_{tDCE}, f_{PCE_tDCE}, f_{TCE_tDCE}; k_{cDCE}, f_{PCE_cDCE}, f_{TCE_cDCE}; $k_{1,1DCE}$, $f_{TCE_1,1DCE}$). Given that the molar transfer coefficients exhibited temperature-dependent behavior following the first assessment of the fitting algorithm, a respective mean molar transfer coefficient per temperature step, ZVI type, and metabolite were calculated, and the successive-fit algorithm was reapplied, with only rate coefficients adjusted this time.

The anaerobic iron corrosion rates were assessed using hydrogen evolution during the corrosion process and the accumulation of the produced gas phase in the gas traps under the assumption of the ideal gas law (Metzgen et al., 2022; Metzgen et al., 2021; Reardon, 1995). Corrosion rates were determined at a 1-week time interval.

5.4 Results and Discussion

5.4.1 Temperature dependent evolution of CHC degradation

From 25 °C to 70 °C, the column experiment with GM revealed a complete CHC degradation, whereas an incomplete degradation was observed at IS with a shift along the flow path with ongoing experimental runtime at 25 °C and mostly stable profiles at 40, 55, and 70 °C (Fig. 5.1; Chap. 5.6,

Fig. A5.6 and A5.7). At 25 °C and 40 °C, residual PCE concentrations of 1200±40 µg L^{-1} and 660±270 µg/L^{-1}, respectively, remained in the IS column after the first half of the flow path, while at 55 °C and 70 °C, PCE degradation occurred at the beginning of the flow path. However, residual PCE concentrations of 600±100 µg/L^{-1} remained. Steady-state PCE degradation profiles from 25 °C to 55 °C are similar at GM, with little difference in concentration decline over the residence time, whereas the concentration decline was accelerated from 55 °C to 70 °C when the concentration decreased. PCE degradation at IS exhibited similar behavior, with an even slower concentration decrease at 40 °C compared to 25 °C. However, at 55 °C and 70 °C, an accelerated PCE concentration decrease was observed at IS. PCE was degraded to the chlorinated metabolites TCE and cis-DCE at both iron grades, while trans-DCE was detected at IS and 1,1-DCE at GM only.

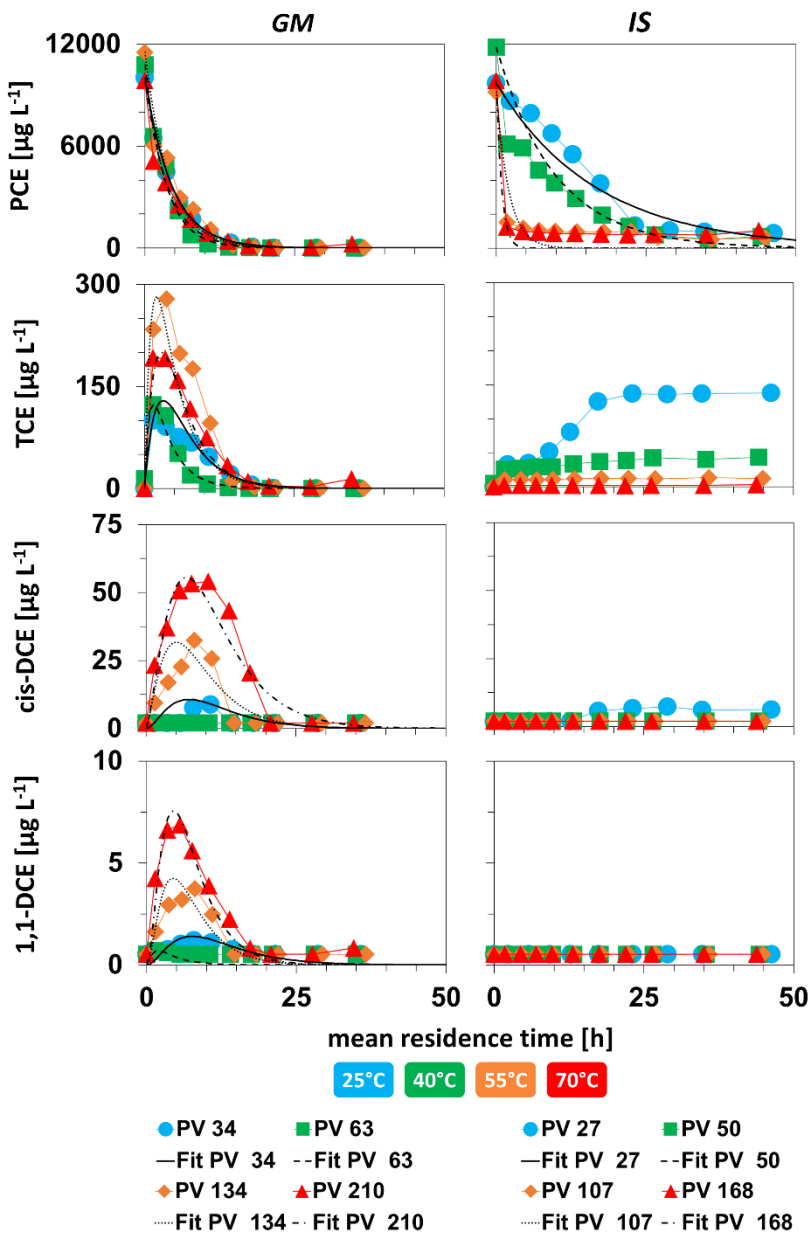

Fig. 5.1: *Concentration profiles for tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis-dichloroethylene (DCE), and 1,1-DCE for Gotthart–Maier cast iron (GM) and ISPAT sponge iron (IS) at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C at different exchanged pore volumes and the corresponding model curves fitted according to the kinetic evaluation approach. All concentration profiles obtained for both zero-valent irons (ZVIs) and detected metabolites at all temperatures can be viewed in the Appendix (Chap. 5.6, Fig. A5.6 and A5.7).*

With increasing temperatures, column experiments with GM revealed increasing maximum concentrations of TCE, cis-DCE, and 1,1-DCE by up to 1.7-fold, while IS showed decreasing maximum metabolite concentrations of up to ~90 % (Chap. 5.6, Table A5.5). For GM, ethane and ethene accounted for up to 90 % of DOC at the column effluent from 25 °C to 70 °C. However, increased ethyne formation (up to 40 % of effluent DOC) occurred as temperatures increased. For IS, ethane and ethene accounted for up to 70 % of the column effluent DOC, with up to 20 % propane and propene also among the main degradation products (Chap. 5.6, Table A5.5). Methane proportion increased sharply with increasing temperatures, with up to ~35 % of the column effluent

DOC attributable to methane at 70 °C. The proportion of other short-chain hydrocarbons was generally less than 5 %. No major release of CHCs into the gas phase was detected, since it consisted almost entirely of hydrogen with CHC concentrations below 10 ppm for GM and in the order of 100 ppm for IS (Chap. 5.6, Fig. A5.8). Alkanes and alkenes typically remained below 1 % of the total gas phase composition. For GM, the fraction of CHCs transferred into the gas phase compared to CHCs introduced at the inlet is <0.1 %, while for IS, this fraction increased from ~6 % at 25 °C to a maximum of 58 % at 55 °C (total average 22 ± 16 %). A higher discharged fraction of CHCs into the gas phase than for GM is unsurprising for IS, given that no complete CHC degradation occurred and that partitioning was thus possible across the entire flow path. Nevertheless, gas production appears to be a crucial aspect for the gaseous discharge of CHCs in this context, given the increased stripping of CHCs with increasing gas discharge rates compared to a previous study (Metzgen et al., 2022). The assumption that a gaseous discharge of CHCs occurred at IS is supported by a low average chloride recovery rate theoretically released from CHC degradation at the end of the flow section of 85 ± 7 %, while for GM, without the indication of a gaseous CHC discharge, it is 100 ± 5 %.

5.4.2 Temperature-dependent CHC degradation kinetics considering the influence of side reactions

Changes in porosity due to mineral precipitation and retained gas volume significantly affect residence time (Kamolpornwijit and Liang, 2006; Vikesland et al., 2003), hence the determination of degradation kinetics. Given that mineral precipitation proceeded in a heterogeneously distributed manner along the flow path, as described in chapter 5.4.3, residence times were corrected section-wise, using the respective inter-port porosity decreases determined at each sampling event. Additionally, the retained gas volume, also described in chapter 5.4.3, was accounted for on the assumption that it was homogeneously distributed across the columns, and its linear influence on residence times was also considered in determining rate constants (k) and activation energies (E_a). Kinetic data for substance i are shown and discussed with ($k_{i_{corr}}$, $E_{a_{i,orr}}$) and without ($k_{i_{obs}}$, $E_{a_{i,obs}}$) porosity decrease-dependent residence time corrections.

Since the metabolites of PCE degradation merely formed but did not degrade in the IS column, it was not possible to determine their degradation kinetics. At GM, the molar transfer coefficients for the degradation of substance i to its metabolite j ($f_{i\rightarrow j}$) showed a specific value range at each temperature step. Furthermore, $f_{i\rightarrow j}$ was observed to increase with rising temperatures (Chap. 5.6, Fig. A5.9). Therefore, after the first adjustment of $f_{i\rightarrow j}$, an average molar transfer coefficient per temperature step and metabolite was calculated for GM ($\overline{f_{i\rightarrow j}}$) (Chap. 5.6, Fig. A5.9), and the adjustment of rate constants was subsequently repeated. Fig. 5.1 presents a selection of the corresponding fitted model curves.

One possible explanation for the slower PCE degradation on IS at all temperature stages compared to degradation on GM is IS' significantly higher corrosion (Fig. 5.2), which appears to allow for a generally stronger passivation of the iron surface with corresponding effects on contaminant degradation. The assumption of stronger formation of surface precipitates is supported by corresponding SEM and EDX images (Chap. 5.6, Fig. A5.10Fig. A5.11). Moreover, the different initial surface properties of the two ZVIs, with different surface elements (Table 1), may also contribute to the variation in (temperature-dependent) CHC degradation behavior. Moreover, at GM, the interpretation of $k_{PCE_{obs}}$ indicates an assumed decline in PCE degradation efficiency with increasing temperatures (Table 5.4, Fig. 5.2). Chlorinated metabolites of PCE degradation on GM revealed a minor increase in degradation efficiency, with a high fluctuation of $k_{i_{obs}}$ over the range

of temperatures, whereas $k_{i_{corr}}$ showed a 5- to 16-fold increase with increasing temperatures (25 °C–70°). Temperature influence increases with dechlorination (Table 5.4, Fig. 5.2). At IS, $k_{PCE_{obs}}$ and $k_{PCE_{corr}}$ behaved similarly due to the lower retained gas volume than at GM but revealed a more pronounced temperature effect (Table 5.4, Fig. 5.2) with a 14-fold increase in $k_{PCE_{corr}}$ from 25 °C to 70 °C (7-fold at GM).

Table 5.3: *Observed ($k_{i_{obs}}$) and porosity reduction-corrected ($k_{i_{corr}}$) average rate coefficients [h^{-1}] of chlorinated hydrocarbons (CHC) degradation for Gotthart–Maier cast iron (GM) and ISPAT sponge iron (IS) at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C.*

	T	PCE				TCE				cis-DCE				1,1-DCE			
		obs		corr		obs		corr		obs		corr		obs		corr	
		$\bar{X}$	+/-	$\bar{X}$	+/-	$\bar{X}$	+/-	$\bar{X}$	+/-	$\bar{X}$	+/-	$\bar{X}$	+/-	$\bar{X}$	+/-	$\bar{X}$	+/-
	[°C]	[h^{-1}]				[h^{-1}]				[h^{-1}]				[h^{-1}]			
GM	25	0.2	0.0	0.4	0.0	0.3	0.1	0.6	0.1	0.6	0.6	0.5	0.3	0.3	0.2	0.6	0.5
	40	0.3	0.1	0.6	0.1	0.8	0.3	1.8	0.8	1.4	0.0	0.7	0.0	4.3	2.3	6.0	3.7
	55	0.3	0.0	0.5	0.0	0.6	0.0	1.3	0.1	0.6	0.1	1.4	0.2	0.7	0.2	1.5	0.5
	70	0.3	0.0	2.9	2.2	0.5	0.1	5.1	3.9	0.2	0.0	2.3	1.5	0.9	0.1	9.7	7.0
IS	25	0.1	0.0	0.1	0.1												
	40	0.1	0.0	0.1	0.0												
	55	0.5	0.2	1.1	0.1												
	70	1.1	0.0	1.8	0.0												

At GM, $k_{i_{corr}}$ increases at the beginning of a temperature step, followed by a temperature-dependent decline over the experimental runtime—20 % at 25 °C and up to 80 % at 70 °C. IS, meanwhile (except at 25 °C) revealed a stable CHC degradation behavior after each temperature increase (Fig. 5.2).

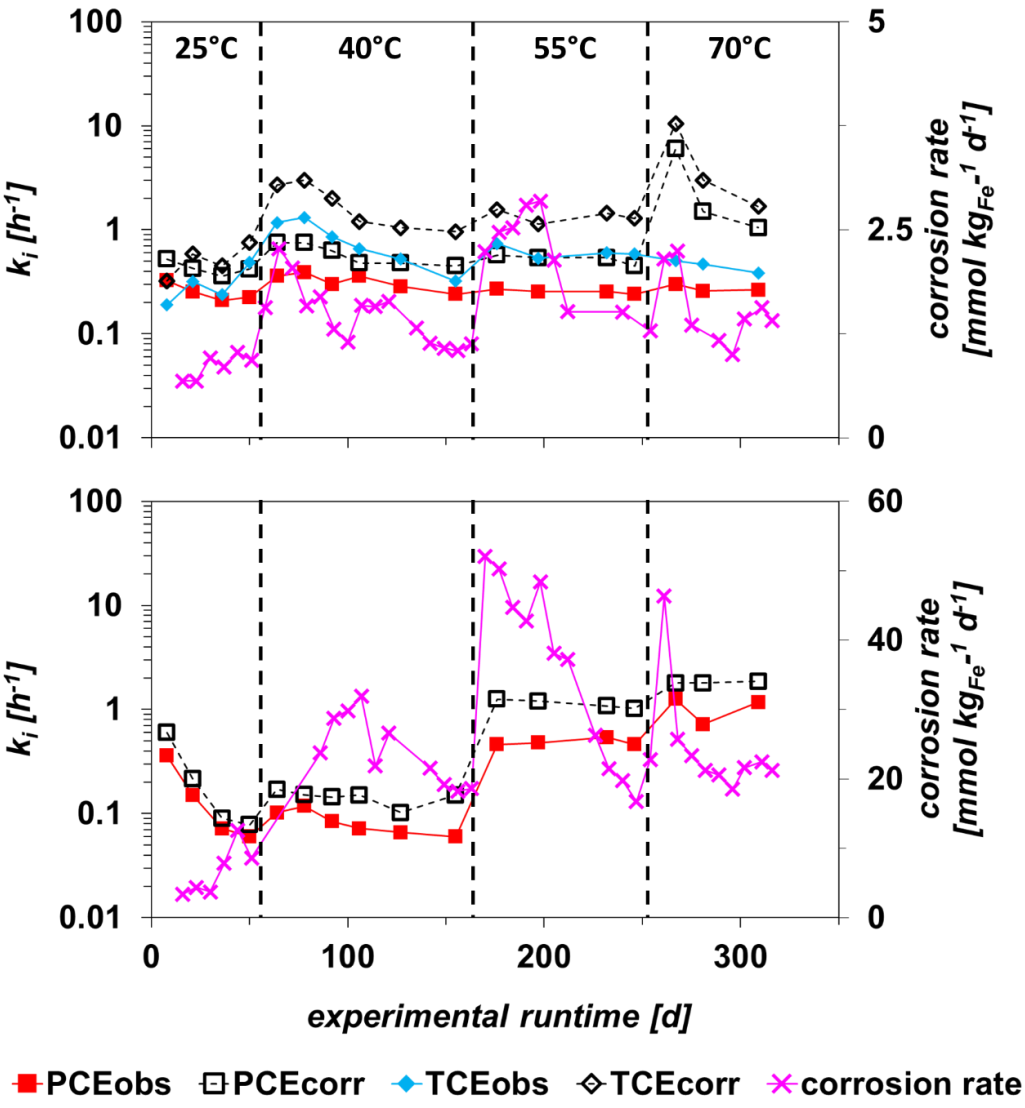

Fig. 5.2: *Observed ($k_{i_{obs}}$) and porosity reduction-corrected rate coefficients ($k_{i_{corr}}$) for tetrachloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE) degradation and the anaerobic iron corrosion rate at 25–70 °C for (above) Gotthart–Maier cast iron (GM) and (below) ISPAT sponge iron (IS). Development of further rate coefficients (k_{obs} and k_{corr}) of cis- dichloroethylene (DCE), and 1,1-DCE degradation at GM and IS are included in the Appendix (Chap. 5.6, Fig. A5.12).*

Apparently, at GM, this behavior is at least partly an effect of passivation of the ZVI surface controlled by anaerobic iron corrosion since the respective corrosion rates also showed a ~50 % decrease with experimental runtime after an initial temperature-dependent maximum corrosion rate at each temperature step (Fig. 4). Increased passivation performance of precipitates formed at higher temperatures, which has already been described in connection with anaerobic corrosion (Metzgen et al., 2021), may also be instrumental here. The assumption of a surface passivation due to (carbonate) mineral precipitates, with effects on CHC degradation, also appears to be a valid conclusion in view of the occupation of the ZVI surface, with Ca and C visible in SEM and EDX images (Chap. 5.6, Fig. A5.10Fig. A5.11). However, aside from 70 °C, at which the experimental run time was apparently too short, a stable and still temperature-dependent increased long-term CHC degradation behavior (~2.5-fold from 25 °C to 70 °C) was observed at each temperature step after the decrease in rate constants (Fig. 5.2). Thus, at elevated temperatures, anaerobic iron

corrosion is a significant process that may influence CHC degradation via the previously described influence on mineral formation reactions on ZVI.

The $E_{a_{i,corr}}$ of CHC degradation found in this study ranges from ~30 to ~60 kJ mol^{-1}, which is common for ZVI-based CHC degradation reactions (Gavaskar and Chen, 2004; Metzgen et al., 2022; Sivavec and Horney, 1995; Su and Puls, 1999). In contrast to a recently published study with deionized water (Metzgen et al., 2022), the experiments with IS revealed a significantly higher $E_{a_{PCE,corr}}$ compared to GM (Table 5.4). An Arrhenius plot for determining the individual activation energies is included in the Appendix (Chap. 5.6, Fig. A5.13).

Table 5.4: *Activation energies ($E_{a_{i,corr}}$) of chlorinated hydrocarbon (CHC) degradation for Gotthart–Maier cast iron (GM) and ISPAT sponge iron (IS).*

	GM	**IS**
	kJ mol^{-1}	**kJ mol^{-1}**
PCE_{total}	32	56
$PCE_{reduktive\ \beta\text{-}Elimination}$	31	-
$PCE_{Hydrogenolyse}$	39	-
TCE_{total}	34	-
$TCE_{reduktive\ \beta\text{-}Elimination}$	27	-
$TCE_{Hydrogenolyse}$	63	-
cis-DCE	32	-
1,1-DCE	40	-

Under groundwater conditions, as well as in deionized solution an increase in CHC degradation was observed. However, no clear evidence explains the difference in temperature influence on the CHC degradation behavior with a more pronounced temperature effect on IS compared to GM under groundwater conditions whereas a greater temperature effect was observed on GM compared to IS in low ionized solutions. However, the different grain structures in connection with the formation of surface precipitates and thus, the altered influence of contaminant diffusion to the particle surface may be significant and a different mineral assembly can be assumed according to EDX measurements on the ZVIs' surface after the experiments (Chap. 5.6, Fig. A5.10 and Fig. A5.11). Generally, a different degradation behavior of different ZVI grades is common due to differences in the initial abundance of surface elements (Birke et al., 2014; Friedrich et al., 2010).

Another effect of groundwater constituents on CHC degradation is the change in the temperature dependence of the degradation pathways described by Arnold and Roberts (2000) compared to results in deionized solutions (Metzgen et al., 2022). Owing to the degradation scheme (Metzgen et al., 2022) used herein, PCE and TCE degrade to further metabolites following a pseudo-first-order reaction with the aid of corresponding molar transfer coefficients. Thereby, temperature-dependent rate constants and activation energies of the partial reaction (i.e., hydrogenolysis and reductive β-elimination) may be determined. While degradation via hydrogenolysis likely shifts to reductive β-elimination with increased temperature in deionized solutions (Metzgen et al., 2022), the opposite trend was observed under groundwater conditions, indicated by a higher $E_{a_{i,corr}}$ of the respective hydrogenolysis reaction than the reductive β-elimination (Table 5.4). This is further supported by the increased concentrations of chlorinated ethenes with increasing temperatures

(Table A5.5). Therefore, we may assume that, in groundwater conditions with increasing temperatures on solid granular iron grades such as GM, fewer volatile metabolites of PCE degradation will be formed, while at lower dissolved water constituent concentrations (Metzgen et al., 2022), more volatile metabolites, such as dichloroacetylene, will be formed as temperatures increase.

5.4.3 Temperature-dependence of side reactions

The main difference between the two types of simulated groundwater used for the experiments was the lower calcium and sulfate concentration in the second solution used (Table 5.2, Fig. 5.3). However, no effect of those slight differences in water composition was observed on any other constituent or the degradation behavior after 100 days of operation.

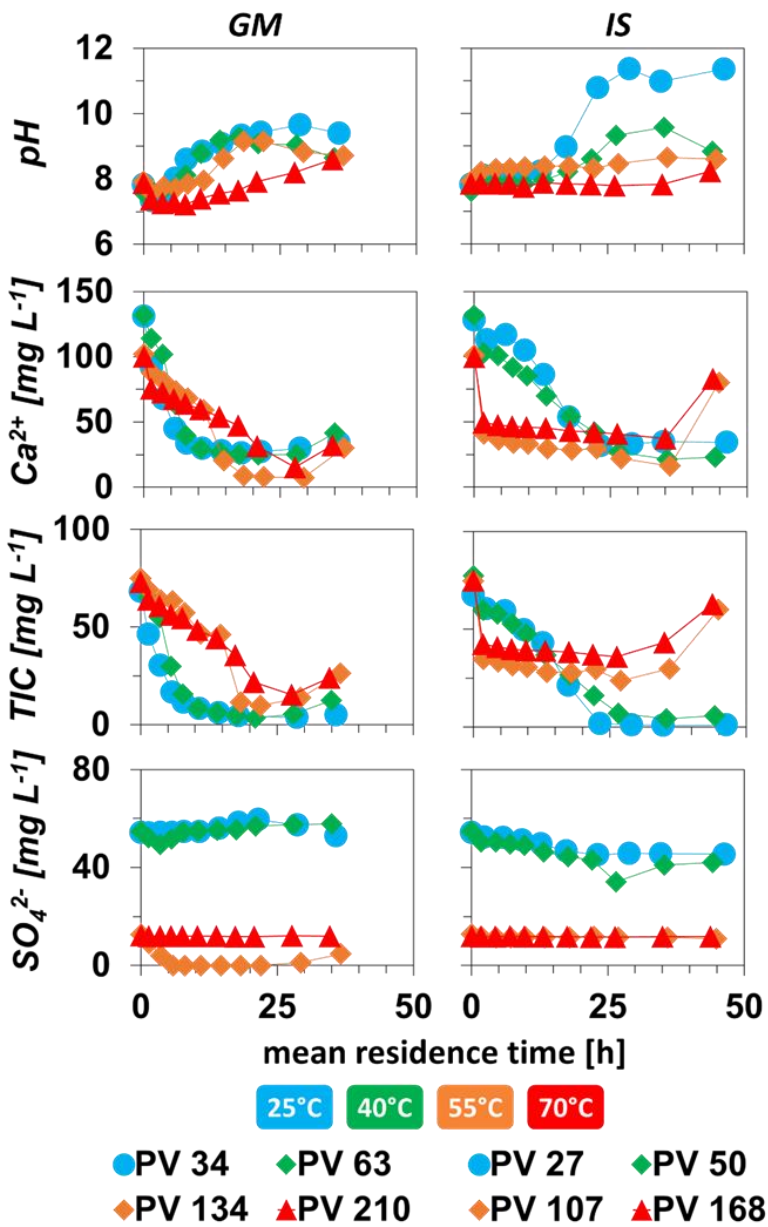

Fig. 5.3: *Representative concentration profiles for the development of pH, Ca^{2+}, TIC, and sulfate over the residence time in column experiments with Gotthart–Maier cast iron (GM) and ISPAT sponge iron (IS) at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C. Further concentration profiles of Mn, Si, NH_4^+, H_2, and Cl^- are provided in the Appendix (Chap. 5.6, Fig. A5.14).*

Anaerobic iron corrosion is a major influencing factor in pH, particularly visible at GM, since pH revealed a slower increase over residence time with a shift along the flow path when (dissolved) hydrogen production rates—a proxy for the corrosion process—decreased (Fig. 5.3; Chap. 5.6, Fig. A5.15). Initially, at 25 °C, this led to increased pH at the beginning of the flow path from 7.5 to 9.5 at GM and 12 at IS, while decreasing hydrogen production rates induced a shift in pH increase further along the flow pass, particularly visible at GM where a maximum of pH 8.6 was observed at the experiments' conclusion. Through pH regulation via OH^- production, anaerobic iron corrosion controls precipitation of carbonate minerals, as indicated by the immediate decrease in TIC and Ca precipitation rates as hydrogen production declined (Fig. A5.15a). Moreover, mineral precipitation accelerated with each temperature-dependent increase in iron corrosion (Fig. A5.15 and Fig. 5.2). IS revealed a likely precipitation of sulfate-bearing green rust phases, indicated by a decrease in sulfate concentrations with a simultaneous pH increase, whereas the slight increase in sulfate concentration over the residence time at GM can be attributed to desorption processes on the iron surface.

Given that the deposition of Ca- and Fe-bearing carbonates within the pore structure particularly affects porosity (Kamolpornwijit et al., 2004; Mackenzie et al., 1999; Parbs et al., 2007b; Vogan et al., 1999), calcite and siderite precipitation—as common minerals present at PRB sites (Parbs et al., 2007a; Parbs et al., 2007b; Phillips et al., 2000a)—was assumed to estimate porosity reduction. In this sense, EDX scans of the ZVI surface before and after the experiments (Chap. 5.6, Fig. A5.10 and Fig. A5.11) prove an enrichment of Ca and C, which supports the conclusion of the formation of (Ca) carbonate minerals. To quantify the influence on porosity, Ca fixation was used to estimate calcite precipitation, while siderite formation was estimated by $\Delta TIC-\Delta Ca-\Delta Mg$ (molar equivalents) and porosity reduction was determined by molar volume of the pure mineral phases (Wilkin and Puls, 2003). Siderite formation agreed with hydrogen generation until 40 °C (Fig. A5.15), whereas at higher temperatures, more siderite appears to be precipitated than is accounted for by dissolved hydrogen production. The maximum decrease in porosity by mineral precipitation was observed at the beginning of the flow path with a reduction in initial porosity by 18 % (GM) and 31 % (IS) at the end of the experimental runtime. However, rates of porosity reduction decreased with increasing experimental runtime from initially 0.32 yr^{-1} (GM) and 0.58 yr^{-1} (IS) to 0.06 yr^{-1} and 0.16 yr^{-1} respectively and the overall decrease in porosity over the remaining flow path was only between 1 % to max. 6 % (Table A5.6).

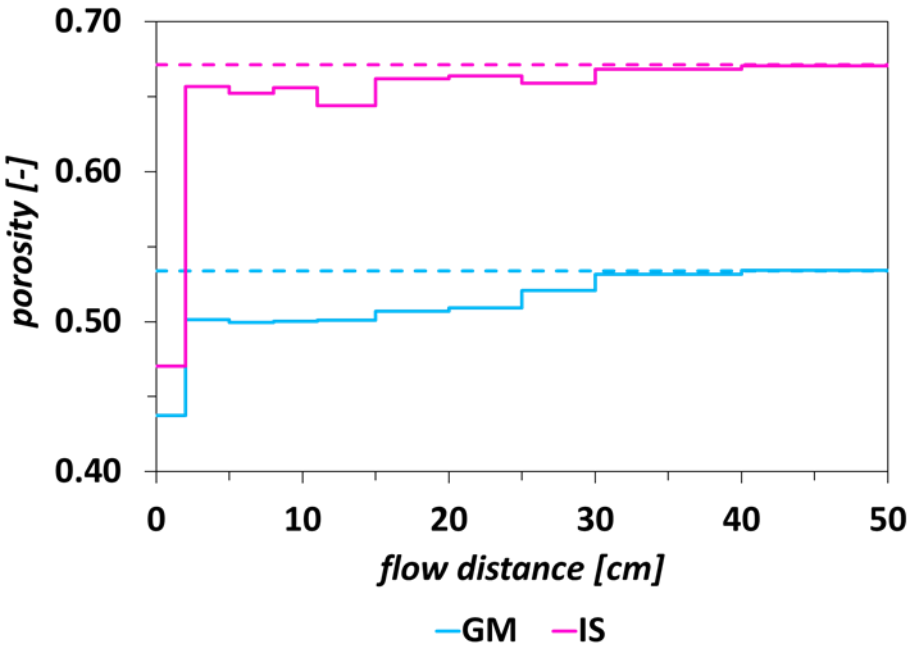

Fig. 5.4: *Remaining porosity over the flow distance after 309 days of operation at the end of the last temperature phase (70 °C) due to calcite and siderite precipitation in column experiments with Gotthart–Maier cast iron (GM) and ISPAT sponge iron (IS). Dotted lines represent the respective initial porosities of GM (0.53) and IS (0.67). Exact values and percentage of decrease are presented in the Appendix (Chap. 5.6, Table A5.6).*

The assumption of chukanovite as another typical Fe bearing precipitate in ZVI PRBs, only yields a ~2 % difference in porosity reduction compared to the assumption of siderite. Thus, mineral precipitation with associated porosity decrease showed the strongest influence at the beginning of the flow section, whereas with increasing test duration, mineral precipitation shifts over a larger flow section area, with simultaneously low long-term rates, as is the case for common PRB systems (Kamolpornwijit et al., 2004; Parbs et al., 2007b; Vogan et al., 1999).

Owing to the dissolution of initial surface precipitates (Metzgen et al., 2021), both ZVIs showed increased corrosion rates, determined by the gaseous hydrogen discharge at the beginning of the 25 °C experiments, followed by a stable corrosion rate (Fig. 5.2). Furthermore, both iron grades showed increased corrosion rates with each increase in temperature, followed by decreasing rates until stable corrosion behavior was established. The observed maximum corrosion rates were 2.9 mmol kg^{-1} d^{-1} for GM at 40 °C and 51 mmol kg^{-1} d^{-1} for IS at 55 °C (Fig. 5.2). Comparing the corrosion rates at the end of each temperature step, the respective iron grades revealed a similar corrosion rate of 0.8 ± 0.2 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} (GM) and 12 ± 4 mmol kg_{Fe}^{-1} d^{-1} (IS), indicating a temperature-independent long-term corrosion behavior. Declining corrosion rates after each temperature's respective maximum may be attributed to the iron surface's passivation through corrosion product and precipitate formation (Metzgen et al., 2021; Ruhl and Jekel, 2014), which is supported by SEM images and EDX scans performed before and after the experiments (Chap. 5.6, Fig. A5.10 and Fig. A5.11) IS corrosion rates and GM rates at 25 °C and 40 °C are higher by a factor of 2–3 compared to results from column experiments with low ionized solutions (Metzgen et al., 2022). However, at 55 °C and 70 °C, GM showed a 50 % lower corrosion rate than results with low ionized solutions, while long-term behavior is otherwise similar (Metzgen et al., 2022). This indicates a greater influence of passivation than hydrogen carbonate on the corrosion process,

particularly at increased temperatures. However, no direct correlation of hydrogen carbonate mass flux with corrosion behavior was determined. The influence of anaerobic corrosion and the subsequent passivation of the iron surface on CHC degradation is discussed in the Kinetics section.

While anaerobic iron corrosion appears to be a major factor for mineral precipitation and associated porosity decreases, the corrosion reaction with a much larger porosity impact also releases gaseous hydrogen. At GM, the retained H_2 gas volume per liter pore volume doubled with a temperature increase from 25 °C to 70 °C, while IS showed only a 1.2-fold increase (Table A5.5). The different grain size and shape of GM and IS are major factors controlling pore geometry and thus gas release (Ruhl and Jekel, 2014), accounting for the different gas retention behaviors.

5.4.4 Temperature-dependent ZVI PRB dimensioning approach

The temperature-dependent data of CHC degradation on GM ($k_{i_{corr}}$, $\overline{f}_{i\rightarrow j}$) were used to develop a PRB dimensioning approach, whereby, based on the existing drinking water regulations in Germany (Bundesamt für Justiz, 2016), a target concentration of 10µg L^{-1} was selected. The dimensioning approach was designed to evaluate a temperature (T) dependent PRB thickness required to achieve the target concentration of CHCs ($PRB_{T,target}$), with the possibility of not only accounting for temperature influence on the PRB itself but also of estimating increased temperatures upstream in the contaminant source. Given that PCE release from a contaminant source is temperature-dependent, it was accounted for by the temperature-dependent solubility of PCE (Koproch et al., 2019) and a dilution of 1:20 to achieve common concentrations (Singh et al., 2023). In the subsequent scenario analysis, a range of ±25 % in PCE inflow concentration is used to account for a range of further temperature-dependent processes in PCE release (Koproch et al., 2022). Analogously, groundwater flow velocity (v_a) is temperature-dependent, which is also accounted for by a respective range estimate in the scenario analysis.

$PRB_{T,target}$ is the product of the temperature-dependent residence time necessary to achieve the target concentration ($t_{T,target}$) and the site-specific v_a (eq. 5.1):

$$PRB_{T,target} = t_{T,target} * v_a \qquad (5.1)$$

$t_{T,target}$ is a function of the different temperature-dependent CHC degradation processes with the sum of metabolite concentrations ($CHC_{tT,target}$) equal to the target concentration at $t_{T,target}$ (eq. 5.2):

$$[CHC]_{t_{T,target}} = 10\mu g\ L^{-1} = [PCE]_{t_{T,target}} + [TCE]_{t_{T,target}}$$
$$+[1{,}1DCE]_{t_{T,target}} + [cDCE]_{t_{T,target}} \qquad (5.2)$$

where $[PCE]_{t_{T,target}}$, $[TCE]_{t_{T,target}}$, $[1{,}1DCE]_{t_{T,target}}$ and $[cDCE]_{t_{T,target}}$ are the temperature-dependent concentrations of PCE, TCE, 1,1DCE, and cis-DCE at $t_{T,target}$ as the analytical solution of differential equations of a chain decay multispecies model (Metzgen et al., 2022) based on Arnold and Roberts'(2000) reaction scheme (eq. 5.3–5.6):

$$[PCE]_{t_{T,target}} = [PCE]_{0_T} * e^{-k_{T,PCE} * t_{T,target}} \qquad (5.3)$$

$$[TCE]_{t_{T,target}} = [TCE]_0 * e^{-k_{T,TCE} * t_{T,target}} + \frac{f_{T,PCE\rightarrow TCE} * k_{T,PCE} * [PCE]_{0_T}}{k_{T,TCE} - k_{T,PCE}} *$$
$$(e^{-k_{T,PCE} * t_{T,target}} - e^{-k_{T,TCE} * t_{T,target}}) \qquad (5.4)$$

$$[1{,}1DCE]_{t_{T,target}} = [1{,}1DCE]_0 * e^{-k_{T,1,1DCE}*t_{T,target}} + \frac{f_{T,TCE\to1,1DCE}*k_{T,TCE}*[TCE]_0}{k_{T,1,1DCE}-k_{T,TCE}} * (e^{-k_{T,TCE}*t_{T,target}} - e^{-k_{T,1,1DCE}*t_{T,target}}) + f_{T,PCE\to TCE} * f_{T,TCE\to1,1DCE} * [PCE]_{0_T} * \left\{\frac{k_{T,PCE}*k_{T,TCE}*e^{-k_{T,PCE}*t_{T,target}}}{(k_{T,1,1DCE}-k_{T,PCE})*(k_{T,TCE}-k_{T,PCE})} - \frac{k_{T,PCE}*k_{T,TCE}*e^{-k_{T,TCE}*t_{T,target}}}{(k_{T,1,1DCE}-k_{T,TCE})*(k_{T,TCE}-k_{T,PCE})} + \frac{k_{T,PCE}*k_{T,TCE}*e^{-k_{T,1,1DCE}*t_{T,target}}}{(k_{T,1,1DCE}-k_{T,TCE})*(k_{T,1,1DCE}-k_{T,PCE})}\right\} \quad (5.5)$$

$$[cDCE]_{t_{T,target}} = [cDCE]_0 * e^{-k_{T,cDCE}*t_{T,target}} + \frac{f_{T,TCE\to cDCE}*k_{T,TCE}*[TCE]_0}{k_{T,cDCE}-k_{T,TCE}} * (e^{-k_{T,TCE}*t_{T,target}} - e^{-k_{T,cDCE}*t_{T,target}}) + f_{T,PCE\to TCE} * f_{T,TCE\to cDCE} * [PCE]_{0_T} * \left\{\frac{k_{T,PCE}*k_{T,TCE}*e^{-k_{T,PCE}*t_{T,target}}}{(k_{T,cDCE}-k_{T,PCE})*(k_{T,TCE}-k_{T,PCE})} - \frac{k_{T,PCE}*k_{T,TCE}*e^{-k_{T,TCE}*t_{T,target}}}{(k_{TcDCE}-k_{T,TCE})*(k_{T,TCE}-k_{T,PCE})} + \frac{k_{T,PCE}*k_{TCE}*e^{-k_{T,cDCE}*t_{T,target}}}{(k_{T,cDCE}-k_{T,TCE})*(k_{T,cDCE}-k_{T,PCE})}\right\} + \frac{f_{T,PCE\to cDCE}*k_{T,PCE}*[PCE]_{0_T}}{k_{T,cDCE}-k_{T,PCE}} * (e^{-k_{T,PCE}*t_{T,target}} - e^{-k_{T,cDCE}*t_{T,target}}) \quad (5.6)$$

$[PCE]_{0_T}$ is the temperature-dependent inflow concentration of PCE, calculated from the temperature-dependent PCE solubility (Koproch et al., 2019) and, for simplification, assuming a 1:20 dilution to simulate typical CHC concentrations before reaching the PRB (eq. 5.7):

$$[PCE]_{0_T} = 0.05 * (-70724.8 + \frac{3196470}{T} + 10570 * \ln(T)) \quad (5.7)$$

$[TCE]_0$, $[1{,}1DCE]_0$ and $[cDCE]_0$ (eqs. 5.3–5.6) are the initial concentrations of TCE, 1,1DCE, and cis-DCE, while $k_{T,PCE}$, $k_{T,TCE}$, $k_{T,1,1DCE}$ and $k_{T,cDCE}$ are the temperature-dependent extrapolated rate constants of PCE, TCE, 1,1DCE, and cis-DCE degradation, where substance i's respective rate constant $k_{T,i}$ is calculated using the Arrhenius equation (eq. 5.8):

$$k_{T,i} = A_{i_{corr}} * e^{-\frac{Ea_{i,corr}}{R*T}} \quad (5.8)$$

$E_{a_{i,corr}}$ and $A_{i_{corr}}$ are the corresponding activation energy (Table 5.4) and pre-exponential factor calculated using the Arrhenius relationship of the average $k_{i_{corr}}$ at each temperature step from the GM experiments reported herein.

$f_{T,PCE\to TCE}$, $f_{T,PCE\to cDCE}$, $f_{T,TCE\to 1,1DCE}$ and $f_{T,PCE\to cDCE}$ (eqs. 5.3–5.6) are the temperature-dependent extrapolated molar transfer coefficients for the reaction step of each metabolite, respectively, where any temperature and reaction step specific molar transfer coefficient $f_{T,i\to j}$ can be calculated due to its relation to the rate coefficients $k_{T_{i\to j}}$ and $k_{T_{i\to x}}$ of the partial reactions of substance i to its metabolite j and metabolite(s) x (eq. 5.9):

$$f_{T,i\to j} = \frac{k_{T,i\to j}}{k_{T,i\to j}+k_{T,i\to x}} \quad (5.9)$$

$k_{T_{i\to x}}$ may be either the rate coefficient of substance i's partial reaction to its single second reaction product (e.g., degradation of PCE (i) to TCE (j) and dichloroacetethylene (x)) or, if more than two metabolites are formed in the degradation step of i, $k_{T_{i\to x}}$ represents a summed rate coefficient for the sum of the remaining partial reactions. However, $k_{T_{i\to x}}$ cannot be calculated directly from the experimental results for each partial reaction in this study. Therefore $f_{T,i\to j}$ was calculated analogously to the Arrhenius relation of $\ln(k_{i_{corr}})$ vs. 1/T by linear regression of the temperature-dependent experimentally determined $\overline{f}_{i\to j}$ using $\ln(\frac{1}{f_{i\to j}} - 1)$ vs. 1/T.

Finally, $t_{T,target}$ was numerically adjusted to solve eqs. 5.1 and 5.2 in 10K steps for temperatures between 283.15K (10 °C) and 373.15K (90 °C) under the specification of $[CHC]_{t_{T,target}}$=10 µg L^{-1}.

Applying this approach, the dimensioning of a temperature-influenced ZVI PRB exhibits a strong dependence on groundwater flow velocity, as is also expected for ordinary ZVI PRBs (Fig. 5.5).

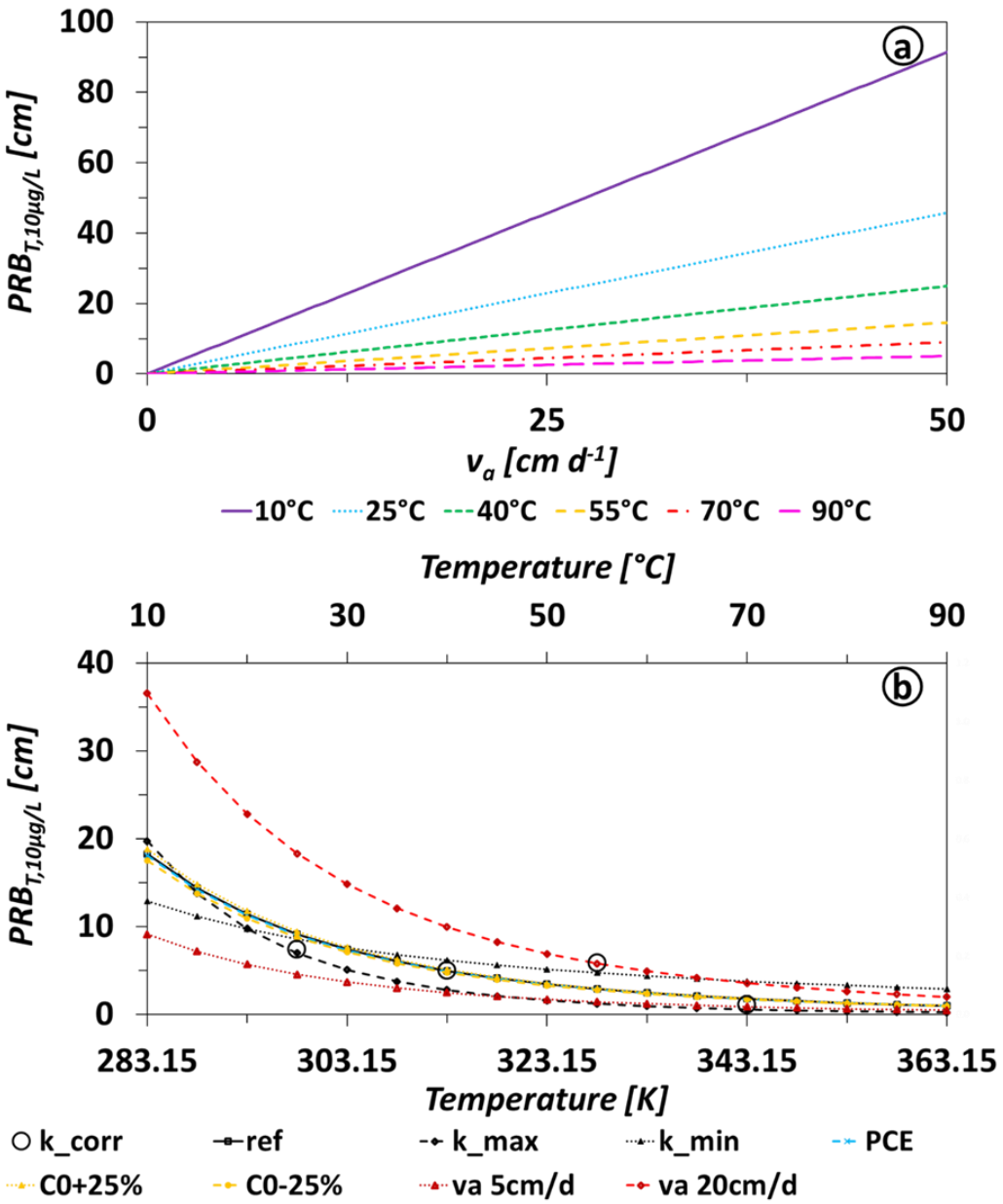

Fig. 5.5: *PRB thickness required to achieve a cumulative CHC target concentration of 10 µg L^{-1} ($PRB_{T,10\mu g/L}$) (a) versus the groundwater flow velocity (va) for selected temperature curves and (b) as a function of temperature for a respectively selected groundwater flow velocity. The temperature curves shown in panel a and the reference scenario (ref) in panel b are based on a pseudo-first-order reaction scheme for PCE degradation (Arnold and Roberts, 2000) on Gotthart–Maier cast iron with simultaneous formation and degradation of TCE and DCE isomers,(Metzgen et al., 2022) using the respective mean porosity decrease-corrected rate coefficients ($k_{i_{corr}}$) determined at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C as well as the respective fractionation coefficients ($\overline{f_{i\rightarrow j}}$) for extrapolation between 10 °C and 90 °C via Arrhenius, groundwater flow velocity of 10 cm d^{-1}, and temperature-dependent solubility (Koproch et al., 2019) of a simultaneously heated PCE source with dilution of 1:20 in the PRBs' inflow. A groundwater flow velocity of 10 cm d^{-1} was assumed for the reference scenario in panel b. Variations of the reference scenario were calculated using the respective*

maximum (k_{max}) and minimum (k_{min}) temperature porosity decrease-corrected rate coefficients from this study, a variation in the PCE inflow concentration by ±25 % ($C_{0+25\,\%}$, $C_{0-25\,\%}$), a variation in groundwater flow velocity from 5 to 20 cm d^{-1} (va 5cm/d, va 20 cm/d) and only PCE degradation without the extended reaction scheme (Metzgen et al., 2022).

The relative change in PRB thickness with increasing temperatures and increasing groundwater flow remains constant due to their linear relationship. However, the absolute PRB thickness required at a certain va decreases with increasing temperatures (Fig. 5.5a and b). To evaluate further influencing factors (i.e., changes in CHC inflow concentration and passivation of the iron surface) on PRBT,10µg/L, a reference scenario was created, assuming va=10 cm d-1 (Fig. 5.5b). Next, the reference scenario was altered by varying v_a between 5 cm d^{-1} and 20 cm d^{-1} as well as the PCE inflow concentration by ±25 %, while the influence of passivation was determined by using the thermodynamic data of the maximum (k_{max}) and minimum (k_{min}) porosity-corrected rate coefficients determined at each temperature step for kinetic extrapolation in eq. 5.8. Additionally, in Fig. 5.5b, the reference scenario for a variation in v_a between 5 cm d^{-1} and 20 cm d^{-1} is displayed, and the scenario was also calculated assuming only PCE degradation without the simultaneous formation and degradation of metabolites.

In comparison to other influencing factors, v_a has the largest effect on the temperature-dependent development of the $PRB_{T,10\mu g/L}$, since a uniform change in residence time linearly affects CHC degradation. Therefore, the respective decrease or increase in groundwater flow velocity by 50 % and 100 % shown in Fig. 5b leads to the same respective change in $PRB_{T,10\mu g/L}$ at a certain temperature compared to the reference scenario. The influence of v_a is the same in any PRB application and is not restricted to heated systems. However, the groundwater inflow and groundwater flow velocity may differ from normal temperatures due to changes in water viscosity and consequent changes in the kf value in a temperature-affected aquifer or a corresponding heated ZVI PRB, which may need to be considered during design.

Compared to v_a, passivation of the iron surface, derived from the maximum (k_{max}) and long-term (k_{min}) porosity-corrected rate coefficients determined at each temperature step, had a less pronounced, however increasing effect with increasing temperatures. The k_{min} scenario shows an increase in $PRB_{T,10\mu g/L}$ at 40 °C by ~20 % compared to the reference scenario, while up to +65 % in $PRB_{T,10\mu g/L}$ would be required at 90 °C (Fig. 5.5). Owing to the temperature dependence of the passivation-affected rate coefficient decrease from k_{max} to k_{min}, extrapolation into the low temperature range using the collected data results in imprecision, underestimating $PRB_{T,10\mu g/L}$ at temperatures <25 °C for the passivation-affected case (k_{min}) and overestimating it for the maximum degradation rate coefficients (k_{max}) (Fig. 5). Depending on the grade of passivation already witnessed at a certain experimental or in-situ state, this may cause significant imprecision in the interpretation of data derived specifically for extrapolating study results (O'Hannesin and Gillham, 1998; O'Hannesin and Przepiora, 2004; Scherer et al., 1997; Sivavec and Horney, 1995; Tratnyek et al., 2003) to lower temperatures.

Within deviations of between 1 % and 4 % from the reference scenario, variations in the PCE inflow concentration of ± 25 % and the sole consideration of PCE degradation without formation and degradation of any metabolites exert only a minor effect on the temperature-dependent PRB efficiency. Therefore, temperature-dependent variations in CHC inflow are negligible in terms of $PRB_{T,10\mu g/L}$, and the partial increase in metabolite formation with rising temperatures, observed herein is of no relevance to the degradation efficiency. Given that side reactions such as anaerobic corrosion and mineral precipitation (partly) exhibited temperature dependence and the passivation of the ZVI surface apparently exerted an increasing effect on degradation behavior with increasing

temperatures, the application of ZVI PRBs up to max. ~40 °C may yield significantly better manageability and, presumably, longevity.

5.5 Conclusions

With increasing temperatures from 25 °C to 70 °C, the results of this study show a significant increase in PCE degradation performance on ZVI in groundwater by ~7 (GM) to 14-fold (IS). In addition, on GM, an increase in temperature was found to result in a shift of PCE degradation from reductive beta-elimination toward the hydrogenolysis reaction. The initial maximum rates of anaerobic iron corrosion increased by a factor of 2 (GM) to 4 (IS) as the temperature increased from 25 °C to 70 °C. However, a temperature-independent, low long-term corrosion behavior was revealed. At IS, owing to the better permeability, a significantly lower gas accumulation in the pore space was observed with increasing temperatures (max. 8 %) than at GM, with up to ~75 % gas-filled pores at 70 °C, although the rates of H_2-production at IS were generally ~13 times higher than the rates observed at GM. The (initial) increase in anaerobic corrosion rates at higher temperatures led to a greater increase in pH and, subsequently, to a shift in precipitation of carbonate minerals to the column inlet. The iron grade-specific differences in the temperature-dependent degradation behavior with increasing mineralization of the test solution, compared to the PCE degradation behavior in deionized solutions (Metzgen et al., 2022), suggest that appropriate site-specific preliminary tests should be carried out for field use, as advised for the regular application of ZVI PRBs according to current guidelines (e.g., Burmeier et al., 2006; UK Environment Agency, 2002; USEPA, 1998), in order to be able to estimate the influence of side reactions accordingly. It may be assumed that in groundwaters with a different composition in dissolved constituents, in comparison to the simulated groundwater used, different effects or varying degrees of temperature influence are to be expected on the CHC degradation at ZVI but also on side reactions, since different solution compositions generally represent an influence on these processes at ZVI, even in studies conducted at “ordinary” temperatures (Parbs et al., 2007b; Ruhl et al., 2012; Ruhl et al., 2011; Weber et al., 2013). Based on such preliminary investigations, the presented dimensioning approach offers the possibility of a corresponding temperature-dependent scaling under consideration of the site-specific conditions (i.e., CHC concentrations and hydraulics).

Although this study observed a gas phase composition with typically less than 100 ppm CHCs, temperature-increased gas production could also be actively used at field scale to enhance remediation efficiency by coupling a heated ZVI PRB with soil vapor extraction. This may also prevent permeability losses due to gas clogging, particularly at elevated temperatures. Dissolved hydrogen concentrations within or downstream of a heated ZVI PRB might additionally offer the potential for biodegradation, a process that also benefits from increased temperatures, particularly up to 40 °C (Wang et al., 2022).

Aside from the different effects of influencing factors, with material savings of ~55 % to 75 %, the dimensioning approach and subsequent scenario analysis showed the greatest potential for increased efficiency of a potentially heated PRB, in a moderate temperature range between ~25 °C and ~40 °C with respect to the geochemical effects in the investigated temperature range, while the respective material savings would be less pronounced at higher temperatures. Additionally, temperatures up to max ~40 °C may also be more cost efficient in terms of energy supply, since, of course, the efficiency of a heated ZVI PRB does not depend exclusively on material savings due to performance improvements but also depends on heat supply and distribution. The use of borehole heat exchangers (BHE) to heat a PRB system for which hypothetical estimations have already been made would serve as a convenient approach to active temperature control (Fatemi et al., 2008). In any case, the source of heat is also of the utmost importance in terms of energy costs and systems’

economic efficiency (Cosentino et al., 2016). In this respect, combined use with UTES (e.g., using industrial waste heat or solar thermal energy) may potentially create a synergistic effect whereby energy costs may be reduced. The corresponding efficiency of such a combined approach would certainly depend on site-specific hydraulics and the dimensions of the temperature field, whereby a correspondingly large design may be necessary to be economical (Cosentino et al., 2016; Veyron et al., 2022). In such scenarios, the warming of the ZVI PRB may also, in turn, be realized as only a minor part of the overall system in which (seasonal) temperature variations may also be better manageable. By contrast, a ZVI PRB as a pure temperature-controlled remediation approach would certainly be more flexible in terms of the temperature field but would be more dependent on site-specific energy costs. Aquifers under the influence of global warming and urban heat islands with temperatures in the ~20 °C to 40 °C range represent another potential scenario for the (cost-neutral) passive temperature entry into a ZVI PRB (Epting et al., 2017; Menberg et al., 2013a).

Site-specific circumstances will ultimately determine the overall economic efficiency of a heated ZVI PRB, depending on possible heat sources and supply. However, this is a topic in itself that warrants special treatment according to site-specific circumstances, whereas the present study determined how the temperature-dependent dimensioning of a heated ZVI PRB might be realized from a geochemical perspective. Ultimately, the present study's results strongly indicate a beneficial effect of increased temperatures on the degradation of CHCs by ZVI and present an approach for consideration of these temperature effects in a heated ZVI PRB. Our findings indicate that, whether for an intended combination with heat storage or as a stand-alone thermally assisted remediation measure a moderate temperature range (~25 °C to 40 °C) has the greatest potential in terms of feasibility, longevity, and economy.

Acknowledgments

This work was supported by the German Federal Ministry of Economic Affairs and Energy (BMWi) and the promotion initiative "Energiespeicher" as part of the ANGUS II project (03ET6122A).

5.6 Appendix

Table A5.5: *Maximum concentrations of different metabolites and dechlorinated products of tetrachloroethylene (PCE) degradation as well as gas-filled pore space for Gotthart–Maier cast iron (GM) and ISPAT sponge iron (IS) at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C.*

Iron grade	T	TCE		cis-DCE		1,1-DCE		Methane		Ethane		Ethene		Ethine		Propane		Propene		Gasvolume	
		X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-	X̄	+/-
	[°C]	*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*µg L⁻¹*		*cm³ L⁻¹*	
GM	**25 °C**	142	35	35	30	5	4	8	0.5	237	85	254	74	< 1		10	1	23	2	349	13
	40 °C	137	33	1	3	1	0.3	13	2	250	31	102	9	< 1		10	3	21	4	480	41
	55 °C	228	31	30	11	4	2	11	1	264	81	188	38	50	33	12	1	29	2	526	65
	70 °C	188	4	60	7	7	1	6	1	101	7	247	8	216	18	7	1	24	2	767	94
IS	**25 °C**	227	67	18	10	0.3	0.2	13	10	51	19	84	36	< 1		12	7	31	19	61	3
	40 °C	45	5	< 2		< 0.52		2	0.4	8	1	12	3	< 1		< 2		3	3	61	3
	55 °C	27	21	3	6	0.3	1	5	4	9	4	13	19	7	10	7	7	2	1	60	5
	70 °C	2	1	< 2		< 0.52		53	6	41	6	6	3	2	0	68	10	25	10	72	1

Table A5.6: *Remaining porosity after 309 days of operation at the end of the last temperature phase (70 °C) and percentage of decrease (in brackets) due to calcite and siderite precipitation in column experiments with Gotthart–Maier cast iron (GM; initial porosity 0.53) and ISPAT sponge iron (IS; initial porosity 0.67).*

Distance from inlet (cm)	GM	IS
0–2	0.44 (18 %)	0.47 (31 %)
2–5	0.50 (6.2 %)	0.66 (2.3 %)
5–8	0.50 (6.5 %)	0.65 (3 %)
8–11	0.50 (6.4 %)	0.66 (2.4 %)
11–15	0.50 (6.3 %)	0.64(4.3 %)
15–20	0.51 (5.2 %)	0.66 (1.5 %)
20–25	0.51 (5 %)	0.66 (1.2 %)
25–30	0.52 (2.7 %)	0.66 (1.9 %)
30–40	0.53 (0.6 %)	0.67 (0.5 %)
40–50	0.53 (0.1 %)	0.67 (0.1 %)

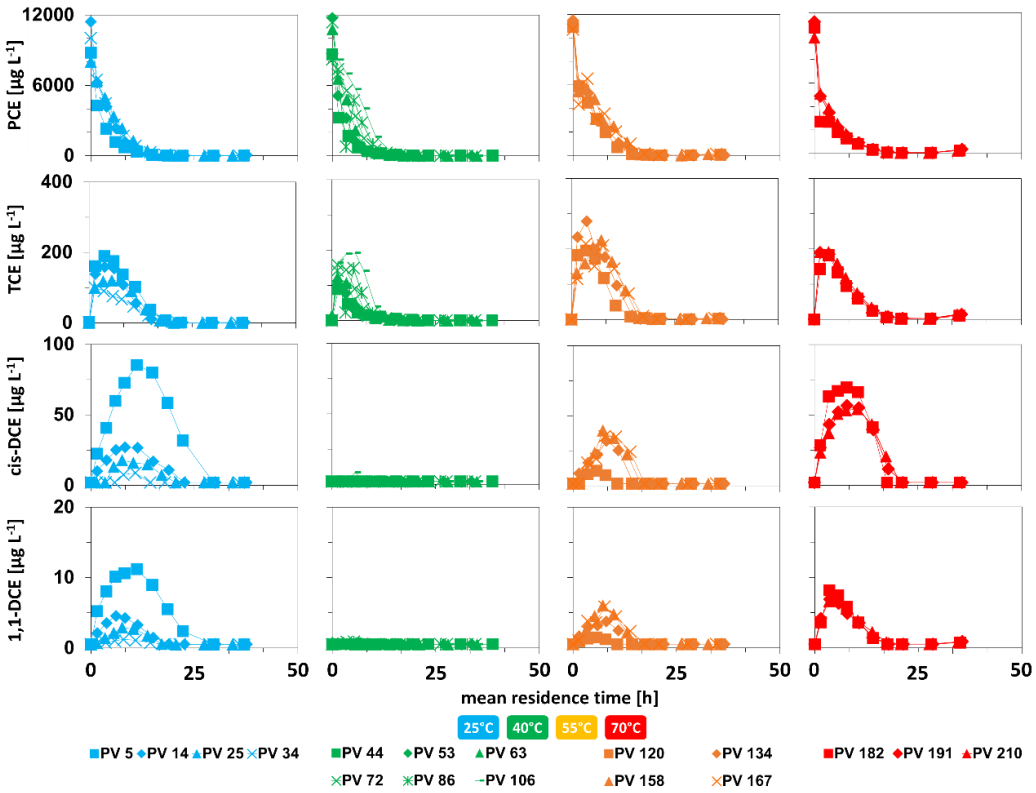

Fig. A5.6: *Tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis-dichloroethylene (DCE), and 1,1-DCE concentration profiles for Gotthart–Maier cast iron (GM) at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C, at respective exchanged pore volumes.*

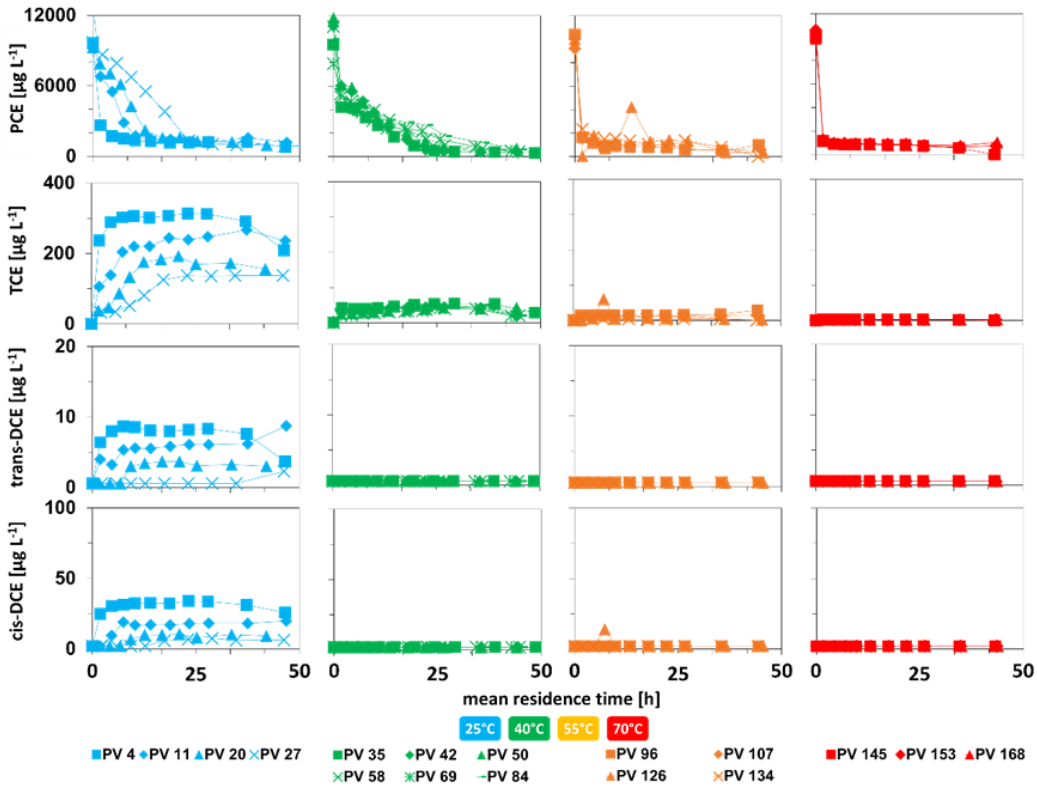

Fig. A5.7: *Tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE), cis- and trans-dichloroethylene (DCE) concentration profiles for ISPAT sponge iron (IS) at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C, at respective exchanged pore volumes.*

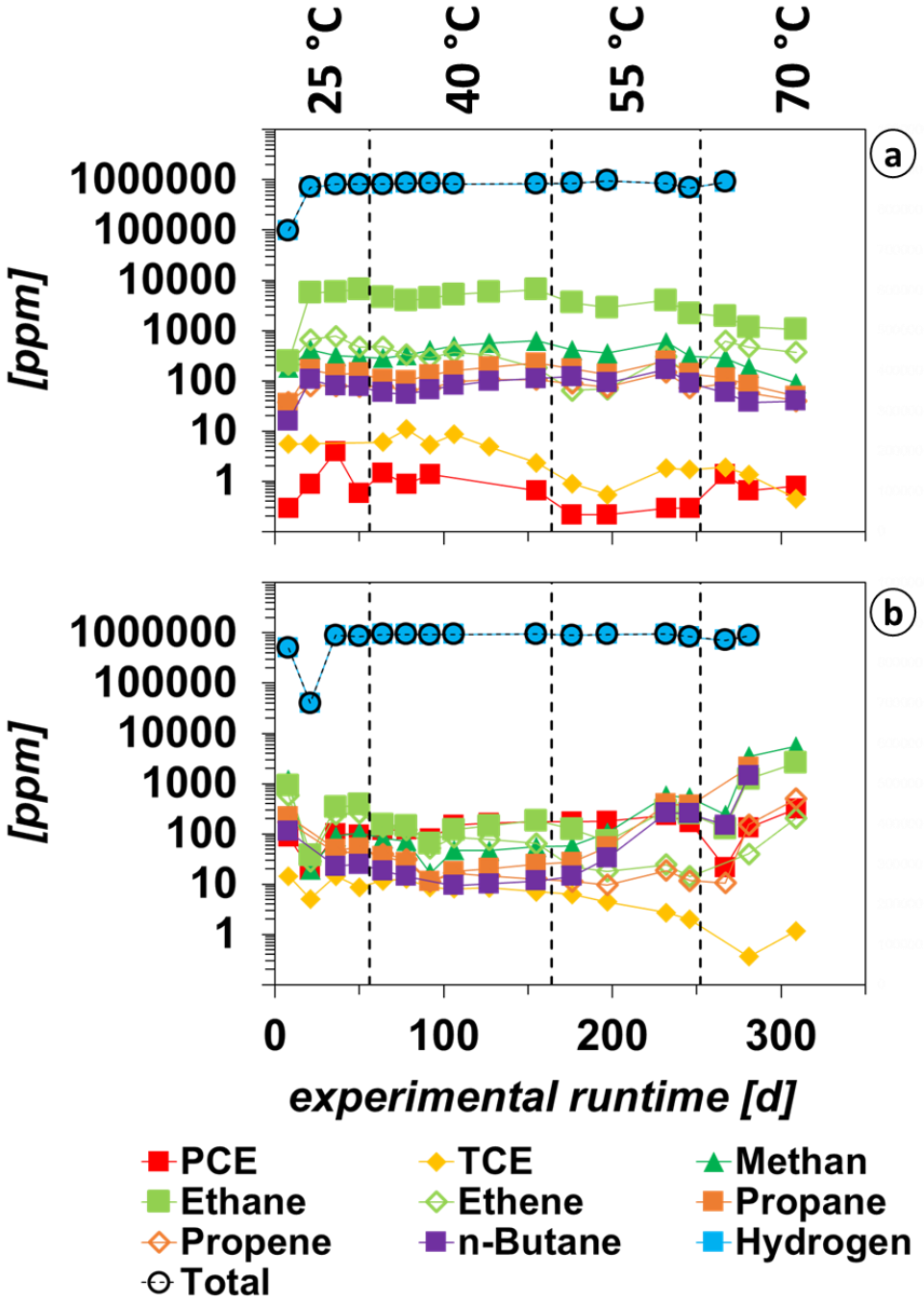

Fig. A5.8: *Composition of the discharged gas phase (in ppm) over the experimental runtime and different temperature phases in column experiments with (a) Gotthart–Maier iron (GM) and (b) ISPAT iron (IS).*

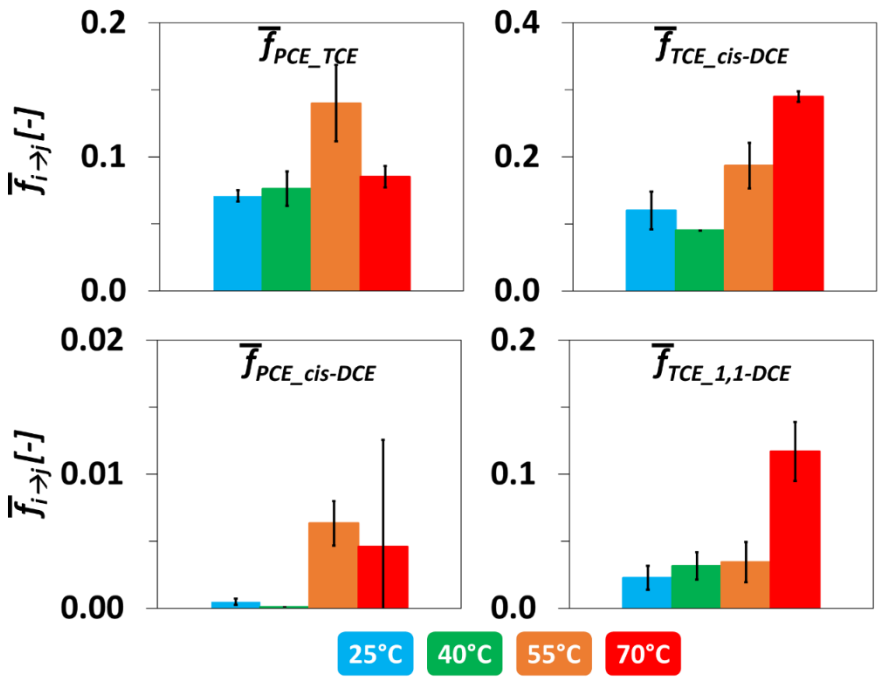

Fig. A5.9: *Average molar transfer coefficients ($\bar{f}_{i\rightarrow j}$) of metabolite formation on Gotthar-Maier cast iron (GM) at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C. Error bars indicate the standard deviation of the corresponding arithmetic mean values derived from the modeled values at each temperature.*

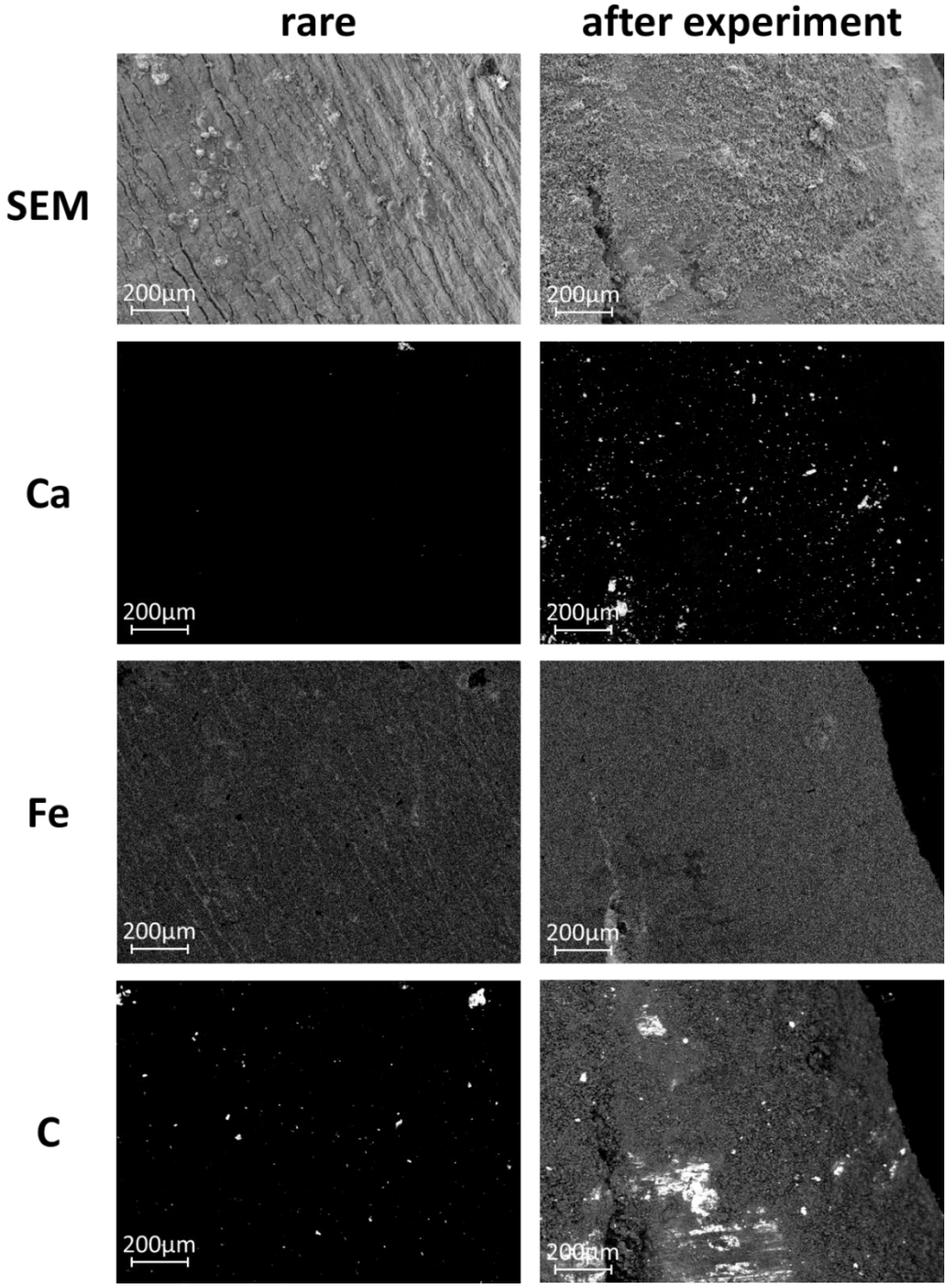

Fig. A5.10: *SEM images, and Ca, Fe and C EDX scans of Gotthart-Maier cast iron particles before and after the experiments. The samples at the end of the experiments were taken 20 cm into the iron filled flow path. The abundance of an element is represented by the whiteness in the respective EDX scan.*

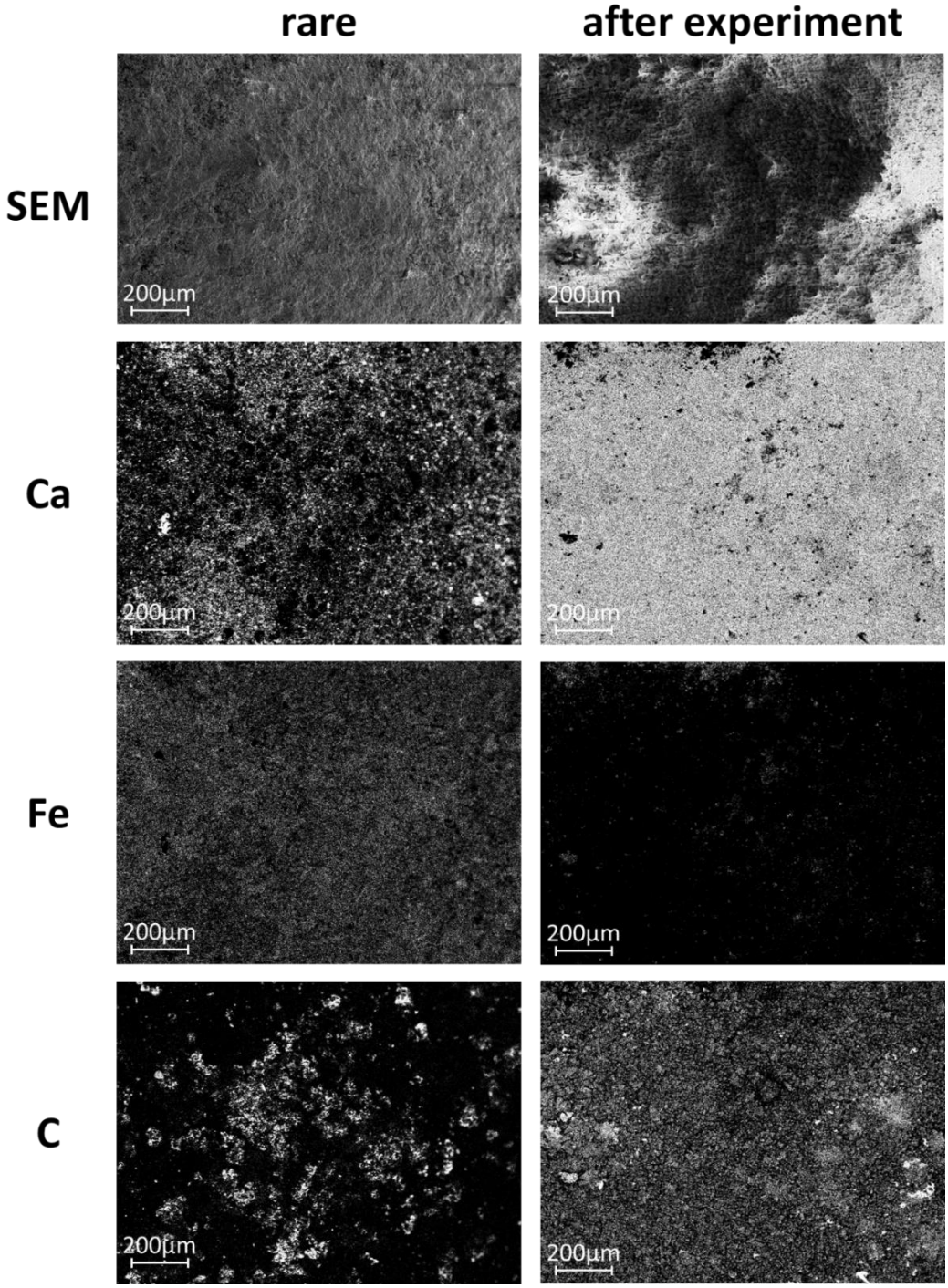

Fig. A5.11: *SEM images, and Ca, Fe and C EDX scans of ISPAT iron sponge particles before and after the experiments. The samples at the end of the experiments were taken 20 cm into the iron filled flow path. The abundance of an element is represented by the whiteness in the respective EDX scan.*

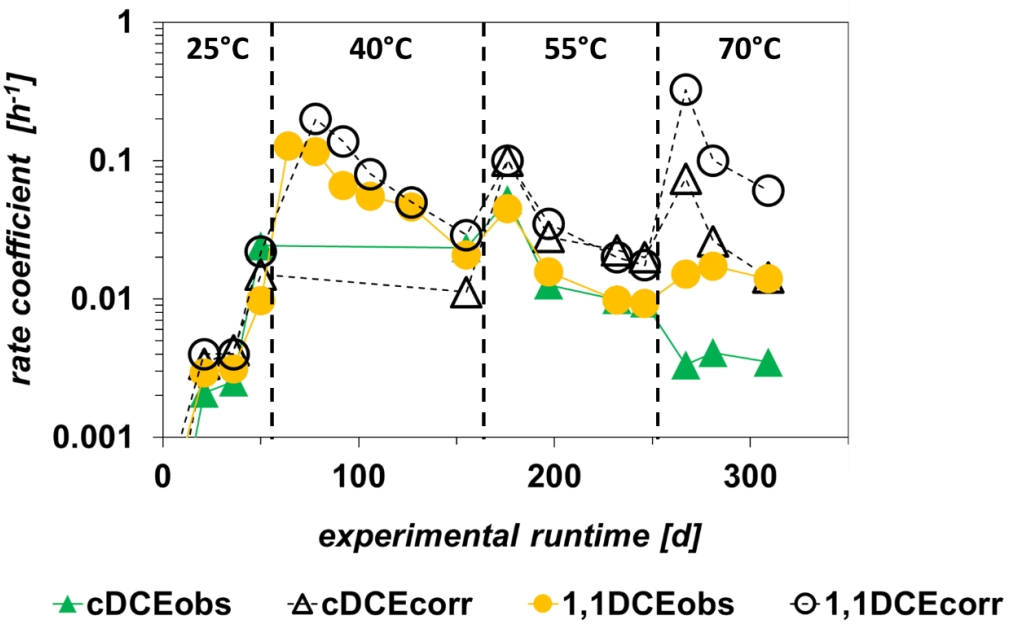

Fig. A5.12: *Observed (obs) and porosity decrease-corrected (corr) cis- dichloroethylene (DCE) and 1,1-DCE degradation rate coefficients at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C versus the experimental runtime for Gotthart–Maier cast iron (GM).*

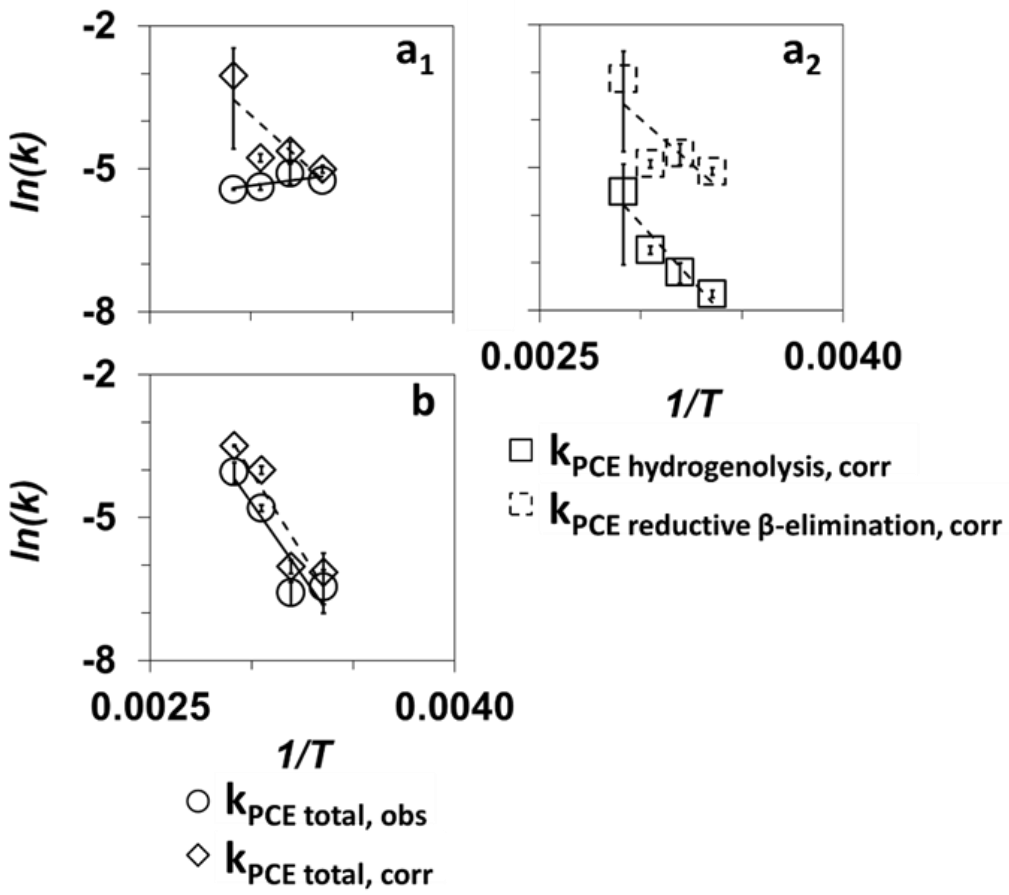

Fig. A5.13: *Arrhenius Plot for observed (k_{obs}) and gas volume-corrected (k_{corr}) rate constants of tetrachloroethylene (PCE) degradation for ($a_{1,2}$) Gotthart–Maier cast iron (GM) and (b) ISPAT sponge iron (IS). Error bars indicate the standard deviation of the mean values of the rate constants determined at each temperature.*

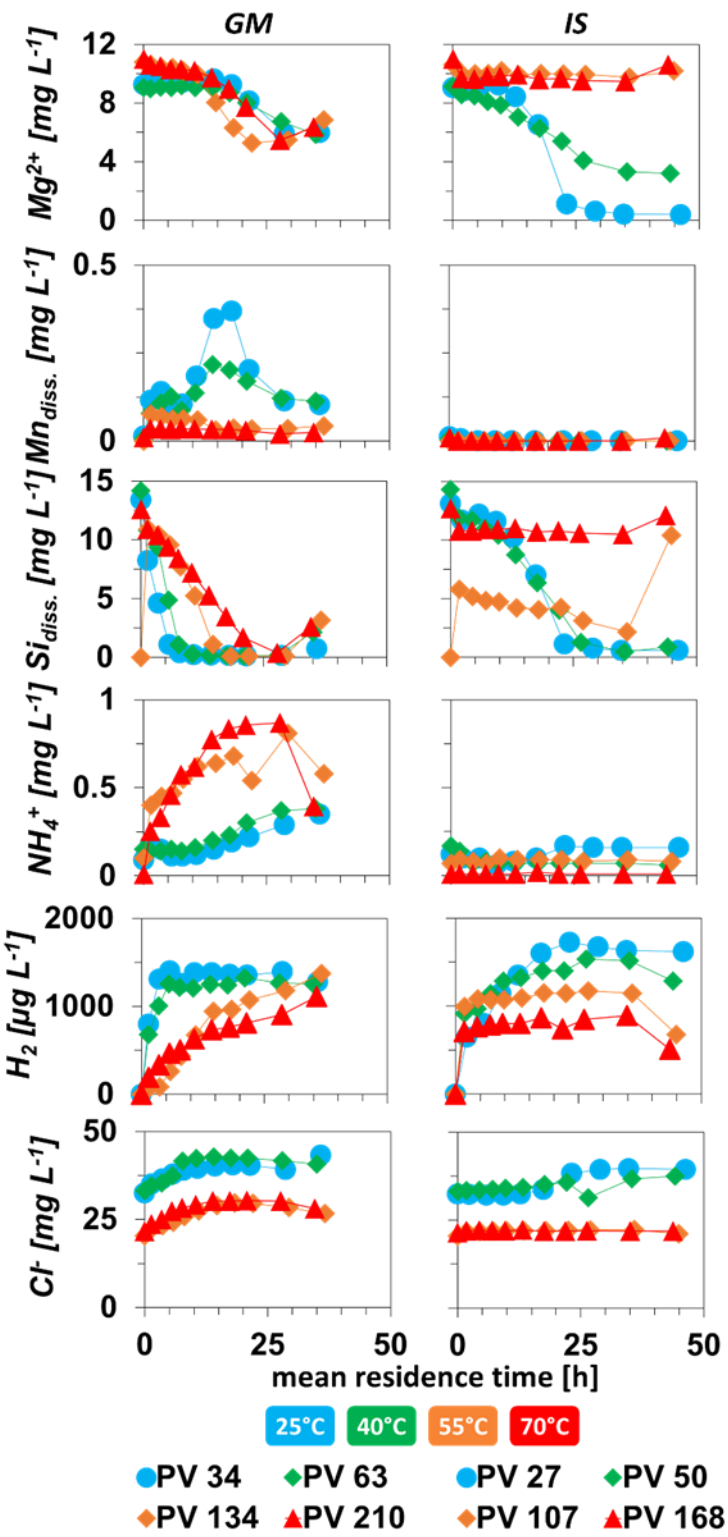

Fig. A5.14: *Representative concentration profiles for the development of Mg^{2+}, $Mn_{diss.}$, $Si_{diss.}$, ammonia, hydrogen, sulfate, and chloride over the residence time in column experiments with Gotthart–Maier cast iron (GM) and ISPAT sponge iron (IS) at 25 °C, 40 °C, 55 °C, and 70 °C.*

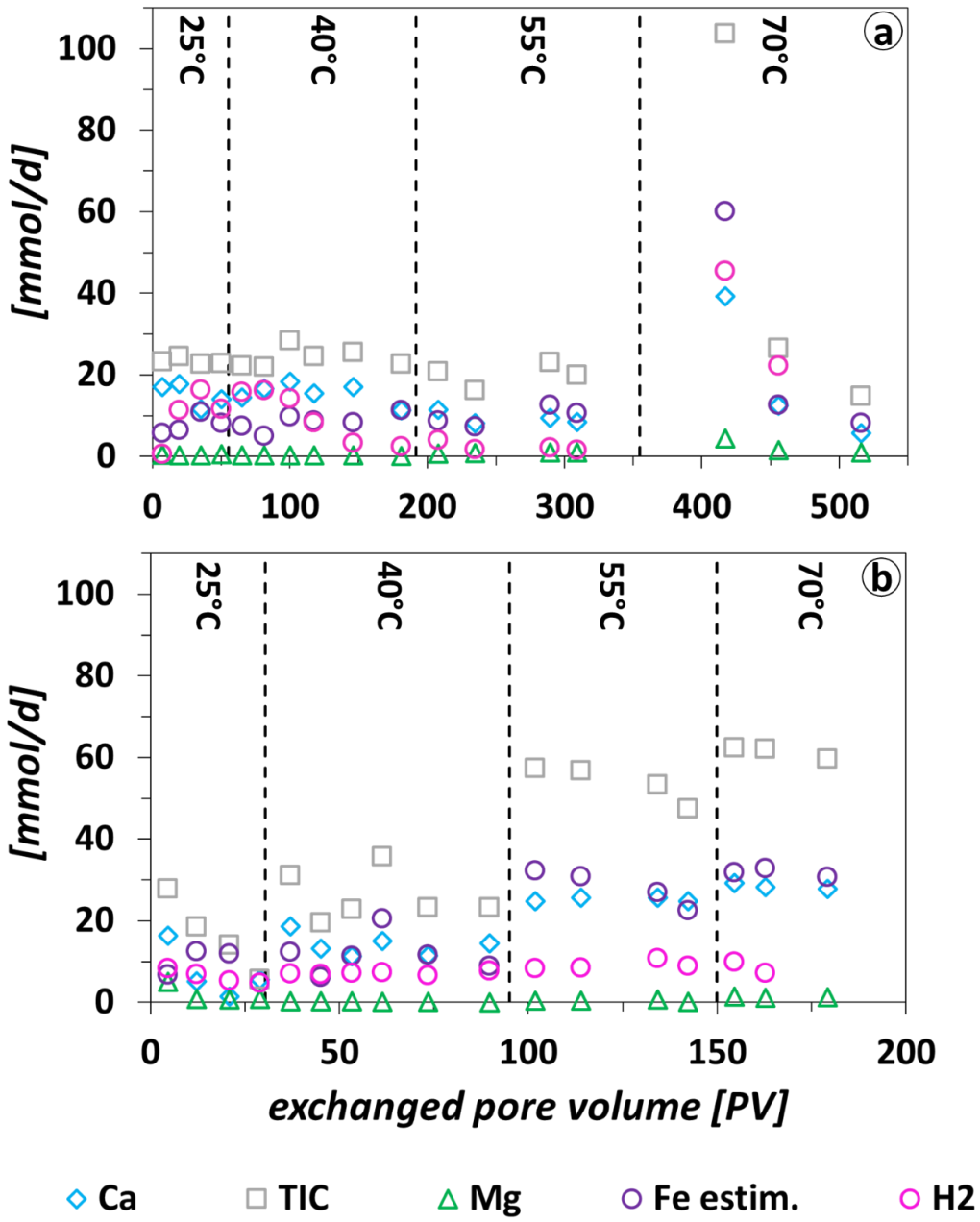

Fig. A5.15: *Precipitation rates of Ca, TIC, Mg and the estimated amount of Fe (as ΔTIC-ΔCa-ΔMg) as well as the rate of (dissolved) hydrogen production for (a) Gotthart–Maier cast iron (GM) and (b) ISPAT sponge iron (IS) vs. the exchanged pore volumes (PV) in the column experiments. The rates were calculated via linear regression of the concentration in- or decrease of the respective water constituent.*

6 Zusammenfassung

6.1 Hintergrund

Aufgrund steigender Grundwassertemperaturen werden zukünftig zahlreiche, heute bislang bei gewöhnlichen Grundwassertemperaturen von 10 °C betriebene Grundwassersanierungsansätze einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Einfluss steigender Temperaturen ausgesetzt sein. Durch die direkten Effekte der globalen Erwärmung, sowie durch die Ausbildung von urbanen Wärmeinseln sind dabei im Jahresmittel gegenüber heute um etwa 5 °C bis 15 °C gesteigerte Grundwassertemperaturen zu erwarten (Epting et al., 2017; Menberg et al., 2014; Menberg et al., 2013a; Riedel, 2019; Taylor and Stefan, 2009) (Kap. 1.1.2). Die aktive Nutzung des geologischen Untergrundes für thermische Energiespeicher in Form von UTES, einem Mittel zum weiteren Ausbau der klimaneutralen Wärmeversorgung, können zudem Grundwassertemperaturen von ~15 °C und bis zu 90 °C zur Folge haben (Bloemendal et al., 2018; Fleuchaus et al., 2021; Fleuchaus et al., 2018). Eine Temperatursteigerung hat dabei zahlreiche teilweise reversible Auswirkungen auf die hydrogeochemischen Prozesse im Grundwasser (z.B. Bonte et al., 2013b; Jesußek et al., 2013; Lüders et al., 2020; Lüders et al., 2016). Diese Temperaturauswirkungen können letztlich auch kontaminierte Grundwasserleiter sowie entsprechende Grundwassersanierungsmaßnahmen betreffen, wobei der Temperatureinfluss im Detail zu prüfen ist.

Die Temperatur ist dabei heute bereits ein wichtiger Steuerungsparameter bei thermischen Grundwassersanierungsverfahren (Kap. 1.1.3.2). Diese basieren vor allem auf einer temperaturabhängigen Steigerung der Mobilität in der Regel organischer Kontaminanten (Hiester et al., 2013; Hiester and Bieber, 2017). Die Steigerung des mikrobiellen Schadstoffabbaus, ebenfalls ein Ziel thermischer Sanierungsverfahren, ist darüber hinaus auch Gegenstand einer gezielten Nutzung von kontaminierten Aquiferen für UTES (Hoes et al., 2012; Hofman-Caris et al., 2017; MMB, 2012; Nesler C. G. and Werwie, 2008; Ni et al., 2018; Ni et al., 2016, 2015; Pellegrini et al., 2019; Picone et al., 2019; Pujades et al., 2023; Sommer et al., 2013; Zuurbier et al., 2013) (Kap. 1.1.3.3). Eine solche Synergie von thermischer Energiespeicherung und Grundwassersanierung hat dabei zum einen das Potential, bisher bezüglich UTES bestehende Nutzungskonflikte zu minimieren und zum anderen neue (ökonomische) Anreize für die Sanierung kontaminierter Aquifere zu schaffen. Trotz der bisherigen Erkenntnisse aus den Bereichen der thermischen Sanierung und der Synergiesysteme bestehen jedoch deutliche Lücken bei der Beurteilung der Auswirkungen einer Temperatursteigerung auf bisher bei gewöhnlichen Grundwassertemperaturen betriebene Sanierungsverfahren wie beispielsweise Fe^0-PRBs. So liegt der Temperaturbereich thermischer Sanierungsverfahren (~100 °C) weit oberhalb des Temperaturbereichs der klimawandelbedingten Temperatursteigerungen (~20 °C) und UTES (~15 bis 90 °C), wodurch eine ungenügende Vergleichbarkeit hinsichtlich der Prognose des temperaturabhängigen Schadstoffverhaltens gegeben ist. Zudem fehlt sowohl für die Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus thermischen Sanierungsmethoden als auch für jene aus Speicher-Sanierungs-Synergiesystemen die Langzeitbetrachtung lediglich passiv (Klimawandel, urbane Wärmeinseln) temperaturbeeinflusster Systeme. Somit können insbesondere für passive Sanierungsmethoden wie NA und ENA, aber auch für den Einsatz von PRBs, im Vorfeld dieser Dissertation keine klaren Aussagen zum Temperatureinfluss getroffen werden. Insbesondere für Fe^0-PRBs, die vor allem für die Behandlung von Schadensfällen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden (Kap. 1.2 und 1.3) und bei denen eine komplexe Interaktion zahlreicher Prozesse die Verfahrenseffizienz bedingt, fehlen bislang umfassende Untersuchungen zum temperaturabhängigen Verhalten des CKW-Abbaus. Dabei fehlt vor allem auch die

temperaturabhängige Berücksichtigung der anaeroben Eisenkorrosion, als wichtigste Nebenreaktionen in Fe^0-PRBs sowie entsprechender Prognosewerkzeuge und temperaturabhängige Dimensionierungskonzepte (Kap. 1.4 und 1.5). Vor diesem Hintergrund wurde in den Kapiteln 2 bis 5 dieser Arbeit mittels verschiedener Laborversuche und Modellrechnungen der Temperatureinfluss auf das Schadstoffabbauverhalten von PCE, einem der häufigsten CKWs bei Grundwasserschadensfällen (LUBW, 2022), an Fe^0 unter Einbezug der temperaturabhängigen Metabolitenbildung und Gasphasenfraktionierung sowie der anaeroben Eisenkorrosion im Temperaturbereich von 10 °C bis 70 °C untersucht. Zudem wurde ein Dimensionierungsansatz geschaffen, der eine temperaturabhängige Fe^0-PRB Auslegung ermöglicht. Außerdem wurde für die Parametrisierung möglicher weiterführender Studien die (Langzeitentwicklung der) Wärmeleitfähigkeit von granularen Eisenschüttungen bestimmt.

6.2 Hauptaussagen und Diskussion

Die im Rahmen dieser Dissertation erlangten Erkenntnisse sprechen bei Temperaturen bis 40 °C für einen positiven Effekt gesteigerter Temperaturen auf den Einsatz von Fe^0-PRBs zur Behandlung von CKW-Schadensfällen. Pro 10 °C Temperatursteigerung kam es dabei in den durchgeführten Säulenversuchen mit deionisiertem Wasser und Grundwassersurrogat zu einer etwa um den Faktor 1.3 bis 2.5 erhöhten Abbauleistung von PCE an den verschiedenen Eisengranulaten. Insbesondere bei Temperaturen über 40 °C bestehen zunehmend Herausforderungen, wie die Steigerung des Clogging-Risikos durch die gesteigerte H_2-Gasphasenbildung im Zuge der anaeroben Eisenkorrosion. Dem könnte beispielsweise mit einer Bodenluftabsaugung entgegengewirkt werden, da es ansonsten durch die Verringerung der Permeabilität ggf. zu einer Umströmung der PRB oder zur Bildung präferentieller Fließpfade und einer Abnahme der Aufenthaltszeit kommt. Dies hätte letztlich negativen Auswirkungen auf die Effektivität und Effizienz des CKW-Abbaus. Auch wenn die CKW-Gehalte in der freigesetzten Gasphase in allen Versuchen in der Regel bei <100ppm lagen, hätte eine Bodenluftabsaugung in Kombination mit gesteigerten Temperaturen dabei ein entsprechendes Stripping von CKWs und damit eine weitere Steigerung der Reinigungseffizienz zur Folge. Eine weitere Maßnahme zur Reduzierung des Clogging-Risikos wäre die temperaturabhängige Auslegung der Permeabilität und Porosität. So wurde für gut durchlässige Eisengranulate wie IS auch bei hohen Temperaturen (≥55 °C) keine maßgeblich gesteigerte Gasakkumulation beobachtet. Hinsichtlich des Cloggings durch Mineralpräzipitate ist innerhalb der Fe^0-PRB nicht von einem höheren Risiko als bei gewöhnlichen Grundwassertemperaturen auszugehen. So kommt es in der Regel durch den pH-Anstieg im Zuge der anaeroben Eisenkorrosion ohnehin zu einer Fällung von Karbonaten entlang der Fließstrecke (Parbs et al., 2007b; Wilkin et al., 2014; Wilkin et al., 2003). Basierend auf den Ergebnissen dieser Dissertation ist bei höheren Temperaturen durch die (initial) gesteigerte anaerobe Eisenkorrosion lediglich mit einer Verschiebung und Fokussierung der Mineralfällung an den Fließstreckenbeginn der Fe^0-PRB zu rechnen. Vorsorglich wäre als Gegenmaßnahme, insbesondere im initialen Bereich der Fließstrecke, beim Bau der PRB eine entsprechend ausgelegte Permeabilität vorzusehen, um präzipitationsbedingte Permeabilitätsverluste abpuffern zu können.

Die intrinsischen, korrigierten Ratenkonstanten zum Abbau von CKWs an Fe^0 (k_{corr}) lagen insbesondere bei hohen Temperaturen (≥55 °C) um bis zu eine Größenordnung über den effektiven, beobachteten Ratenkonstanten ($k_{obs,PCE}$). Das ist vor allem auf eine Verringerung der Aufenthaltszeit durch die verstärkte H_2-Gasphasenbildung und -akkumulation im Porenraum bei gesteigerten Temperaturen zurückzuführen. Dieser Effekt war in gut permeablen Eisenschüttungen, mit einer geringen Gasphasenakkumulation, wie bei IS (max. 8 % gasgefülltes Porenvolumen bei 70 °C), weniger stark ausgeprägt als bei weniger gut permeablen Schüttungen aus GM oder PL (bis

77 % gasgefülltes Porenvolumen bei 70 °C). Anhand der mittels k_{corr} bestimmten intrinsischen Aktivierungsenergien konnte dabei im Rahmen der Kapitel 4 und 5 auf eine oberflächenlimitierte Reaktion beim CKW-Abbau an Fe^0 geschlossen werden. Hinsichtlich möglicher Abbaupfade von CKWs an Fe^0 wurde mit steigenden Temperaturen und steigender Mineralisierung der Lösung tendenziell eine Verschiebung des CKW-Abbaus von der reduktiven β-Elimination, hin zur Hydrogenolyse beobachtet. Daher ist mit steigenden Temperaturen und steigender Lösungsmineralisierung tendenziell mit einer verstärkten Bildung von chlorierten Ethenen und einer Abnahme in der Bildung vergleichsweise noch leichter flüchtigerer (chlorierter) Ethine zu rechnen. Die auf k_{corr} basierenden Interpretationen machen dabei deutlich, dass die Berücksichtigung von Nebenreaktionen von fundamentaler Bedeutung ist, wenn aus temperaturabhängigen Daten zum CKW-Abbau an Fe^0 Rückschlüsse auf Reaktionsmechanismen gezogen werden sollen. Insofern wurde der Temperatureinfluss auf den CKW-Abbau an Fe^0 in zahlreichen der bisher durchgeführten Studien (Kap. 1.4) mutmaßlich unterschätzt, da eine Betrachtung des gesamten Reaktionssystems einschließlich etwaiger Nebenreaktionen fehlte. Damit stellen die vorgestellten Ergebnisse und Interpretationen zu k_{corr} die Schlussfolgerung einer diffusiv limitierten Reaktion beim Abbau von CKWs an Fe^0, wie sie in einigen bisherigen Studien getroffen wurde (Kap. 1.4), in Frage. Zudem machen die im Rahmen dieser Dissertation erhobenen Daten deutlich, dass die Berücksichtigung von Nebenreaktionen, insbesondere der anaeroben Eisenkorrosion, letztlich bei nahezu allen Schadstoffabbauprozessen an Fe^0 zur temperaturabhängigen Quantifizierung und Interpretation angeraten ist.

Im Vergleich zum CKW-Abbau sind die intrinsischen Raten der anaeroben Eisenkorrosion stärker durch die Passivierung der Eisenoberfläche beeinflusst, wodurch eine Unterschätzung der intrinsischen Temperaturabhängigkeit und Interpretation der Aktivierungsenergien vorläge, wenn eine etwaige Mineralpräzipitation unberücksichtigt bliebe (Kap. 2). Für die anaerobe Eisenkorrosion zeigte sich dabei in den durchgeführten Batch- und Säulenexperimenten (Kap. 2, 4 und 5) lediglich initial eine mit steigenden Temperaturen ebenfalls ansteigende Korrosions- und damit verbundene H_2-Bildungsrate. Über längere Zeiträume hinweg sind die Temperatureffekte dagegen eher vernachlässigbar, da es in Folge der Oberflächenpassivierung zu konstant niedrigen und über das untersuchte Temperaturspektrum hinweg vergleichbaren Korrosionsraten kommt. Die Modellierung der zeitlichen Entwicklung der anaeroben Eisenkorrosionsraten konnte dabei mittels des molaren Eisenumsatzes realisiert werden (Kap. 2). Anhand der Fitting-Parameter wurde hinsichtlich der anaeroben Korrosionsreaktion auf eine stärker passivierende Wirkung gebildeter Mineralpräzipitate bei steigenden Temperaturen geschlossen.

Hinsichtlich der realen Anwendung von Fe^0-PRBs ist hinlänglich bekannt, dass das CKW-Abbauverhalten sowohl eisensortenspezifisch (z.B. Li et al., 2019; Li et al., 2016) als auch bezüglich der standortspezifischen hydrogeochemischen Bedingungen (z.B. Burmeier et al., 2006; Ebert, 2004) unterschiedlich ausgeprägt sein kann. Die im Rahmen dieser Dissertation erhaltenen Erkenntnisse aus den verschiedenen Batch- und Säulenversuchen zeigen dabei auf, dass auch unter dem Einfluss gesteigerter Temperaturen in Abhängigkeit der Eisensorte und des Mineralisierungsgrades der Lösung, ein unterschiedliches CKW-Abbauverhalten zu erwarten ist. Der Temperatureinfluss stellt insofern lediglich einen weiteren Faktor dar, der für die reale Umsetzung einer temperaturbeeinflussten Fe^0-PRB in entsprechenden standort- und materialspezifischen Vorversuchen, wie sie auch für reguläre Fe^0-PRBs in den gängigen Leitfäden empfohlen werden (Burmeier et al., 2006; Gavaskar et al., 2000; ITRC, 2005b; Powell und Powell, 1998; Powell and Puls, 2002; Smith et al., 2003; UK Environment Agency, 2002; USEPA, 1998), zu untersuchen ist. Auf diese Weise wären sowohl die standortspezifischen Einflüsse der (temperaturabhängigen) geochemischen Milieubedingungen als auch der damit in Zusammenhang

stehende Temperatureinfluss auf den CKW-Abbau an Fe^0 entsprechend zu prognostizieren. Aufbauend auf diesen Vorversuchen bietet der entwickelte Dimensionierungsansatz (Kap. 5) wiederum die Möglichkeit, eine entsprechende standortspezifische Auslegung der Fe^0-PRB zu ermitteln.

6.3 Bewertung und Diskussion möglicher Temperaturauswirkungs- und Anwendungsszenarien

Bezugnehmend auf Kapitel 1.1.2, 1.1.3.2, 1.1.3.3 und 1.1.3.4 lassen die im Rahmen dieser Dissertation erlangten Erkenntnisse eine grundlegende Bewertung des Einsatzes von Fe^0-PRBs zur Behandlung von CKW-Schadensfällen als passiv temperaturbeeinflusste Sanierungsmethode (Kap. 1.1.3.4), thermisch unterstütztes Sanierungsverfahren (Kap. 1.1.3.2) sowie als Synergieansatz zur Koppelung mit UTES (Kap. 1.1.3.3) zu.

6.3.1 Passiv temperaturbeeinflusste Fe^0-PRBs

Der im Jahresmittel durch die Effekte des Klimawandels und/oder durch urbane Wärmeinseln zu erwartende Grundwassertemperaturbereich von etwa 15 °C bis 25 °C (Kap. 1.1.2) dürfte sich hinsichtlich des Einsatzes von Fe^0-PRBs durchaus positiv auf die Verfahrenseffizienz auswirken. Für den PCE-Abbau an Fe^0 wäre dabei in Abhängigkeit der Eisensorte und Lösungszusammensetzung mit einer Steigerung der CKW-Abbauleistung um einen Faktor von ca. 1.2 bis 4 zu rechnen. Verglichen mit höheren Temperaturen (>25 °C) lägen die Auswirkungen auf die anaerobe Eisenkorrosion mit gegenüber 10 °C um etwa Faktor 1.5 bis 6 gesteigerten H_2-Gasbildngsraten in einem moderaten Rahmen. Auch die Gasakkumulation im Porenraum von max. ca. 6 % (IS) bis 35 % (GM, PL) wäre mit einem Einsatz von Fe^0-PRBs bei gewöhnlichen Grundwassertemperaturen vergleichbar (Jeen et al., 2006; Ruhl und Jekel, 2014). Da für den anzunehmenden Temperaturbereich jedoch keine maßgebliche Abnahme der Korrosionsraten über einen Zeitraum von bis zu ~6 Jahren zu erwarten ist (Kapitel 2.4), sollte nach standortspezifischen Vorversuchen, durch die Wahl des Korngrößenspektrums des Fe^0-Materials, eine entsprechende Permeabilität gewährleistet werden, um insbesondere Gasclogging, aber auch den Effekten einer am Fließstreckenbeginn mitunter fokussierten Mineralpräzipitation vorzubeugen. Von einer übermäßigen CKW-Fraktionierung in die Gasphase ist nicht auszugehen, jedoch könnte, wenn es sich im Einzelfall als notwendig erweist, dem mit steigenden Temperaturen zunehmenden Clogging-Risiko mit einer zusätzlichen Bodenluftabsaugung begegnet werden. Eine Verringerung der Viskosität von Wasser um etwa 30 % bei einem Temperaturanstieg von 10 °C auf 20 °C (Schout et al., 2016) dürfte einer Permeabilitätsverminderung im Zuge von Gasclogging oder Mineralfällungen jedoch in einem gewissen Maße entgegenwirken. Die mit steigender Temperatur gesteigerte H_2-Produktion bietet neben den möglichen Risiken auch positive Aspekte, vor allem hinsichtlich des Potentials eines gesteigerten Bioabbaus verbleibender CKWs durch hohe Konzentrationen an gelöstem H_2 im Abstrom der PRB (Kapitel 4.4 und 5.4).

Die aus dem Bereich der Forschungsarbeiten zu UTES bekannten temperaturabhängigen hydrogeochemischen Prozesse weisen bei niedrigen Temperaturen bis ca. 25 °C eine vernachlässigbare Veränderung hinsichtlich der Freisetzung und Festlegung von Haupt- und Spurenkomponenten auf (Kap. 1.1.2). Damit lägen bis ca. 25 °C auch vernachlässigbare Auswirkungen auf den Einsatz von moderat temperaturbeeinflussten Fe^0-PRBs vor. Einflüsse dieser Art sind daher in standort-, material- und temperaturspezifischen Vorversuchen für temperaturbeeinflusste Fe^0-PRBs zu untersuchen.

6.3.2 Aktiv thermisch unterstützte Fe^0-PRBs

Für den Einsatz einer aktiv thermisch unterstützten Fe^0-PRB ist der Temperaturbereich von 25 °C bis 40 °C als optimal zu betrachten, da in diesem Bereich die größte Steigerung der Abbaueffizienz gegenüber 10 °C (etwa Faktor 2 bis 12) zu erwarten ist. Außerdem sind die Einflüsse von Nebenreaktionen, wie der H_2-Gasphasenbildung im Zuge der anaeroben Eisenkorrosion sowie die Mineralpräzipitation und Oberflächenpassivierung in diesem Temperaturbereich hinsichtlich etwaiger Einflüsse auf die Funktion und Standzeit mit einem handhabbaren Risiko zu bewerten. Analog zu niedrigeren Temperaturen kann diesen Herausforderungen mit einer entsprechenden Auslegung der Porosität und Permeabilität des Fe^0-Materials beim Bau der PRB sowie einer Bodenluftabsaugung begegnet werden. Auch im Temperaturbereich bis 40 °C dürfte eine temperaturbedingte Verringerung der Viskosität von Wasser (~60 % Abnahme bei einer Temperatursteigerung von 10 °C auf 40 °C (Schout et al., 2016)) möglichen Permeabilitätsverlusten durch eine Gasphasenbildung oder Mineralpräzipitation entgegenwirken, wobei die maximale Gasakkumulation im Porenraum bei 40 °C ca. 6 % (IS) bis maximal 50 % (GM, PL) betrug. Eine temperaturabhängig verringerte Viskosität und damit höherer kf-Wert hätte zudem einen gesteigerten Zustrom zu einer erwärmten PRB aus dem umliegenden Aquifer zur Folge.

Je nach Auslegung der Temperierung und Dimension des Wärmefeldes (ggf. Erwärmung der Schadstoffquelle im PRB Anstrom) sind in Abhängigkeit des hydrogeochemischen Milieus im Anstrom der Fe^0-PRB ggf. Permeabilitätsverluste durch eine Präzipitation von Karbonaten in der Aquifermatrix möglich (Kap. 1.1.2). Durch die Freisetzung einzelner Komponenten aus der Aquifermatrix könnte wiederum beispielsweise ein temperaturabhängiger Anstieg der Siliziumkonzentration zu einer verstärkten Passivierung der Eisenoberfläche führen, wie dies für den Einfluss von Silizium auf Fe^0-PRBs unter gewöhnlichen Grundwasserbedingungen beschrieben ist (Deng and Burris, 1998; Klausen et al., 2003). Die Ausbildung stärker reduzierender Bedingungen im Zuge einer Temperaturerhöhung im Grundwasser wäre dagegen eher als neutral oder sogar unterstützend für die reduktive Dechlorierung an Fe^0 einzustufen. Insbesondere wären stärker reduzierende Bedingungen für den mikrobiell katalysierten CKW-Abbau mittels H_2 förderlich. Analog zum optimalen Temperaturfenster von etwa 20 °C bis 40 °C für den Einsatz temperaturbeeinflusster Fe^0-PRBs wird auch die mikrobiell katalysierte reduktive Dehalogenierung von CKWs bis in den Temperaturbereich von etwa 40 °C am besten unterstützt (z.B. Macbeth et al., 2012; Němeček et al., 2018). Um das Potential gesteigerter Temperaturen in einem Fe^0-PRB Sanierungsansatz vollumfänglich zu nutzen, könnte der PRB-Abstrom in Anlehnung an TEB ebenfalls temperiert werden, um den mikrobiellen CKW-Abbau zusätzlich zu fördern. Mit dem stärker reduzierenden Milieu einhergehende, als niedriger anzunehmende Nitrat- und Sulfatkonzentrationen (Bonte et al., 2013a; Jesußek et al., 2013) hätten mutmaßlich eine geringere Passivierungsneigung der Fe^0-Oberfläche zur Folge. Im Zuge gesteigerter Grundwassertemperaturen verstärkt aus der Aquifermatrix freigesetzte Spurenelemente und Schwermetalle würden in einer Fe^0-PRB je nach vorliegender Spezies reduziert bzw. in entsprechenden Präzipitaten gefällt werden.

Eine aktive Temperierung der Fe^0-PRB wäre mittels Erdwärmesonden möglich, wie es Fatemi et al. (2008) für ein hypothetisches Fe^0-PRB Szenario oder Flanders et al. (2020) in einer aktuellen Schutzrechtsanmeldung für eine nicht näher definierte „Behandlungszone“ vorschlagen. Die Auswahl eines standortspezifischen Grundwassersanierungsverfahrens hängt jedoch neben der verfahrenstechnischen Effizienz und der damit verbundenen effektiven und effizienten Erreichung der Sanierungsziele auch maßgeblich von der ökonomischen Effizienz des jeweiligen Verfahrens

ab. Auf Basis der in Kapitel 5.4.4 mittels des Dimensionierungsansatzes durchgeführten Simulation verschiedener Randbedingungen lässt sich mittels einer Temperatursteigerung auf 25 °C bis 40 °C eine Materialeinsparung von etwa 50 % bis respektive 75 % erreichen. Eine grobe Abschätzung der ökonomischen Effizienz unter Berücksichtigung aktueller Strompreise (35ct kwh^{-1} (Destatis, 2023)) und der Annahme gängiger Fe^0-PRB Baukosten bei gewöhnlichen Grundwassertemperaturen (Gavaskar et al., 2000; ITRC, 2011) ist dabei basierend auf einem hypothetischen Szenario von Fatemi et al. (2008) möglich. Fatemi et al. (2008) ermittelten dabei eine jährlich benötigte Energiemenge, von etwa 8.2 MWh je 10 °C Aufheizung einer hypothetischen Fe^0-PRB (Wandmächtigkeit x Breite x Dicke = 10 m x 5.5 m x 1.4 m; Grundwasserströmung ~18 m a^{-1}). Basierend auf diesem Szenario ergibt sich für das Temperaturfenster von 25 °C bis 40 °C eine Kostenersparnis von etwa 32 % bei einer zehnjährigen Betriebsphase. Im Vergleich dazu ist auf Basis des von Truex et al. (2011) durchgeführten Feldversuchs zur thermisch unterstützten TCE-Quellsanierung mittels Nano-Fe^0 mit Mehrkosten von etwa 13 % gegenüber dem Einsatz von Nano-Fe^0 bei gewöhnlichen Grundwassertemperaturen (Gavaskar et al., 2005) zu rechnen. Nach Truex et al. (2011) hängt die tatsächliche ökonomische Effizienz eines thermisch unterstützten Fe^0-Sanierungsansatzes dabei von zahlreichen standortspezifischen Faktoren ab. Insbesondere die Installation der Wärmeüberträger und die dafür notwendige Infrastruktur wurden als wesentliche Kostenfaktoren identifiziert (Truex et al., 2011). Für das Szenario einer temperierten Fe^0-PRB sind diese Kosten, genauso wie die standortspezifisch umsetzbare Energiequelle (z.B. Strom, Fernwärme oder Solarthermie) nicht direkt bestimmbar. Jedoch bedeuten höhere Kosten eines temperaturunterstützten Verfahrens im Vergleich zum Einsatz bei gewöhnlichen Grundwassertemperaturen weder für den Einsatz von Nano-Fe^0 noch für eine Fe^0-PRB ein unweigerliches Ausschlusskriterium. Insbesondere bei Nano-Fe^0 ist durch die gesteigerte Abbauleistung temperaturabhängig eine drastisch verkürzte Sanierungsdauer der Quelle zu erwarten, was insbesondere für die kurzfristige Sanierung kontaminierter Areale von Interesse sein kann. Für den Einsatz einer temperierten Fe^0-PRB müsste hierfür die Schadstoffquelle gemeinsam mit der PRB erwärmt werden, um den Austrag von Schadstoffen zu steigern. Im unmittelbaren Abstrom der Quelle könnten diese dann mittels einer entsprechend errichteten Fe^0-PRB saniert werden. Bei der Wahl des Temperaturbereiches sind jedoch die temperaturabhängigen Löslichkeitsmaxima und -minima unterschiedlicher Schadstoffe zu beachten (Kap. 1.1.3). Während Nano-Fe^0 dabei temperaturabhängig relativ schnell an Reaktivität verliert (Schwardt et al., in prep; Truex et al., 2011), deuten die Ergebnisse dieser Dissertation auf einen längeren Erhalt der effektiven Abbauleistung von granularem Fe^0 hin, wodurch eine passive Sanierung auch dann noch möglich wäre, wenn die Phase der temperaturgestützten Quellensanierung abgeschlossen ist und lediglich eine ggf. vorhandene Rücklösung von Schadstoffresiduen aus dem Aquifer behandelt bzw. gesichert werden soll.

Die von Fatemi et al. (2008) angenommene Wärmeausbreitung innerhalb der hypothetischen Fe^0-PRB scheint dabei auf Basis der im Rahmen dieser Dissertation bestimmten Daten zur Wärmeleitfähigkeit von Fe^0-Schüttungen (Kap. 3.3.1) zunächst plausibel. Die Untersuchungen zur Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit (Kap. 3.3.2) weisen jedoch darauf hin, dass mit einer gesteigerten Wärmeausbreitung in einer temperierten Fe^0-PRB über die Zeit zu rechnen ist, da es mutmaßlich durch die Effekte einer Mineralpräzipitation innerhalb des Fe^0-Korngerüstes zu einer Steigerung der Wärmeleitfähigkeit kommt. Langfristig wäre daher durch den gesteigerten Wärmetransfer mit einer stärkeren Erwärmung des unmittelbar umliegenden Aquifers zu rechnen. Aufgrund der Dimensionen gängiger Fe^0-PRBs im Meter bis niedrigen zehner Meter Bereich dürfte dies jedoch nicht weiter problematisch sein.

Als Alternative zu einem Fe^0-PRB Ansatz wäre zudem ein thermisch unterstützter Fe^0-Onsite-Reaktor denkbar, wie er von Tyruvola et al. (2006) in einer Feldstudie zur Sanierung von Arsen und Nitrat bereits erprobt wurde. In einem solchen Ansatz wären Fe^0-Alterungserscheinungen gut behandelbar, da das Material einfach zugänglich ist, wobei auch ein kompletter Austausch des reaktiven Mediums ohne großen Aufwand möglich wäre. Jedoch handelt es sich bei einem temperaturunterstützten Onsite-Reaktor letztlich um eine P&T-Methode, deren langfristige (ökonomische) Sanierungseffektivität und -effizienz je nach Verfahrensauslegung und Sanierungsziel durch eine langanhaltende Desorption aus der Aquifermatrix gemindert würde.

Die temperaturabhängige Auslegung eines aktiv temperaturgesteuerten Fe^0-(PRB)Systems wäre in Abhängigkeit der (Grundwasser)Strömung und den hydrogeochemischen Erkenntnissen aus standortspezifisch durchzuführenden Vorversuchen mittels des vorgestellten Dimensionierungsansatzes möglich.

6.3.3 Fe^0-PRB-UTES-Synergiesysteme

Analog zu thermisch unterstützten Fe^0-PRBs ist, aufgrund der beschriebenen Steigerung des CKW-Abbaus und der diskutierten hydrogeochemischen Prozesse im Zusammenhang mit Nebenreaktionen, auch für Fe^0-PRB-UTES-Synergiesysteme ein Temperaturbereich von ca. 20 °C bis 40 °C als optimal anzunehmen. Dabei lassen sich unterschiedliche, teils modifizierte ATES- und BTES-Szenarien ableiten, in denen eine Fe^0-PRB sinnvoll eingesetzt werden könnte. Grundlegend zu unterscheiden ist dabei zwischen UTES-Systemen, in denen sich die Fe^0-PRB als UTES-Komponente unmittelbar im Speicher selbst befindet oder lediglich zur Sicherung einer ggf. abströmenden Wärmefahne dient. Außerdem stellen ATES-Systeme mit Fe^0-Onsite-Reaktoren eine grundlegende Möglichkeit dar.

Fe^0-PRB als unmittelbare UTES-Komponente

Für ATES mit einer Fe^0-PRB als unmittelbare Systemkomponente bestünde eine mögliche synergistische Koppelung darin, die Wärmeeinspeisung aktiv zur Steuerung des hydraulischen Gradienten durch die PRB zu nutzen. Hierfür wäre insbesondere ein 2009 in den Niederlanden umgesetzter, als Sanergy bekannter Rezirkulationsansatz geeignet (Slenders et al., 2010). Dabei erfolgt saisonal zyklusabhängig eine Wärme- bzw. Kälteinjektion in zentral gelegene Injektionsbrunnen, wobei die Grundwasserentnahme aus ringförmig um den oder die Injektionsbrunnen angeordneten Extraktionsbrunnen stattfindet. Das System muss dabei entsprechend dimensioniert sein, damit der saisonale Wärme- bzw. Kälteeintrag die Extraktionsbrunnen nicht frühzeitig im jeweiligen Zyklusabschnitt erreicht. Laut den Betreibern ist ein ATES damit auch in einem durchströmten kontaminierten Aquifer möglich, da in einem solchen Ansatz eine Sicherung der ggf. durch die Temperatursteigerung erhöhten CKW-Fracht realisiert wird (Slenders et al., 2010). Eine Fe^0-PRB könnte dabei den oder die Injektions- und Extraktionsbrunnen entsprechend umschließen und die Sanierung neben des mikrobiellen Schadstoffabbaus weiter beschleunigen.

Eine Fe^0-PRB wäre auch als unmittelbarer Bestandteil eines BTES-Szenarios in einem durchströmten Aquifer denkbar. Dabei könnte über einen Teil der Erdwärmesonden die aktive Erwärmung der PRB sowie optional einer oberstromigen Schadstoffquelle erfolgen. Die Wärmerückgewinnung könnte dann in der saisonal advektiv transportierten Wärmefahne im Abstrom der PRB durch weitere Erdwärmesonden bewerkstelligt werden. Die Effizienz eines solchen Ansatzes wäre sicherlich (im Vorfeld) zu prüfen.

Hinsichtlich hydrogeochemischer und hydraulischer Aspekte in (temperierten) Fe^0-PRBs kann eine H_2-Gasphasenbildung einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Wärmespeicherung haben, wenn sich die Fe^0-PRB unmittelbar im UTES-System befindet oder es sich um einen Fe^0-Onsite-Reaktor handelt, da es durch eine freie Gasphase zu einer Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit und insbesondere der Wärmekapazität kommt. Insofern sind insbesondere bei höheren Temperaturen (>40 °C) entsprechende technische Maßnahmen notwendig, um dem steigenden H_2-Clogging-Risiko entgegenzuwirken. Zu präferieren wäre dabei die Wahl eines Fe^0-Typs mit entsprechend hoher Porosität und Permeabilität, da eine aktive Bodenluftabsaugung oder Mehrphasenabsaugung einen unerwünschten Wärmeentzug mit sich bringen würde.

Fe^0-PRB als UTES-Sicherungsmaßnahme

Auch wenn UTES zur Vermeidung von Wärmeverlusten tendenziell in Aquiferen mit niedriger Grundwasserströmung sinnvoll ist, wurden verschiedene Speicher bereits in Aquiferen mit einer Strömungsgeschwindigkeit von bis zu ca. 100 m a^{-1} realisiert (Bloemendal and Hartog, 2018). Somit könnte eine Fe^0-PRB für ATES und BTES in einem kontaminierten Aquifer mit niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten als Sicherungsmaßnahme entweder im Zustrom oder in der abströmenden Wärmefahne dienen. Besonders bei HT-UTES dürften dabei entsprechende Temperaturen im Randbereich des Speichers erreicht werden, die im optimalen Temperaturfenster (~20 °C bis 40 °C) einer aktiv erwärmten Fe^0-PRB liegen. Eine solche Sicherung wäre dabei insbesondere im Abstrom von BTES-Szenarien sinnvoll, bei denen eine bewusste Erwärmung der Schadstoffquelle erzielt werden soll und damit von einer temperaturbedingt gesteigerten Fracht auszugehen ist, die ggf. nicht allein durch eine Steigerung des mikrobiellen Abbaus zu sanieren ist. Dabei wäre auch denkbar, dass die eigentliche Speicherung der Wärme in einem tieferliegenden Grundwassergeringleiter stattfindet und die Fe^0-PRB lediglich sekundär im darüberliegenden Aquifer mit höherer Strömungsgeschwindigkeit von einem Teil der Erdwärmesonden miterwärmt wird. Damit könnte auch die im Zuge der Erwärmung gesteigerte Freisetzung von residualen CKWs aus dem Geringleiter (Hiester and Bieber, 2017) mitbehandelt werden. In einem solchen Szenario, in dem die PRB lediglich als kleiner Teil des BTES-Ansatzes realisiert wird, dürften zudem saisonale Temperaturschwankungen weniger stark ausgeprägt sein.

Bei allen bisher beschriebenen UTES-Synergieszenarien könnte die ohnehin vorliegende temperaturbedingte Steigerung des mikrobiellen Schadstoffabbaus weiterführend von einer Kombination mit Fe^0 profitieren. Dabei würde im Zuge der anaeroben Eisenkorrosion gebildetes gelöstes H_2 sowie das neben der reinen Temperaturauswirkungen (Kapitel 1.1.2) durch Fe^0 gesenkte Redoxpotential den mikrobiellen Abbau zusätzlich unterstützen.

Fe^0-Onsite-Reaktor als ATES-Komponente

Bei der Koppelung eines Fe^0-Onsite-Reaktors mit einem ATES-System würde das kontaminierte Wasser saisonal durch den Reaktor gefördert werden, wobei je Speicherzyklus mehr oder weniger derselbe Wasserkörper zwischen Extraktions- und Infiltrationsbrunnen ausgetauscht wird. Zu klären wäre dabei ggf. im Einzelfall, inwiefern die Dimensionierung eines Onsite-Reaktors hinsichtlich Injektions- und Extraktionspumpraten sinnvoll umsetzbar ist, um einerseits für den ATES-Betrieb und andererseits für die Abreinigung der Kontaminanten effizient arbeiten zu können. Sollten für einen effizienten Speicherbetrieb lediglich höhere Pumpraten umsetzbar sein, die keine vollständige Abreinigung der Schadstoffe im Onsite-Reaktor ermöglichen, wäre jedoch auch die sukzessive Sanierung über mehrere Speicherzyklen eine denkbare Option. Dies wäre sicherlich ohnehin notwendig, da es, analog zu P&T Methoden, in einem synergistischen ATES-Szenario wiederholt zur temperaturabhängig gesteigerten Desorption von CKWs aus der

Aquifermatrix kommen dürfte. Im Unterschied zu P&T hätte dies jedoch beim Betrieb eines solchen Synergiesystems keine negativen Auswirkungen auf die ökonomische Effizienz, da im Speicherbetrieb ohnehin Wasser erwärmt und gefördert wird. In einem solchen Ansatz dürften zudem Nebenreaktionen und eine auftretende Materialalterung technisch einfach beherrschbar und behandelbar sein, da das reaktive Medium jederzeit einfach zugänglich ist.

Die spezifische Umsetzung von bzw. tatsächlichen Temperaturauswirkungen auf die hier diskutierten Szenarien temperaturbeeinflusster Fe^0-PRBs hängt letztlich von den zahlreichen standortspezifischen hydrogeochemischen und hydraulischen Bedingungen ab. Für Synergiesysteme sind außerdem die generell für UTES relevanten Faktoren des Raumbedarfs, der vorhandenen bzw. umsetzbaren Energiequelle(n) und des jeweiligen Wärmenetzes bei der jeweiligen Umsetzung ausschlaggebend. Für alle diskutierten Szenarien kann eine temperaturbeeinflusste Fe^0-PRB dabei in Abhängigkeit der hydraulischen und hydrogeochemischen Erkenntnisse aus standortspezifisch durchzuführenden Vorversuchen mittels des vorgestellten Dimensionierungsansatzes (Kap. 5.4.4) entsprechend bemessen werden. Auf dieser Dissertation aufbauende Versuche im Geotechnikums- oder Feldmaßstab wären zudem eine sinnvolle Ergänzung um insbesondere die hydraulischen Effekte des temperaturabhängig gesteigerten (Gas-)Clogging-Risikos besser einschätzen zu können und die Effekte und Umsetzbarkeit entsprechender Gegenmaßnahmen zu untersuchen. Wie beschrieben ist basierend auf den Ergebnissen dieser Dissertation und der geführten Diskussion jedoch für passiv temperaturbeeinflusste Fe^0-PRBs bereits grundlegend von einem überwiegend positiven Effekt und unproblematischen Betrieb bei geringfügig gesteigerten Temperaturen (~5-15 °C) auszugehen. Hinsichtlich aktiv temperaturgesteuerter Fe^0-PRBs sind UTES-Synergiesysteme gegenüber der Anwendung erwärmter Fe^0-PRBs als reines Sanierungsverfahren durch die Wärmerückgewinnung dabei ökonomisch deutlich effizienter einzusetzen, selbst wenn entsprechende Maßnahmen zum Umgang mit den Auswirkungen von Nebenreaktionen notwendig sein sollten. Dabei ist herauszustellen, dass ein solches Fe^0-PRB-UTES-Synergiesystem die bisherigen Überlegungen zu UTES in kontaminierten Aquiferen (Kap. 1.1.3.3) erweitert und somit eine zusätzliche wichtige Möglichkeit zur Reduzierung von Nutzungskonflikten hinsichtlich UTES und anderen Grundwassernutzungsszenarien darstellen kann. Somit leisten die im Rahmen dieser Dissertation gewonnenen Erkenntnisse auch einen wesentlichen Beitrag zur generellen Erweiterung des Spektrums der Grundwassersanierung, da Synergiesysteme maßgeblich dazu beitragen können, die Sanierung kontaminierter Aquifere (ökonomisch) attraktiver zu gestalten.

Literaturverzeichnis

Abe, Y., Aravena, R., Zopfi, J., Parker, B., Hunkeler, D., 2009. Evaluating the fate of chlorinated ethenes in streambed sediments by combining stable isotope, geochemical and microbial methods. Journal of Contaminant Hydrology 107, 10–21. 10.1016/j.jconhyd.2009.03.002.

Adinolfi, M., Ruck, W., 1992. and Environmental Effects of Aquifer Thermal Energy Storage, in: Aquifer Thermal Energy (Heat and Chill) Storage: Proceedings of the 27th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, in: Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, pp. 69–74.

Agrawal, A., Ferguson, W.J., Gardner, B.O., Christ, J.A., Bandstra, J.Z., Tratnyek, P.G., 2002. Effects of carbonate species on the kinetics of dechlorination of 1,1,1-trichloroethane by zero-valent iron. Eviron. Sci. & Technol. 36, 4326–4333. 10.1021/es025562s.

Ahn, S.C., Oh, S.-Y., Cha, D.K., 2008. Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures. Journal of Hazardous Materials 156, 17–22. 10.1016/j.jhazmat.2007.11.104.

Alazaiza, M.Y.D., Albahnasawi, A., Ali, G.A.M., Bashir, M.J.K., Copty, N.K., Amr, S.S.A., Abushammala, M.F.M., Al Maskari, T., 2021. Recent Advances of Nanoremediation Technologies for Soil and Groundwater Remediation: A Review. Water 13, 2186. 10.3390/w13162186.

Al-Dhabi, N.A., Esmail, G.A., Mohammed Ghilan, A.-K., Valan Arasu, M., 2019. Optimizing the Management of Cadmium Bioremediation Capacity of Metal-Resistant Pseudomonas sp. Strain Al-Dhabi-126 Isolated from the Industrial City of Saudi Arabian Environment. International Journal of Environmental Research and Public Health 16, 4788. 10.3390/ijerph16234788.

Alessi, D.S., Li, Z., 2001. Synergistic effect of cationic surfactants on perchloroethylene degradation by zero-valent iron. Environ. Sci & Technol. 35, 3713–3717. 10.1021/es010564i.

Altenbockum, M., Birke, V., Blum, P., Cornelsen, M., Feige-Munzig, A., Gier, S., Hintzen, U., Hoffmann, E.-W., Jacobs, P., Koschitzky, H.-P., Melzer, R., Nerger, M., Schroers, S., Weindl, J., Willershausen, H., 2010. Innovative In-situ-Sanierungsverfahren. Arbeitshilfe-H1-13, 150 pp.

Amin, M.A., Ahmed, M.A., Arida, H.A., Arslan, T., Saracoglu, M., Kandemirli, F., 2011. Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part II. Temperature effect, activation energies and thermodynamics of adsorption. Corrosion Science 53, 540–548. 10.1016/j.corsci.2010.09.019.

Amoako-Nimako, G.K., Yang, X., Chen, F., 2021. Denitrification using permeable reactive barriers with organic substrate or zero-valent iron fillers: Controlling mechanisms, challenges, and future perspectives. Environ Sci Pollut Res 28, 21045–21064. 10.1007/s11356-021-13260-7.

Andersson, O., Sellberg, B., 1992. Swedish ATES Applications: Ten Years of Development Experience, in: Aquifer Thermal Energy (Heat and Chill) Storage:. Proceedings of the 27th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference.

Annweiler, E., Richnow, H.H., Antranikian, G., Hebenbrock, S., Garms, C., Franke, S., Francke, W., Michaelis, W., 2000. Naphthalene degradation and incorporation of naphthalene-derived

carbon into biomass by the thermophile Bacillus thermoleovorans. Applied and Environmental Microbiology 66, 518–523. 10.1128/AEM.66.2.518-523.2000.

Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. Geochemistry, Groundwater and Pollution. A.A. Balkema Publishers, Leiden, 647 pp.

Araújo, R., Castro, A.C.M., Santos Baptista, J., Fiúza, A., 2016. Nanosized iron based permeable reactive barriers for nitrate removal – Systematic review. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C 94, 29–34. 10.1016/j.pce.2015.11.007.

Arnold, W.A., Roberts, A.L., 2000. Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles. Environ. Sci & Technol. 34, 1794–1805. 10.1021/es990884q.

Arrhenius, S., 1889. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. Zeitschrift für physikalische Chemie 4.

Bae, S., Collins, R.N., Waite, T.D., Hanna, K., 2018. Advances in Surface Passivation of Nanoscale Zerovalent Iron: A Critical Review. Environ. Sci & Technol. 52, 12010–12025. 10.1021/acs.est.8b01734.

Baker, M.J., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 1998. Laboratory Development of Permeable Reactive Mixtures for the Removal of Phosphorus from Onsite Wastewater Disposal Systems. Environ. Sci & Technol. 32, 2308–2316. 10.1021/es970934w.

Bäßler, R., Boduch, A., Sobetzki, J., 2014. Corrosion Resistance of High-alloyed Materials in Flowing Artificial Geothermal Water, in: Corrosion Conference and Expo. 2014. CORROSION 2014. OnePetro.

Bäßler, R., Klapper, H.S., Dimper, M., Keserovic, A., Sobetzki, J., Zimmer, S., 2016. Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel S31803 in Artificial Geothermal Waters, in: Corrosion Conference and Expo. 2016. CORROSION 2016, Vancouver, Canada. OnePetro.

Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2015. Natürliche Schadstoffminderung bei Grundwasserverunreinigun- gen durch Altlasten und schädli- che Bodenveränderungen. Merkblatt 3.8/3, 11 pp.

Bekele, D.N., Naidu, R., Birke, V., Chadalavada, S., 2014. Choosing the Best Design and Construction Technologies for Permeable Reactive Barriers, in: Naidu, R., Birke, V. (Eds.), Permeable Reactive Barriers. Sustainable Groundwater Remediation. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 41–62.

Bell, K.Y., LeBoeuf, E.J., 2013. Influence of temperature and macromolecular mobility on sorption of TCE on humic acid coated mineral surfaces. Chemosphere 90, 176–181. 10.1016/j.chemosphere.2012.05.112.

Berek, S., Dittrich, J., Jungk, V., Schneider, E., Fahl, J., 2007. Materialien zur Altlastenbehandlung: Entscheidungshilfe Grundwassersanierung: Effizienz von Pump and Treat-Sanierungen. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden, Germany, 114 pp.

Berta, M., Dethlefsen, F., Ebert, M., Schäfer, D., Dahmke, A., 2018. Geochemical Effects of Millimolar Hydrogen Concentrations in Groundwater: An Experimental Study in the Context of Subsurface Hydrogen Storage. Eviron. Sci. & Technol. 52, 4937–4949. 10.1021/acs.est.7b05467.

Birke, V., Burmeier, H., 2014. Permeable Reactive Barriers in Europe, in: Naidu, R., Birke, V. (Eds.), Permeable Reactive Barriers. Sustainable Groundwater Remediation. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 275–308.

Birke, V., Burmeier, H., Rosenau, D., 2003. Design, Construction, and Operation of Tailored Permeable Reactive Barriers. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management 7, 264–280. 10.1061/(ASCE)1090-025X(2003)7:4(264).

Birke, V., Parbs, A., 2006. Lessons Learned Report, Outlook and Recommendations. reference number: D 6-3, D 6-5, Project EuroDemo "European Platform for Demonstration of Efficient Soil and Groundwater Remediation" (Project no. GOCE 003985), Lüneburg, Germany.

Birke, V., Schuett, C., Burmeier, H., Friedrich, H.-J., 2014. Impact of Trace Elements and Impurities in Technical Zero-Valent Iron Brands on Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes in Groundwater, in: Naidu, R., Birke, V. (Eds.), Permeable Reactive Barriers. Sustainable Groundwater Remediation. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 87–97.

Bloemendal, M., Hartog, N., 2018. Analysis of the impact of storage conditions on the thermal recovery efficiency of low-temperature ATES systems. Geothermics 71, 306–319. 10.1016/j.geothermics.2017.10.009.

Bloemendal, M., Jaxa-Rozen, M., Olsthoorn, T., 2018. Methods for planning of ATES systems. Applied Energy 216, 534–557. 10.1016/j.apenergy.2018.02.068.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., 1997. In-SituRemediation ofCr(VI)-Contaminated GroundwaterUsing Permeable Reactive Walls Laboratory Studies. Environ. Sci & Technol. 31, 3348–3357.

Bonte, M., Röling, W.F.M., Zaura, E., van der Wielen, P.W.J.J., Stuyfzand, P.J., van Breukelen, B.M., 2013a. Impacts of shallow geothermal energy production on redox processes and microbial communities. Eviron. Sci. & Technol. 47, 14476–14484. 10.1021/es4030244.

Bonte, M., Stuyfzand, P.J., Hulsmann, A., van Beelen, P., 2011. Underground Thermal Energy Storage : Environmental Risks and Policy Developments in the Netherlands and European Union. Ecol. Soc. 16.

Bonte, M., van Breukelen, B.M., Stuyfzand, P.J., 2013b. Temperature-induced impacts on groundwater quality and arsenic mobility in anoxic aquifer sediments used for both drinking water and shallow geothermal energy production. Water Research 47, 5088–5100. 10.1016/j.watres.2013.05.049.

Bouwer, E.J., 1994. Bioremediation of Chlorinated Solvents Using Alternate Electron Acceptors, in: Norris, R.D., Kerr, R.S. (Eds.), Handbook of Bioremediation. CRC Press, pp. 149–176.

Bradley, P.M., 2003. History and Ecology of Chloroethene Biodegradation: A Review. Bioremediation Journal 7, 81–109. 10.1080/713607980.

Bratsch, S.G., 1989. Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. Journal of Physical and Chemical Reference Data 18, 1–21. 10.1063/1.555839.

Brielmann, H., Lueders, T., Schreglmann, K., Ferraro, F., Avramov, M., Hammerl, V., Blum, P., Bayer, P., Griebler, C., 2011. Oberflächennahe Geothermie und ihre potenziellen Auswirkungen auf Grundwasserökosysteme. Grundwasser 16, 77–91. 10.1007/s00767-011-0166-9.

Brigaud, F., Vasseur, G., 1989. Mineralogy, porosity and fluid control on thermal conductivity of sedimentary rocks. Geophysical Journal 98, 525–542.

Brons, H.J., Griffioen, J., Appelo, C.A.J., Zehnder, A.J.B., 1991. (Bio)geochemical reactions in aquifer material from a thermal energy storage site. Water Research 25, 729–736. 10.1016/0043-1354(91)90048-U.

Brusseau, M.L., Matthieu, D.E., Carroll, K.C., Mainhagu, J., Morrison, C., McMillan, A., Russo, A., Plaschke, M., 2013. Characterizing long-term contaminant mass discharge and the relationship between reductions in discharge and reductions in mass for DNAPL source areas. Journal of Contaminant Hydrology 149, 1–12. 10.1016/j.jconhyd.2013.02.011.

Bundesamt für Justiz, 2016. Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch: TrinkwV.

Burmeier, H., Birke, V., Ebert, M., Finkel, M., rosenau, D., Schad, H., 2006. Anwendung von durchströmten Reinigungswänden zur Sanierung von Altlasten. Bundesministerium für Bildung und Forschung, 471 pp.

Butler, E.C., Hayes, K.F., 2000. Kinetics of the Transformation of Halogenated Aliphatic Compounds by Iron Sulfide. Environ. Sci & Technol. 34, 422–429. 10.1021/es980946x.

Cao, Z., Li, H., Xu, X., Xu, J., 2020. Correlating surface chemistry and hydrophobicity of sulfidized nanoscale zerovalent iron with its reactivity and selectivity for denitration and dechlorination. Chemical Engineering Journal 394, 124876. 10.1016/j.cej.2020.124876.

Carniato, L., Schoups, G., Seuntjens, P., Van Nooten, T., Simons, Q., Bastiaens, L., 2012. Predicting longevity of iron permeable reactive barriers using multiple iron deactivation models. Journal of Contaminant Hydrology 142-143, 93–108. 10.1016/j.jconhyd.2012.08.012.

Carslaw, H.S., Jaeger, J.C., 2008. Conduction of heat in solids, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, 510 pp.

Chen, C.I., Taylor, R.T., 1995. Thermophilic biodegradation of BTEX by two Thermus Species. Biotechnology and Bioengineering 48, 614–624. 10.1002/bit.260480609.

Chen, M.-y., Su, Y.-f., Shih, Y.-h., 2014. Effect of geochemical properties on degradation of trichloroethylene by stabilized zerovalent iron nanoparticle with Na-acrylic copolymer. Journal of Environmental Management 144, 88–92. 10.1016/j.jenvman.2014.04.024.

Cheng, G., Li, X., 2009. Bioreduction of chromium (VI) by Bacillus sp. isolated from soils of iron mineral area. European Journal of Soil Biology 45, 483–487. 10.1016/j.ejsobi.2009.06.009.

Clark, J.C., Rao, P.S.C., Annable, M.D., 2003. Degradation of perchloroethylene in cosolvent solutions by zero-valent iron. Journal of Hazardous Materials 96, 65–78. 10.1016/S0304-3894(02)00162-0.

Conca, J., Strietelmeier, E., Lu, N., Ware, S.D., Taylor, T.P., Kaszuba, J., Wright, J., 2002. Chapter 8 - Treatability Study of Reactive Materials to Remediate Groundwater Contaminated with Radionuclides, Metals, and Nitrates in a Four-Component Permeable Reactive Barrier, in: Naftz, D.L. (Ed.), Handbook of Groundwater Remediation using Permeable Reactive Barriers. Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients. Academic Press, San Diego, Calif, pp. 221–252.

Cord-Ruwisch, R., 2000. Microbially Influenced Corrosion of Steel, in: Lovley, D.R. (Ed.), Environmental Microbe-Metal Interactions. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 159–173.

Cosentino, S., Sciacovelli, A., Verda, V., 2016. Thermoeconomic Design of Borehole Thermal Energy Storage Systems. ASME 2015 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. 10.1115/IMECE2015-52051.

Dahmke, A., 1997. Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände" pH-Redox-reaktive Wände, Karlsruhe, 75 pp.

Dahmke, A., Ebert, M., Köber, R., Schäfer, D., Schlicker, O., Wüst, W., 2000. Konstruktion und Optimierung passiver geochemischer Barrieren zur in-situ-Sanierung und Sicherung CKW-kontaminierter Aquifere: Endbericht zum Forschungsvorhaben 02-WT9546/2. BMBF, 248 pp.

Davis, M.G., Chapman, D.S., van Wagoner, T.M., Armstrong, P.A., 2007. Thermal conductivity anisotropy of metasedimentary and igneous rocks. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 112. 10.1029/2006JB004755.

de Vries, D.A., 1952. Het Warmtegeleidingsvermogen van Grond, in: Senaat van de Landbouwhogeschool Wageningen (Ed.), Mededelingen van de Landbouwhogeschool en van de daaraan verbondenen Instituten. H. Veenman & Zonen, Wageningen, pp. 2–74.

de Vries, D.A., 1963. Thermal properties of soil. Physics of Plant Environment, 210–235.

Deng, B., Burris, D.R., 1998. Effect of Iron Corrosion Inhibition on Trichloroethylene Reduction, in: The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds - Physical, Chemical, and Thermal Technologies, pp. 341–346.

Deng, B., Burris, D.R., Campbell, T.J., 1999. Reduction of Vinyl Chloride in Metallic Iron−Water Systems. Eviron. Sci. & Technol. 33, 2651–2656. 10.1021/es980554q.

Destatis, 2023. Strompreise für Haushalte: Deutschland, Halbjahre, Jahresverbrauchsklassen, Preisarten 61243-0001.

deWaard, C., Lotz, C., 1993. Prediction of CO2 Corrosion of Carbon Steel. Corrosion/93, NACE, Houston, Paper No. 69.

deWaard, C., Milliams, D.E., 1975. Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines. First Intern. Conf. on the Internal and External Protection of Pipes, Paper F1.

Di He, Ma, J., Collins, R.N., Waite, T.D., 2016. Effect of Structural Transformation of Nanoparticulate Zero-Valent Iron on Generation of Reactive Oxygen Species. Eviron. Sci. & Technol. 50, 3820–3828. 10.1021/acs.est.5b04988.

Dolinová, I., Štrojsová, M., Černík, M., Němeček, J., Macháčková, J., Ševců, A., 2017. Microbial degradation of chloroethenes: A review. Environmental Science and Pollution Research International 24, 13262–13283. 10.1007/s11356-017-8867-y.

Domga, R., Togue-Kamga, F., Noubactep, C., Tchatchueng, J.-B., 2015. Discussing porosity loss of Fe0 packed water filters at ground level. Chemical Engineering Journal 263, 127–134. 10.1016/j.cej.2014.10.105.

Dong, H., Guan, X., Lo, I.M.C., 2012. Fate of As(V)-treated nano zero-valent iron: Determination of arsenic desorption potential under varying environmental conditions by phosphate extraction. Water Research 46, 4071–4080. 10.1016/j.watres.2012.05.015.

Dries, J., Bastiaens, L., Springael, D., Agathos, S.N., Diels, L., 2004. Competition for sorption and degradation of chlorinated ethenes in batch zero-valent iron systems. Environ. Sci & Technol. 38, 2879–2884. 10.1021/es034933h.

Dries, J., Bastiaens, L., Springael, D., Diels, L., 2001. Kinetics of Thrichloroethene (TCE) Reduction by Zero Valent Iron: Effect of Medium Composition, in: Groundwater Quality, Sheffield, UK. 18-21 June, pp. 397–402.

Ebert, M., 2004. Elementares Eisen in permeablen reaktiven Barrieren zur in-situ Grundwassersanierung: Kenntnisstand nach zehn Jahren Technologieentwicklung. Habilitationsschrift, Kiel.

Epting, J., García-Gil, A., Huggenberger, P., Vázquez-Suñe, E., Mueller, M.H., 2017. Development of concepts for the management of thermal resources in urban areas – Assessment of transferability from the Basel (Switzerland) and Zaragoza (Spain) case studies. Journal of Hydrology 548, 697–715. 10.1016/j.jhydrol.2017.03.057.

Evans, D., Stephenson, M., Shaw, R., 2009. The present and future use of ‘land’ below ground. Land Use Policy 26, S302-S316. 10.1016/j.landusepol.2009.09.015.

Faes, W., Lecompte, S., van Bael, J., Salenbien, R., Bäßler, R., Bellemans, I., Cools, P., Geyter, N. de, Morent, R., Verbeken, K., Paepe, M. de, 2019. Corrosion behaviour of different steel types in artificial geothermal fluids. Geothermics 82, 182–189. 10.1016/j.geothermics.2019.05.018.

Faisal, A.A.H., Sulaymon, A.H., Khaliefa, Q.M., 2018. A review of permeable reactive barrier as passive sustainable technology for groundwater remediation. Int. J. Environ. Sci. Technol. 15, 1123–1138. 10.1007/s13762-017-1466-0.

Fan, D., Lan, Y., Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., Filip, J., O'Carroll, D.M., Nunez Garcia, A., Agrawal, A., 2017. Sulfidation of Iron-Based Materials: A Review of Processes and Implications for Water Treatment and Remediation. Eviron. Sci. & Technol. 51, 13070–13085. 10.1021/acs.est.7b04177.

Fan, D., O'Brien Johnson, G., Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., 2016. Sulfidation of Nano Zerovalent Iron (nZVI) for Improved Selectivity During In-Situ Chemical Reduction (ISCR). Eviron. Sci. & Technol. 50, 9558–9565. 10.1021/acs.est.6b02170.

Fatemi, F., Liu, L., Mahabadi, O.K., Satish, M., 2008. Investigating the Effect of Implementing Heating Rods within a ZVI-PRB to Enhance Performance, Improve Design and Reduce Costs. Water Air Soil Pollut 190, 231–243. 10.1007/s11270-007-9596-5.

Feitkenhauer, H., Müller, R., MAuml, rkl, H., 2003. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and long chain alkanes at 6070 °C by Thermus and Bacillus spp. Biodegradation 14, 367–372. 10.1023/A:1027357615649.

Flanders, C., Randhawa Singh, D., LaChance, J., Visser, P.W., 2020. Thermal In Situ Sustainable Remediation Method for Groundwater and Soil Restoration, 7 pp.

Fletcher, K.E., Costanza, J., Cruz-Garcia, C., Ramaswamy, N.S., Pennell, K.D., Löffler, F.E., 2011. Effects of Elevated Temperature on Dehalococcoides Dechlorination Performance and DNA and RNA Biomarker Abundance. Eviron. Sci. & Technol. 45, 712–718. 10.1021/es1023477.

Fleuchaus, P., Godschalk, B., Stober, I., Blum, P., 2018. Worldwide application of aquifer thermal energy storage – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 94, 861–876. 10.1016/j.rser.2018.06.057.

Fleuchaus, P., Schüppler, S., Bloemendal, M., Guglielmetti, L., Opel, O., Blum, P., 2020. Risk analysis of High-Temperature Aquifer Thermal Energy Storage (HT-ATES). Renewable and Sustainable Energy Reviews 133, 110153. 10.1016/j.rser.2020.110153.

Fleuchaus, P., Schüppler, S., Stemmle, R., Menberg, K., Blum, P., 2021. Aquiferspeicher in Deutschland. Grundwasser 26, 123–134. 10.1007/s00767-021-00478-y.

Foster, S.S.D., 2001. The interdependence of groundwater and urbanisation in rapidly developing cities. Urban Water 3, 185–192. 10.1016/S1462-0758(01)00043-7.

Friedrich, H.-J., Hoffmann, W., Birke, V., 2010. Elektrochemische, korrosionschemische und oberflächenanalytische Untersuchungen zur Entwicklung einer schnellen Methode zur Bewertung von Eisenchargen für den Einsatz zur LCKW-Dechlorierung in Reinigungswänden. Grundwasser-Altlasten aktuell 28. Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Freistaat Sachsen, 58 pp.

Fu, F., Dionysiou, D.D., Liu, H., 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. Journal of Hazardous Materials 267, 194–205. 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062.

Furukawa, Y., Kim, J.-W., Watkins, J., Wilkin, R.T., 2002. Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero-valent iron. Eviron. Sci. & Technol. 36, 5469–5475. 10.1021/es025533h.

García-Gil, A., Gasco-Cavero, S., Garrido, E., Mejías, M., Epting, J., Navarro-Elipe, M., Alejandre, C., Sevilla-Alcaine, E., 2018. Decreased waterborne pathogenic bacteria in an urban aquifer related to intense shallow geothermal exploitation. Science of The Total Environment 633, 765–775. 10.1016/j.scitotenv.2018.03.245.

Gavaskar, A., Gupta, N., Sass, B., Janosy, R., Hicks, J., 2000. Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation, Columbus OH, 248 pp.

Gavaskar, A., Sass, B., Gupta, N., Drescher, E., Yoon, W.-S., Sminchak, J., Hicks, J., Condit, W., 2002. Evaluating the Longevity and Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barriers at Department of Defense Sites. Battelle. Battelle, Columbus, Ohio, 264 pp.

Gavaskar, A., Sass, B., Gupta, N., Hicks, J., Yoon, S., Fox, T., Sminchak, J., 1998. Performance Evaluation of a Pilot-Scale Permeable Reactive Barrier at Former Naval Air Station Moffett Field, Mountain View, California, 191 pp.

Gavaskar, A., Tatar, L., Condit, W., 2005. Cost and Performance Report Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies for Source Remediation. U.S. Naval Facilities Engineering Service Center, Columbus OH, 54 pp.

Gavaskar, A.R., Chen, A.S.C. (Eds.), 2004. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Battelle Press, Columbus, Ohio, 5 pp.

Gehlin, S., Andersson, O., 2016. Geothermal Energy Use, Country Update for Sweden. European Geothermal Congress 2016.

Gerstetter, C., Duin, L., Tröltzsch, J., 2021. Umweltdelikte 2019: Auswertung von Statistiken. Texte 180/2021. Ecologic Institut, Berlin, 109 pp.

Gillham, R.W., O'Hannesin, S., 1994. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. Ground Water 32, 958–967.

Grandel, S., Dahmke, A., 2008. Leitfaden: Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten: Methoden, Empfehlungen und Hinweise zur Untersuchung und Beurteilung. KORA-Themenverbund 3. Institut für Geowissenschaften, Abteilung angewandte Geologie, Kiel, 384 pp.

Green, T.R., Taniguchi, M., Kooi, H., Gurdak, J.J., Allen, D.M., Hiscock, K.M., Treidel, H., Aureli, A., 2011. Beneath the surface of global change: Impacts of climate change on groundwater. Journal of Hydrology 405, 532–560. 10.1016/j.jhydrol.2011.05.002.

Griffioen, J., Appelo, C.A.J., 1993. Nature and extent of carbonate precipitation during aquifer thermal energy storage. Applied Geochemistry 8, 161–176.

Gu, B., Phelps, T.J., Liang, L., Dickey, M.J., Roh, Y., Kinsall, B.L., Palumbo, A.V., Jacobs, G.K., 1999. Biogeochemical Dynamics in Zero-Valent Iron Columns: Implications for Permeable Reactive Barriers. Environ. Sci & Technol. 33, 2170–2177. 10.1021/es981077e.

Gu, B., Watson, D.B., Wu, L., Phillips, D.H., White, D.C., Zhou, J., 2002. Microbiological Characteristics in a Zero-Valent Iron Reactive Barrier. Environmental Monitoring and Assessment 77, 293–309.

Guernsey, E.N., Betz, P.L., Skan, N.H., 1949. Earth as a heat source and storage medium for the heat pump. Ashrae Trasactions 55, 321–344.

Guilbeault, M.A., Parker, B.L., Cherry, J.A., 2005. Mass and Flux Distributions from DNAPL Zones in Sandy Aquifers. Groundwater 43, 70–86. 10.1111/j.1745-6584.2005.tb02287.x.

Hähnlein, S., Bayer, P., Blum, P., 2010. International legal status of the use of shallow geothermal energy. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14, 2611–2625. 10.1016/j.rser.2010.07.069.

Hähnlein, S., Bayer, P., Ferguson, G., Blum, P., 2013. Sustainability and policy for the thermal use of shallow geothermal energy. Energy Policy 59, 914–925. 10.1016/j.enpol.2013.04.040.

Hähnlein, S., Blum, P., Bayer, P., 2011. Oberflächennahe Geothermie – aktuelle rechtliche Situation in Deutschland. Grundwasser 16, 69–75. 10.1007/s00767-011-0162-0.

Hegele, P.R., Mumford, K.G., 2014. Gas production and transport during bench-scale electrical resistance heating of water and trichloroethene. Journal of Contaminant Hydrology 165, 24–36. 10.1016/j.jconhyd.2014.07.002.

Heinath, V., 2020. Temperatureinfluss auf den Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe an nullwertigem Eisen mit Leitungswasser. Masterthesis, Kiel.

Henderson, A.D., Demond, A.H., 2007. Long-Term Performance of Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers: A Critical Review. Environmental Engeneering Science 24. 10.1089/ees.2006.0071.

Herrera, M., Sauceda, I., Gonzalez-Sanchez, J., Acuna, N., 2010. Corrosion degradation of pipeline carbon steels subjected to geothermal plant conditions. Anti-Corrosion Methods and Materials 57, 167–172. 10.1108/00035591011058165.

Herzen, R. von, Maxwell, A.E., 1959. The measurement of thermal conductivity of deep-sea sediments by a needle-probe method. Journal of Geophysical Research 64, 1557–1563. 10.1029/JZ064i010p01557.

Hiester, U., Bieber, L., 2017. Dominierende Prozesse bei der thermischen In-situ-Sanierung (TISS) kontaminierter Geringleiter. Grundwasser 22, 185–195. 10.1007/s00767-017-0366-z.

Hiester, U., Müller, M., Koschitzky, H.-P., Trötschler, O., Roland, U., Holzer, F., Edel, G.-G., 2013. Guidelines: In situ thermal treatment (ISTT) for source zone remediation of soil and groundwater. task Centre of Competence Leipzig, 71 pp.

HLUG (Ed.), 2011. Altlasten: annual 2011, Wiesbaden, 133 pp.

Hoes, H., Patyn, J., Lookman, R., 2012. The combination of aquifer thermal energy storage (ATES) and groundwater remediation. Citychlor. TerraEnergy, 70 pp.

Hofman-Caris, C.H.M., Harmsen, D.J.H., Hartog, N., Nicolaes, T., Janssen, L.J.J.M., Winters-Breur, E., Keijzer, T.J.S., 2017. The potential of using UV photolysis in an aquifer thermal energy storage system to remediate groundwater contaminated with chloro ethenes. Journal of Environmental Chemical Engineering 5, 2921–2929. 10.1016/j.jece.2017.05.035.

Holmes, D.E., Risso, C., Smith, J.A., Lovley, D.R., 2011. Anaerobic oxidation of benzene by the hyperthermophilic archaeon Ferroglobus placidus. Applied and Environmental Microbiology 77, 5926–5933. 10.1128/AEM.05452-11.

Hu, H.-S., 2010. Determination of Vapour–Liquid and Vapour–Liquid–Liquid Equilibrium of the Chloroform–Water and Trichloroethylene–Water binary Mixtures. Fluid Phase Equilibria 289, 80–89. 10.1016/j.fluid.2009.11.006.

Hwang, H.-T., Jeen, S.-W., Sudicky, E.A., Illman, W.A., 2015. Determination of rate constants and branching ratios for TCE degradation by zero-valent iron using a chain decay multispecies model. Journal of Contaminant Hydrology 177-178, 43–53. 10.1016/j.jconhyd.2015.03.001.

IDEM, 2016. In-Situ Thermal Remediation. Office of Land Quality, Indianapolis, 10 pp.

Ingersoll, L.R., Zobel, O.J., Ingersoll, A.C., 1948. Heat Conduction, with Engineering and Geological Applications. McGraw-Hill Book Company.

ITRC, 2005a. Overview of In Situ Bioremediation of Chlorinated Ethene DNAPLE Source Zones. Technological Overview 000R05101. Bioremediation of DNAPLs Team, 96 pp.

ITRC, 2005b. Technical/Regulatory Guidlines for Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions. Interstate Technology Regulatory Cooperation Washington DC.

ITRC, 2007. Permeable Reactive Barriers for Chlorinated Solven, Inorganic, and Radionuclide Contamination. The Interstate Technology and Regulatory Council. Air Force Research Lab/Environics Directorate (AL/EQ), 14 August 2007, Tyndall AFB, Florida.

ITRC, 2011. Permeable Reactive Barrier: Technology Update. PRB-5, Washington, DC, 234 pp.

Jeen, S.-W., Amos, R.T., Blowes, D.W., 2012. Modeling Gas Formation and Mineral Precipitation in a Granular Iron Column. Eviron. Sci. & Technol. 46, 6742–6749. 10.1021/es300299r.

Jeen, S.-W., Gillham, R.W., Blowes, D.W., 2006. Effects of carbonate precipitates on long-term performance of granular iron for reductive dechlorination of TCE. Eviron. Sci. & Technol. 40, 6432–6437. 10.1021/es0608747.

Jeen, S.-W., Mayer, K.U., Gillham, R.W., Blowes, D.W., 2007. Reactive transport modeling of trichloroethene treatment with declining reactivity of iron. Eviron. Sci. & Technol. 41, 1432–1438. 10.1021/es062490m.

Jenne, E.A., 1990. Aquifer Thermal Energy Storage: The Importance of Geochemical Reactions, in: Hydrochemistry and energy storage in aquifers. Proceedings and information No. 43, The Hague.

Jesußek, A., 2012. Temperaturbedingte Auswirkungen unterirdischer Wärmespeicherung auf hydrogeochemische Sediment-Wasser-Wechselwirkungen in einem oberflächennahen Grundwasserleiter. Dissertation, Kiel, 127 pp.

Jesußek, A., Grandel, S., Dahmke, A., 2013. Impacts of subsurface heat storage on aquifer hydrogeochemistry. Environ Earth Sci 69, 1999–2012. 10.1007/s12665-012-2037-9.

Jin suk O, Jeen, S.-W., Gillham, R.W., Gui, L., 2009. Effects of initial iron corrosion rate on long-term performance of iron permeable reactive barriers: Column experiments and numerical simulation. Journal of Contaminant Hydrology 103, 145–156. 10.1016/j.jconhyd.2008.09.013.

Johnson, R., Tratnyek, P.G., Sleep, B., Krol, M., 2011. In Situ Thermal Remediation of DNAPL Source Zones. SERDP Project ER-1458. Strategic Environmental Research and Development Program, 156 pp.

Johnson, T.L., Fish, W., Gorby, Y.A., Tratnyek, P.G., 1998. Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: Complexation effects on the oxide surface. Journal of Contaminant Hydrology 29, 379–398. 10.1016/S0169-7722(97)00063-6.

Kaesche, H., 1990. Korrosion der Metalle. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.

Kallesøe, A.J., Vangkilde-Pedersen, T.(e.), 2019. Underground Thermal Energy Storage (UTES): state-of-the-art, example cases and lessons learned. HEATSTORE project report, GEOTHERMICA - ERA NET Cofund Geothermal. GEOTHERMICA - ERA NET Cofund Geothermal, 208 pp.

Kamolpornwijit, W., Liang, L., 2006. Investigation of gas production and entrapment in granular iron medium. Journal of Contaminant Hydrology 82, 338–356. 10.1016/j.jconhyd.2005.10.009.

Kamolpornwijit, W., Liang, L., Moline, G.R., Hart, T., West, O.R., 2004. Identification and quantification of mineral precipitation in Fe0 filings from a column study. Environ. Sci & Technol. 38, 5757–5765. 10.1021/es035085t.

Karri, S., Sierra-Alvarez, R., Field, J.A., 2005. Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge. Biotechnology and Bioengineering 92, 810–819. 10.1002/bit.20623.

Klausen, J., Vikesland, P.J., Kohn, T., Burris, D.R., Ball, W.P., Roberts, A.L., 2003. Longevity of Granular Iron in Groundwater Treatment Processes: Solution Composition Effects on Reduction of Organohalides and Nitroaromatic Compounds. Eviron. Sci. & Technol. 37, 1208–1218. 10.1021/es025965s.

Köber, R., Daus, B., Ebert, M., Mattusch, J., Welter, E., Dahmke, A., 2005. Compost-based permeable reactive barriers for the source treatment of arsenic contaminations in aquifers: Column studies and solid-phase investigations. Eviron. Sci. & Technol. 39, 7650–7655. 10.1021/es0503579.

Köber, R., Schlicker, O., Ebert, M., Dahmke, A., 2002. Degradation of chlorinated ethylenes by Fe(0): Inhibition processes and mineral precipitation. Environmental Geology 41, 644–652. 10.1007/s00254-001-0443-5.

Köber, R., et al., in prep. Auswirkungen variierender Wärmefelder auf das Verhalten bedeutender Schadstoffklassen (CKW, BTEX) im Hinblick auf die Nutzung urbaner Altlastenflächen, in: Umweltbundesamt (Ed.), Umweltwirkungen und umweltverträglicher Ausbau der oberflächennahen Geothermie.

Koenigsberg, S., Willett, A., Sutherland, M., 2007. Controlled Release Electron Donors: Hydrogen Release Compound (HRC)—An Overview of a Decade of Case Studies. Bioremediation Journal 10, 45–57. 10.1080/10889860600842837.

Kohn, T., Livi, K.J.T., Roberts, A.L., Vikesland, P.J., 2005. Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Corrosion product development. Environ. Sci & Technol. 39, 2867–2879. 10.1021/es048851k.

Koproch, N., Dahmke, A., Köber, R., 2019. The aqueous solubility of common organic groundwater contaminants as a function of temperature between 5 and 70 °C. Chemosphere 217, 166–175. 10.1016/j.chemosphere.2018.10.153.

Koproch, N., Dahmke, A., Schwardt, A., Köber, R., 2022. Temperature influence on the NAPL-water interfacial area between 10 °C and 60 °C for trichloroethylene. Journal of Contaminant Hydrology 245, 103932. 10.1016/j.jconhyd.2021.103932.

Koschitzky, H.-P., 2011. Innovative In-situ-Sanierungsverfahren: die ITVA-Arbeitshilfe zur Unterstützung bei der Altlastensanierung, in: HLUG (Ed.), Altlasten. annual 2011, Wiesbaden, pp. 43–53.

Kösling, S., 2019. Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe an nullwertigem Eisen bei verschiedenen Temperaturen. Masterthesis, Kiel, 241 pp.

Kouznetsova, I., Mao, X., Robinson, C., Barry, D.A., Gerhard, J.I., McCarty, P.L., 2010. Biological reduction of chlorinated solvents: Batch-scale geochemical modeling. Advances in Water Resources 33, 969–986. 10.1016/j.advwatres.2010.04.017.

Krol, M.M., Mumford, K.G., Johnson, R.L., Sleep, B.E., 2011. Modeling discrete gas bubble formation and mobilization during subsurface heating of contaminated zones. Advances in Water Resources 34, 537–549. 10.1016/j.advwatres.2011.01.010.

Kumar, N., Auffan, M., Gattacceca, J., Rose, J., Olivi, L., Borschneck, D., Kvapil, P., Jublot, M., Kaifas, D., Malleret, L., Doumenq, P., Bottero, J.-Y., 2014. Molecular Insights of Oxidation Process of Iron Nanoparticles: Spectroscopic, Magnetic, and Microscopic Evidence. Eviron. Sci. & Technol. 48, 13888–13894. 10.1021/es503154q.

Kumar, N., Couture, R.-M., Millot, R., Battaglia-Brunet, F., Rose, J., 2016. Microbial Sulfate Reduction Enhances Arsenic Mobility Downstream of Zerovalent-Iron-Based Permeable Reactive Barrier. Eviron. Sci. & Technol. 50, 7610–7617. 10.1021/acs.est.6b00128.

Lai, B., Zhang, Y.-H., Li, R., Zhou, Y.-X., Wang, J., 2014. Influence of operating temperature on the reduction of high concentration p-nitrophenol (PNP) by zero valent iron (ZVI). Chemical Engineering Journal 249, 143–152. 10.1016/j.cej.2014.03.108.

Lasaga, A.C., 1998. Kinetic Theory in the Earth Sciences. Princeton Univ. Press, 811 pp.

Lawrinenko, M., Kurwadkar, S., Wilkin, R.T., 2023. Long-term performance evaluation of zero-valent iron amended permeable reactive barriers for groundwater remediation – A mechanistic approach. Geoscience Frontiers 14, 101494. 10.1016/j.gsf.2022.101494.

Lee, L.J.-H., Chan, C.-C., Chung, C.-W., Ma, Y.-C., Wang, G.-S., Wang, J.-D., 2002. Health Risk Assessment on Residents Exposed to Chlorinated Hydrocarbons Contaminated in Groundwater of a Hazardous Wast Site. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A 65, 219–235. 10.1080/15287390252800828.

Lee, W., Batchelor, B., 2002a. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 1. Pyrite and magnetite. Eviron. Sci. & Technol. 36, 5147–5154. 10.1021/es025836b.

Lee, W., Batchelor, B., 2002b. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 2. Green rust. Eviron. Sci. & Technol. 36, 5348–5354. 10.1021/es0258374.

LfU, 1997. Statusbericht Altlasten: 10 Jahr Altlastenbearbeitung in Baden-Wüttemberg, 328 pp.

Li, J., Dou, X., Qin, H., Sun, Y., Yin, D., Guan, X., 2019. Characterization methods of zerovalent iron for water treatment and remediation. Water Research 148, 70–85. 10.1016/j.watres.2018.10.025.

Li, L., Benson, C.H., Lawson, E.M., 2006. Modeling porosity reductions caused by mineral fouling in continuous-wall permeable reactive barriers. Journal of Contaminant Hydrology 83, 89–121. 10.1016/j.jconhyd.2005.11.004.

Li, S., Ding, Y., Wang, W., Lei, H., 2016. A facile method for determining the Fe(0) content and reactivity of zero valent iron. Anal. Methods 8, 1239–1248. 10.1039/C5AY02182K.

Li, T., Farrell, J., 2001. Electrochemical Investigation of the Rate-Limiting Mechanisms for Trichloroethylene and Carbon Tetrachloride Reduction at Iron Surfaces. Eviron. Sci. & Technol. 35, 3560–3565. 10.1021/es0019878.

Liang, L., Korte, N., Gu, B., Puls, R., Reeter, C., 2000. Geochemical and microbial reactions affecting the long-term performance of in situ ‘iron barriers’. Advances in Environmental Research 4, 273–286.

Lide, D.R., 2005. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th ed. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 2544 pp.

Lim, D.-H., Lastoskie, C.M., 2009. Density Functional Theory Studies on the Relative Reactivity of Chloroethenes on Zerovalent Iron. Eviron. Sci. & Technol. 43, 5443–5448. 10.1021/es9003203.

Lippert, A., 2020. Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe an verschiedenen nullwertigen Eisengranulaten bei 70°C. Bachelorthesis, Kiel.

Liu, A., Liu, J., Han, J., Zhang, W.-X., 2017. Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-

structured iron oxides. Journal of Hazardous Materials 322, 129–135. 10.1016/j.jhazmat.2015.12.070.

Liu, A., Liu, J., Zhang, W.-X., 2015. Transformation and composition evolution of nanoscale zero valent iron (nZVI) synthesized by borohydride reduction in static water. Chemosphere 119, 1068–1074. 10.1016/j.chemosphere.2014.09.026.

Liu, Y., Lowry, G.V., 2006. Effect of particle age (Fe0 content) and solution pH on NZVI reactivity: H2 evolution and TCE dechlorination. Eviron. Sci. & Technol. 40, 6085–6090. 10.1021/es060685o.

Liu, Y., Zhang, B., Zhang, Y., Ma, L., Yang, P., 2016. Electrochemical polarization study on crude oil pipeline corrosion by the produced water with high salinity. Engineering Failure Analysis 60, 307–315. 10.1016/j.engfailanal.2015.11.049.

Lu, X., Li, M., Tang, C., Feng, C., Liu, X., 2012. Electrochemical depassivation for recovering Fe(0) reactivity by Cr(VI) removal with a permeable reactive barrier system. Journal of Hazardous Materials 213-214, 355–360. 10.1016/j.jhazmat.2012.02.007.

Lu, X., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., 2006. Relationship between Dehalococcoides DNA in ground water and rates of reductive dechlorination at field scale. Water Research 40, 3131–3140. 10.1016/j.watres.2006.05.030.

LUBW, 2022. Altlastenstatistik 2021: Zahlen und Fakten zum Stand der Altlastenerfassung in Baden-Wüttemberg, 40 pp.

Lüders, K., Dahmke, A., Fiedler, M., Köber, R., 2020. Temperature influence on mobilisation and (re)fixation of trace elements and heavy metals in column tests with aquifer sediments from 10 to 70 °C. Water Research 169, 115266. 10.1016/j.watres.2019.115266.

Lüders, K., Firmbach, L., Ebert, M., Dahmke, A., Dietrich, P., Köber, R., 2016. Gas-phase formation during thermal energy storage in near-surface aquifers: Experimental and modelling results. Environ Earth Sci 75, 123. 10.1007/s12665-016-6181-5.

Lüders, K., Hornbruch, G., Zarrabi, N., Heldt, S., Dahmke, A., Köber, R., 2021. Predictability of initial hydrogeochemical effects induced by short-term infiltration of ∼75 °C hot water into a shallow glaciogenic aquifer. Water Research X 13, 100121. 10.1016/j.wroa.2021.100121.

Ludwig, R.D., Smyth, D.J.A., Blowes, D.W., Spink, L.E., Wilkin, R.T., Jewett, D.G., Weisener, C.J., 2009. Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-compost PRB. Eviron. Sci. & Technol. 43, 1970–1976. 10.1021/es802394p.

Ludwig, R.D., Wilkin, R., Acree, S.D., Ross, R.R., Lee, T.R., 2014. Organic-Based Permeable Reactive Barriers for the Treatment of Heavy Metals, Arsenic, and Acidity, in: Naidu, R., Birke, V. (Eds.), Permeable Reactive Barriers. Sustainable Groundwater Remediation. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 135–150.

Lufingo, M., Ndé-Tchoupé, A.I., Hu, R., Njau, K.N., Noubactep, C., 2019. A Novel and Facile Method to Characterize the Suitability of Metallic Iron for Water Treatment. Water 11, 2465. 10.3390/w11122465.

Luo, H., Jin, S., Fallgren, P.H., Colberg, P.J.S., Johnson, P.A., 2010. Prevention of iron passivation and enhancement of nitrate reduction by electron supplementation. Chemical Engineering Journal 160, 185–189. 10.1016/j.cej.2010.03.036.

Macbeth, T.W., Truex, M.J., Powell, T., Michalsen, M., 2012. Combining Low-Energy Electrical Resistance Heating with Biotic and Abiotic Reactions for Treatment of Chlorinated Solvent DNAPL Source Areas. ESTCP Final Report, Seattle, 323 pp.

Mackenzie, P.D., Horney, D.P., Sivavec, T.M., 1999. Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns. Journal of Hazardous Materials 68, 1–17. 10.1016/S0304-3894(99)00029-1.

Markle, J.M., Schincariol, R.A., Sass, J.H., Molson, J.W., 2006. Characterizing the Two-Dimensional Thermal Conductivity Distribution in a Sand and Gravel Aquifer. Soil Science Society of America Journal 70, 1281–1294. 10.2136/sssaj2005.0293.

Matheson, L.J., Tratnyek, P.G., 1994. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. Environ. Sci & Technol., 2045–2053.

Mayer, K.U., Blowes, D.W., Frind, E.O., 2001. Reactive transport modeling of an in situ reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in groundwater. Water Resources Research 37, 3091–3103.

McCarty, P.I., 1997. Biotic and Abiotic Transformations of Chlorinated Solvents in Groundwater, in: USEPA (Ed.), Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Groundwater, pp. 5–9.

Meintanis, C., Chalkou, K.I., Kormas, K.A., Karagouni, A.D., 2006. Biodegradation of Crude Oil by Thermophilic Bacteria Isolated from a Volcano Island. Biodegradation 17, 3–9. 10.1007/s10532-005-6495-6.

Menberg, K., Bayer, P., Zosseder, K., Rumohr, S., Blum, P., 2013a. Subsurface urban heat islands in German cities. Science of The Total Environment 442, 123–133. 10.1016/j.scitotenv.2012.10.043.

Menberg, K., Blum, P., Kurylyk, B.L., Bayer, P., 2014. Observed groundwater temperature response to recent climate change. Hydrol. Earth Syst. Sci. 18, 4453–4466. 10.5194/hess-18-4453-2014.

Menberg, K., Steger, H., Zorn, R., Reuß, M., Pröll, M., Bayer, P., Blum, P., 2013b. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit im Untergrund durch Labor- und Feldversuche und anhand theoretischer Modelle. Grundwasser 18, 103–116. 10.1007/s00767-012-0217-x.

Mercier-Bion, F., Li, J., Lotz, H., Tortech, L., Neff, D., Dillmann, P., 2018. Electrical properties of iron corrosion layers formed in anoxic environments at the nanometer scale. Corrosion Science 137, 98–110. 10.1016/j.corsci.2018.03.028.

Metze, D., Popp, D., Schwab, L., Keller, N.-S., da Rocha, U.N., Richnow, H.-H., Vogt, C., 2021. Temperature management potentially affects carbon mineralization capacity and microbial community composition of a shallow aquifer. FEMS microbiology ecology 97. 10.1093/femsec/fiaa261.

Metzgen, A.D., Dahmke, A., Ebert, M., 2021. Anaerobic Corrosion of Zero-Valent Iron at Elevated Temperatures. Environ. Sci & Technol. 55, 8010–8019. 10.1021/acs.est.1c00748.

Metzgen, A.D., Dahmke, A., Ebert, M., 2022. Temperature Effects on PCE Degradation on ZVI in Column Experiments with Deionized Water. Environ. Sci & Technol. 56, 10084–10094. 10.1021/acs.est.2c01235.

MMB, 2012. Mogelijkheden voor combinatie van KWO met bodemsanering: Overzicht van technieken en nieuwe mogelijkheden Eindrapport, 144 pp.

Molina-Giraldo, N., Bayer, P., Blum, P., 2011. Evaluating the influence of thermal dispersion on temperature plumes from geothermal systems using analytical solutions. International Journal of Thermal Sciences 50, 1223–1231. 10.1016/j.ijthermalsci.2011.02.004.

Moraci, N., Ielo, D., Bilardi, S., Calabrò, P.S., 2016. Modelling long-term hydraulic conductivity behaviour of zero valent iron column tests for permeable reactive barrier design. Can. Geotech. J. 53, 946–961. 10.1139/cgj-2015-0453.

Morrison, S.J., Metzler, D.R., Dwyer, B.P., 2002. Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: Reaction progress modeling. Journal of Contaminant Hydrology 56, 99–116. 10.1016/S0169-7722(01)00205-4.

Nakshabandi, G., Kohnke, H., 1965. Thermal conductivity and diffusivity of soils as related to moisture tension and other physical properties. Agricultural Meteorology 2, 271–279. 10.1016/0002-1571(65)90013-0.

Nelson, D.K., Hozalski, R.M., Clapp, L.W., Semmens, M.J., Novak, P.J., 2002. Effect of Nitrate and Sulfate on Dechlorination by a Mixed Hydrogen-Fed Culture. Bioremediation Journal 6, 225–236. 10.1080/10889860290777585.

Němeček, J., Steinová, J., Špánek, R., Pluhař, T., Pokorný, P., Najmanová, P., Knytl, V., Černík, M., 2018. Thermally enhanced in situ bioremediation of groundwater contaminated with chlorinated solvents - A field test. Science of The Total Environment 622-623, 743–755. 10.1016/j.scitotenv.2017.12.047.

Nesler C. G., Werwie, W.R., 2008. Geothermal and Remediation System and Method: Patent Application Publication, 24 pp.

Ni, Z., Smit, M., Grotenhuis, T., van Gaans, P., Rijnaarts, H., 2014. Effectiveness of stimulating PCE reductive dechlorination: A step-wise approach. Journal of Contaminant Hydrology 164, 209–218. 10.1016/j.jconhyd.2014.06.005.

Ni, Z., van Gaans, P., Rijnaarts, H., Grotenhuis, T., 2018. Combination of aquifer thermal energy storage and enhanced bioremediation: Biological and chemical clogging. Science of The Total Environment 613-614, 707–713. 10.1016/j.scitotenv.2017.09.087.

Ni, Z., van Gaans, P., Smit, M., Rijnaarts, H., Grotenhuis, T., 2015. Biodegradation of cis-1,2-Dichloroethene in Simulated Underground Thermal Energy Storage Systems. Eviron. Sci. & Technol. 49, 13519–13527. 10.1021/acs.est.5b03068.

Ni, Z., van Gaans, P., Smit, M., Rijnaarts, H., Grotenhuis, T., 2016. Combination of aquifer thermal energy storage and enhanced bioremediation: Resilience of reductive dechlorination to redox changes. Appl Microbiol Biotechnol 100, 3767–3780. 10.1007/s00253-015-7241-6.

Nielsen, J.E., Vangkilde-Pedersen, T.(e.), 2019. Underground Thermal Energy Storage (UTES) – general specifications and design: HEATSTORE project report, 58 pp.

Niño de Guzmán, G.T., Hapeman, C.J., Millner, P.D., Torrents, A., Jackson, D., Kjellerup, B.V., 2018. Presence of organohalide-respiring bacteria in and around a permeable reactive barrier at a trichloroethylene-contaminated Superfund site. Environmental Pollution 243, 766–776. 10.1016/j.envpol.2018.08.095.

Obiri-Nyarko, F., Grajales-Mesa, S.J., Malina, G., 2014. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. Chemosphere 111, 243–259. 10.1016/j.chemosphere.2014.03.112.

Odziemkowski, M.S., Schuhmacher, T.T., Gillham, R.W., 1998. Mechanism of oxide film formation on iron in simulating groundwater solutions: Raman spectral and electrochemical studies. Corrosion Science 40, 371–389.

Odziemkowski, M.S., Simpraga, R.P., 2004. Distribution of Oxides on Iron Materials Used for Remediation of Organic Groundwater Contaminants – Implications for Hydrogen Evolution Reactions. Canadian Journal of Chemistry 82, 1495–1506.

Oh, S.Y., Cha, D.K., Chiu, P.C., Kim, B.J., 2006. Zero-valent iron treatment of RDX-containing and perchlorate-containing wastewaters from an ammunition-manufacturing plant at elevated temperatures. Water Science and Technology 54, 47–53. 10.2166/wst.2006.886.

O'Hannesin, S., Gillham, R.W., 1998. Long-Term Performance of an In Situ “Iron Wall” for Remediation of VOCs. Ground Water 36, 164–170.

O'Hannesin, S., Przepiora, A., 2004. Effect of Temperature and Iron Content on Iron PRB Design, in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. The Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, California. May 24-27. Battelle Press, Columbus, Ohio.

Opperman, D.J., Piater, L.A., van Heerden, E., 2008. A novel chromate reductase from Thermus scotoductus SA-01 related to old yellow enzyme. Journal of Bacteriology 190, 3076–3082. 10.1128/JB.01766-07.

Orth, W.S., Gillham, R.W., 1996. Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe0. Environ. Sci & Technol. 30, 66–71.

Painter, B.D.M., 2004. Reactive Barriers: Hydraulic Performance and Design Enhancements. Ground Water 42, 609–617.

Parbs, A., Ebert, M., Dahmke, A., 2007a. Einfluss der Mineralpräzipitation auf die Funktionalität und Langzeiteffektivität von Fe0-Reaktionswänden - Ein Review anhand von 19 Fe0-Reaktionswandstandorten. Grundwasser 12, 267–281. 10.1007/s00767-007-0043-8.

Parbs, A., Ebert, M., Dahmke, A., 2007b. Long-Term Effects of Dissolved Carbonate Species on the Degradation of Trichloroethylene by Zerovalent Iron. Environ. Sci & Technol. 41, 291–296. 10.1021/es061397v.

Pellegrini, M., Bloemendal, M., Hoekstra, N., Spaak, G., Andreu Gallego, A., Rodriguez Comins, J., Grotenhuis, T., Picone, S., Murrell, A.J., Steeman, H.J., 2019. Low carbon heating and cooling by combining various technologies with Aquifer Thermal Energy Storage. Science of The Total Environment 665, 1–10. 10.1016/j.scitotenv.2019.01.135.

Pérez, N., Schwarz, A.O., Barahona, E., Sanhueza, P., Diaz, I., Urrutia, H., 2018. Performance of two differently designed permeable reactive barriers with sulfate and zinc solutions. Science of The Total Environment 642, 894–903. 10.1016/j.scitotenv.2018.06.046.

Perić, J., Trgo, M., Vukojević Medvidović, N., 2004. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite—a comparison of adsorption isotherms. Water Research 38, 1893–1899. 10.1016/j.watres.2003.12.035.

Philip, J.R., de Vries, D.A., 1957. Moisture movement in porous materials under temperature gradients. Eos, Transactions American Geophysical Union 38, 222–232. 10.1029/TR038i002p00222.

Phillips, D.H., Gu, B., Watson, D.B., Roh, Y., Liang, L., Lee, S.Y., 2000a. Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical Characteristics. Environ. Sci & Technol. 34, 4169–4176. 10.1021/es001005z.

Phillips, D.H., Van Nooten, T., Bastiaens, L., Russell, M.I., Dickson, K., Plant, S., Ahad, J.M.E., Newton, T., Elliot, T., Kalin, R.M., 2010. Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater. Environ. Sci & Technol. 44, 3861–3869. 10.1021/es902737t.

Phillips, D.H., Watson, D.B., Roh, Y., Gu, B., 2000b. Mineralogical Characteristics and Transformations during Long-Term Operation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier. Journal Environment Quality 34, 4169–4176.

Picone, S., Bloemendal, M., Pellegrini, M., Hoekstra, N., Gallego, A., Comins, R., Murrel, A., 2019. Novel combinations of aquifer thermal energy storage with solar collectors, soil remediation and other types of geothermal energy systems. In Proceedings of the European Geothermal Congress 2019: Den Haag, The Netherlands.

Popp, S., Beyer, C., Dahmke, A., Koproch, N., Köber, R., Bauer, S., 2016. Temperature-dependent dissolution of residual non-aqueous phase liquids: Model development and verification. Environ Earth Sci 75, 22. 10.1007/s12665-016-5743-x.

Powell, R.M., Powell, P.D., 1998. Iron metal for subsurface remediation, in: Meyers, R.A. (Ed.), Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation, vol. 8. John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 4729–4761.

Powell, R.M., Puls, R.W., 2002. Economic Analysis of the Implementation of Permeable Reactive Barriers for Remediation of Contaminated Ground Water. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.

Pribnow, D.F.C., Sass, J.H., 1995. Determination of thermal conductivity for deep boreholes. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 100, 9981–9994. 10.1029/95JB00960.

Pujades, E., Jurado, A., Scheiber, L., Teixidó, M., Criollo Manjarrez, R.A., Vázquez-Suñé, E., Vilarrasa, V., 2023. Potential of low-enthalpy geothermal energy to degrade organic contaminants of emerging concern in urban groundwater. Sci Rep 13, 1–15. 10.1038/s41598-023-29701-x.

Pullin, H., Crane, R.A., Morgan, D.J., Scott, T.B., 2017. The effect of common groundwater anions on the aqueous corrosion of zero-valent iron nanoparticles and associated removal of aqueous copper and zinc. Journal of Environmental Chemical Engineering 5, 1166–1173. 10.1016/j.jece.2017.01.038.

Puls, R.W., Powell, R.M., 1997. Permeable Reactive Subsurface Barriers for the Interception and Remediation of Chlorinated Hydrocarbon and Chromium(VI) Plumes in Ground Water EPA/600/F-97/008. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, 4 pp.

Qin, H., Guan, X., Bandstra, J.Z., Johnson, R.L., Tratnyek, P.G., 2018. Modeling the Kinetics of Hydrogen Formation by Zerovalent Iron: Effects of Sulfidation on Micro- and Nano-Scale Particles. Eviron. Sci. & Technol. 52, 13887–13896. 10.1021/acs.est.8b04436.

Rabani, M.S., Sharma, R., Singh, R., Gupta, M.K., 2022. Characterization and Identification of Naphthalene Degrading Bacteria Isolated from Petroleum Contaminated Sites and Their Possible Use in Bioremediation. Polycyclic Aromatic Compounds 42, 978–989. 10.1080/10406638.2020.1759663.

Rad, P.R., Fazlali, A., 2020. Optimization of permeable reactive barrier dimensions and location in groundwater remediation contaminated by landfill pollution. Journal of Water Process Engineering 35, 101196. 10.1016/j.jwpe.2020.101196.

Rahman, M.A., Karmakar, S., Salama, H., Gactha-Bandjun, N., Btatkeu K., B.D., Noubactep, C., 2013. Optimising the Design of Fe0-Based Filtration Systems for Water Treatment: The Suitability of Porous Iron Composites. Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling 2, 165–177. 10.6000/1929-5030.2013.02.03.2.

Raju, M.N., Leo, R., Herminia, S.S., Morán, R.E.B., Venkateswarlu, K., Laura, S., 2017. Biodegradation of Diesel, Crude Oil and Spent Lubricating Oil by Soil Isolates of Bacillus spp. Bull Environ Contam Toxicol 98, 698–705. 10.1007/s00128-017-2039-0.

Reardon, E.J., 1995. Anaerobic Corrosion of Granular Iron: Measurement and Interpretation of Hydrogen Evolution Rates. Environ. Sci & Technol. 29, 2936–2945.

Reardon, E.J., 2005. Zerovalent Irons: Styles of Corrosion and Inorganic Control on Hydrogen Pressure Buildup. Environ. Sci & Technol. 39, 7311–7317. 10.1021/es050507f.

Riedel, T., 2019. Temperature-associated changes in groundwater quality. Journal of Hydrology 572, 206–212. 10.1016/j.jhydrol.2019.02.059.

Riggs, O.L., Hurd, R.M., 1967. Temperature Coefficient of Corrosion Inhibition. Corrosion 23, 252–260.

Ritter, K., Odziemkowski, M.S., Simpgraga, R., Gillham, R.W., Irish, D.E., 2003. An in situ study of the effect of nitrate on the reduction of trichloroethylene by granular iron. Journal of Contaminant Hydrology 65, 121–136. 10.1016/S0169-7722(02)00234-6.

Roberts, A.L., Totten, L.A., Arnold, W.A., Burris, D.R., Campbell, T.J., 1996. Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals. Environ. Sci & Technol. 30, 2654–2659.

Ruhl, A.S., Jekel, M., 2012. Impacts of Fe(0) grain sizes and grain size distributions in permeable reactive barriers. Chemical Engineering Journal 213, 245–250. 10.1016/j.cej.2012.10.007.

Ruhl, A.S., Jekel, M., 2014. Degassing, gas retention and release in Fe(0) permeable reactive barriers. Journal of Contaminant Hydrology 159, 11–19. 10.1016/j.jconhyd.2014.01.007.

Ruhl, A.S., Kotré, C., Gernert, U., Jekel, M., 2011. Identification, quantification and localization of secondary minerals in mixed Fe0 fixed bed reactors. Chemical Engineering Journal 172, 811–816. 10.1016/j.cej.2011.06.067.

Ruhl, A.S., Weber, A., Jekel, M., 2012. Influence of dissolved inorganic carbon and calcium on gas formation and accumulation in iron permeable reactive barriers. Journal of Contaminant Hydrology 142-143, 22–32. 10.1016/j.jconhyd.2012.09.004.

Saito, T., Hamamoto, S., Ueki, T., Ohkubo, S., Moldrup, P., Kawamoto, K., Komatsu, T., 2016. Temperature change affected groundwater quality in a confined marine aquifer during long-term heating and cooling. Water Research 94, 120–127. 10.1016/j.watres.2016.01.043.

Saiyari, D.M., Chuang, H.-P., Senoro, D.B., Lin, T.-F., Whang, L.-M., Chiu, Y.-T., Chen, Y.-H., 2018. A review in the current developments of genus Dehalococcoides , its consortia and kinetics for bioremediation options of contaminated groundwater. Sustainable Environment Research 28, 149–157. 10.1016/j.serj.2018.01.006.

Sakr, M., El Agamawi, H., Klammler, H., Mohamed, M.M., 2023. A review on the use of permeable reactive barriers as an effective technique for groundwater remediation. Groundwater for Sustainable Development 21, 100914. 10.1016/j.gsd.2023.100914.

Sale, T., Parker, B.L., Newell, C.J., Devlin, J.F., 2013. Management of contaminants stored in low permeability zones: A state-of-the-science review. SERDP Project ER-1740; S. 348. Strategic Environmental Research and Development Program, 348 pp.

Sandström, K., 1995. Modeling the Effects of Rainfall Variability on Groundwater Recharge in Semi-Arid Tanzania. Hydrology Research 26, 313–330. 10.2166/nh.1995.0018.

Santisukkasaem, U., Das, D.B., 2019. A Non-dimensional Analysis of Permeability Loss in Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier (PRB). Transp Porous Med 126, 139–159. 10.1007/s11242-018-1096-0.

Sass, J.H., Stone, C., Munroe, R.J., 1984. Thermal Conductivity Determinations on Solid Rock: A Comparision Between a Steady-State Divided-Bar Apperatus and a Commercial Transient Line-Source Device. Journal of Colcanology and Geothermal Research 20, 145–153.

Scherer, M.M., Westall, J.C., Ziomek-Moroz, M., Tratnyek, P.G., 1997. Kinetics of Carbon Tetrachloride Reduction at an Oxide-Free Iron Electrode. Environ. Sci & Technol. 31, 2385–2391. 10.1021/es960999j.

Schikorr, G., 1929. Über die Reaktionen zwischen Eisen, seinen Hydroxyden und Wasser. Elektrochim. 35, 62–65.

Schlicker, O., 1999. Der Einfluss von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von Fe0-Reaktionswänden. Dissertation, Kiel.

Schlicker, O., Ebert, M., Fruth, M., Weidner, M., Wüst, W., Dahmke, A., 2000. Degradation of TCE with Iron: The Role of Competing Chromate and Nitrate Reduction. Groundwater 38, 403–409. 10.1111/j.1745-6584.2000.tb00226.x.

Schmidt, J., Sommer, J., Fahl, J., 2007. Materialien zur Altlastenbehandlung: In situ – Sanierungsverfahren. Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden, Germany, 67 pp.

Schmitt, G., 1984. Fundamental Aspects of CO2 Corrosion, in: Proceedings of the CORROSION 83 Symposium on CO2 Corrosion in the Oil and Gas Industry. CORROSION/83, Houston, TX, pp. 10–19.

Schöftner, P., Waldner, G., Lottermoser, W., Stöger-Pollach, M., Freitag, P., Reichenauer, T.G., 2015. Electron efficiency of nZVI does not change with variation of environmental parameters. Science of The Total Environment 535, 69–78. 10.1016/j.scitotenv.2015.05.033.

Schout, G., Drijver, B., Schotting, R., 2016. The influence of the injection temperature on the recovery efficiency of high temperature aquifer thermal energy storage: Comment on Jeon et al., 2015. Energy 103, 107–109. 10.1016/j.energy.2016.02.122.

Schwardt, A., Dahmke, A., Köber, R., in prep. Temperature effect on nanoscale zero-valent iron corrosion and PCE degradation rates.

Schwardt, A., Dahmke, A., Köber, R., 2021. Henry's law constants of volatile organic compounds between 0 and 95 °C – Data compilation and complementation in context of urban temperature increases of the subsurface. Chemosphere 272. 10.1016/j.chemosphere.2021.129858.

She, H.Y., Sleep, B.E., 1998. The effect of temperature on capillary pressure-saturation relationships for air-water and perchloroethylene-water systems. Water Resources Research 34, 2587–2597.

Shih, Y.-H., Tso, C.-P., Tung, L.-Y., 2010. Rapid Degradation of Methyl Orange with Nanoscale Zerovalent Iron Particles. J. Environ. Eng. Manage. 20, 137–143.

Shipko, F.J., Douglas, D.L., 1956. Stability of Ferrous Hydroxide Precipitates. The Journal of Physical Chemistry 60, 1519–1523.

Sieverts, A., Danz, W., 1936. Solubility of D2 and H2 in Palladium. Z. physik. Chem. 34(B).

Simon, F.-G., Biermann, V., Segebade, C., Hedrich, M., 2005. Behaviour of uranium in hydroxyapatite-bearing permeable reactive barriers: investigation using 237U as a radioindicator. Science of The Total Environment 326, 249–256. 10.1016/j.scitotenv.2004.01.005.

Simon, F.-G., Segebade, C., Hedrich, M., 2003. Behaviour of uranium in iron-bearing permeable reactive barriers: Investigation with 237U as a radioindicator. Science of The Total Environment 307, 231–238. 10.1016/S0048-9697(02)00548-X.

Singh, R., Chakma, S., Birke, V., 2020a. Long-Term Performance Evaluation of Permeable Reactive Barrier for Groundwater Remediation Using Visual MODFLOW, in: Singh, R.M., Shukla, P., Singh, P. (Eds.), Environmental Processes and Management. Springer, Cham, pp. 311–320.

Singh, R., Chakma, S., Birke, V., 2020b. Numerical modelling and performance evaluation of multi-permeable reactive barrier system for aquifer remediation susceptible to chloride contamination. Groundwater for Sustainable Development 10, 100317. 10.1016/j.gsd.2019.100317.

Singh, R., Chakma, S., Birke, V., 2023. Performance of field-scale permeable reactive barriers: An overview on potentials and possible implications for in-situ groundwater remediation applications. Science of The Total Environment 858, 158838. 10.1016/j.scitotenv.2022.158838.

Sivavec, T., Krug, T., Berry-Spark, K., Focht, R.M., 2002. Performance Monitoring of a Permeable Reactive Barrier at the Somersworth, New Hampshire Landfill Superfund Site. ACS Symposium Series 837, Chapter 17, pp 259-277. 10.1021/bk-2002-0837.ch017.

Sivavec, T.M., Horney, D.P., 1995. Reductive dechlorination of chlorinated ethenes by iron metal. American Chemical Society (ACS), 209th national meeting, Anaheim, CA (United States), 35, 695–698.

Sleep, B.E., Ma, Y., 1997. Thermal variation of organic fluid properties and impact on thermal remediation feasibility. Journal of Soil Contamination 6, 281–306. 10.1080/15320389709383566.

Slenders, H.L.A., Dols, P., Verburg, R., Vries, A.J. de, 2010. Sustainable remediation panel: Sustainable synergies for the subsurface: Combining groundwater energy with remediation. Remediation 20, 143–153. 10.1002/rem.20246.

Smart, N.R., 2009. Corrosion Behaviour of Carbon Steel Radioaktive Waste Packages: A Summary Review on Swedish and U.K. Research. Corrosion 65, 195–212.

Smart, N.R., Blackwood, D.J., Werme, L., 2001. The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden, 45 pp.

Smart, N.R., Blackwood, D.J., Werme, L., 2002. Anaerobic Corrosion of Carbon Steel and Cast Iron in Artificial Groundwaters: Part 2-Gas Generation. Corrosion: a journal of science and engeneering 58, 627–637.

Smith, J.W.N., Boshoff, G., Bone, B.D., 2003. Good practice guidance on permeable reactive barriers for remediating polluted groundwater, and a review of their use in the UK. Land Contamination & Reclamation 11, 411–418. 10.2462/09670513.633.

Smits, K.M., Sakaki, T., Howington, S.E., Peters, J.F., Illangasekare, T.H., 2013. Temperature Dependence of Thermal Properties of Sands across a Wide Range of Temperatures (30-70°C). Vadose Zone Journal 12, vzj2012.0033. 10.2136/vzj2012.0033.

Snijders, A.L., 1990. Research on hydrochemistry and water treatment for geat storage; state of the art, in: Hydrochemistry and energy storage in aquifers. Proceedings and information No. 43, The Hague.

Sommer, W., Drijver, B., Verburg, R., Slenders, H., Vries, E. de, Dinkla, I., Leusbrock, I., Grotenhuis, T., 2013. Combining shallow geothermal energy and groundwater remediation, in: European Geothermal Congress 2013.

Song, J., Huang, G., Han, D., Hou, Q., Gan, L., Zhang, M., 2021. A review of reactive media within permeable reactive barriers for the removal of heavy metal(loid)s in groundwater: Current status and future prospects. Journal of Cleaner Production 319, 128644. 10.1016/j.jclepro.2021.128644.

Sorkhoh, N.A., Ibrahim, A.S., Ghannoum, M.A., Radwan, S.S., 1993. High-temperature hydrocarbon degradation by Bacillus stearothermophilus from oil-polluted Kuwaiti desert. Appl Microbiol Biotechnol 39, 123–126. 10.1007/BF00166860.

Spiro, M., 1989. Reactions at the liquid-solid interface, in: Compton, R.G. (Ed.), Chemical Kinetics. New York, Amsterdam, pp. 69–166.

Statistisches Bundesamt, 2019. Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung: Öffentliche Wasserversorgung. Fachserie 19, Reihe 2.1.1 2.1.1, 100 pp.

Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., Ok, Y.S., 2016. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. Chemical Engineering Journal 287, 618–632. 10.1016/j.cej.2015.11.046.

Stigter, T.Y., Nunes, J.P., Pisani, B., Fakir, Y., Hugman, R., Li, Y., Tomé, S., Ribeiro, L., Samper, J., Oliveira, R., Monteiro, J.P., Silva, A., Tavares, P.C.F., Shapouri, M., Cancela da Fonseca, L., El Himer, H., 2014. Comparative assessment of climate change and its impacts on three coastal aquifers in the Mediterranean. Reg Environ Change 14, 41–56. 10.1007/s10113-012-0377-3.

Stumm, W., 1992. Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. Wiley, New York, 428 pp.

Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, New York.

Stupp, H.D., Bakenhus, A., Gass, A., Schwaar, I., Lorenz, D., 2006. Ausbreitung von CKW und MTBE im Grundwasser – Grundwassertransport und Fahnenlängen. Altlasten Spektrum. 10.37307/j.1864-8371.2006.05.02.

Stupp, H.D., Bakenhus, A., Gass, M., Hüttmann, S., Engelmann, F.I., 2007. Biologische Verfahren zur Sanierung von CKW- Grundwasserschäden: Systematik und Beschreibung der In-Situ-Techniken. Altlastenspektrum.

Su, C., Puls, R.W., 1999. Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin: Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products. Environ. Sci & Technol. 33, 163–168. 10.1021/es980481a.

Sudicky, E.A., Hwang, H.-T., Illman, W.A., Wu, Y.-S., Kool, J.B., Huyakorn, P., 2013. A semi-analytical solution for simulating contaminant transport subject to chain-decay reactions. Journal of Contaminant Hydrology 144, 20–45. 10.1016/j.jconhyd.2012.10.001.

Takeuchi, M., Kawabe, Y., Watanabe, E., Oiwa, T., Takahashi, M., Nanba, K., Kamagata, Y., Hanada, S., Ohko, Y., Komai, T., 2011. Comparative study of microbial dechlorination of chlorinated ethenes in an aquifer and a clayey aquitard. Journal of Contaminant Hydrology 124, 14–24. 10.1016/j.jconhyd.2011.01.003.

Támara, M.L., Butler, E.C., 2004. Effects of iron purity and groundwater characteristics on rates and products in the degradation of carbon tetrachloride by iron metal. Eviron. Sci. & Technol. 38, 1866–1876. 10.1021/es0305508.

Tang, C., Wang, X., Zhang, Y., Liu, N., Hu, X., 2024. Corrosion behaviors and kinetics of nanoscale zero-valent iron in water: A review. Journal of Environmental Sciences 135, 391–406. 10.1016/j.jes.2022.12.028.

Taylor, C.A., Stefan, H.G., 2009. Shallow groundwater temperature response to climate change and urbanization. Journal of Hydrology 375, 601–612. 10.1016/j.jhydrol.2009.07.009.

Teutsch, G., Grathwohl, P., Schad, H., Werner, P., 1996. In-situ-Reaktionswände – ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen. Grundwasser 1, 12–20. 10.1007/s767-1996-8451-8.

Thakur, A.K., Vithanage, M., Das, D.B., Kumar, M., 2020. A review on design, material selection, mechanism, and modelling of permeable reactive barrier for community-scale groundwater treatment. Environmental Technology & Innovation 19, 100917. 10.1016/j.eti.2020.100917.

Thiruvenkatachari, R., Vigneswaran, S., Naidu, R., 2008. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14, 145–156. 10.1016/j.jiec.2007.10.001.

Thorhallsson, A.I., Stefansson, A., Kovalov, D., Karlsdottir, S.N., 2020. Corrosion testing of materials in simulated superheated geothermal environment. Corrosion Science 168, 108584. 10.1016/j.corsci.2020.108584.

Tratnyek, P.G., Scherer, M.M., Deng, B., Hu, S., 2001. Effects of Natural Organic Matter, Anthropogenic Surfactants, and Model Quinones on the Reduction of Contaminants by Zero-Valent Iron. Water Research 35, 4435–4443. 10.1016/S0043-1354(01)00165-8.

Tratnyek, P.G., Scherer, M.M., Johnson, T.J., Matheson, L.J., 2003. Permeable reactive barriers of iron and other zero-valent metals, in: Tarr, M.A. (Ed.), Chemical degradation methods for wastes and pollutants:. Environmental and industrial applications. M. Dekker, New York, Basel, pp. 371–421.

Troschke, B., Burkhardt, H., 1998. Thermal conductivity models for two-phase systems. Physics and Chemistry of the Earth 23, 351–355. 10.1016/S0079-1946(98)00036-6.

Truex, M.J., Macbeth, T.W., Vermeul, V.R., Fritz, B.G., Mendoza, D.P., Mackley, R.D., Wietsma, T.W., Sandberg, G., Powell, T., Powers, J., Pitre, E., Michalsen, M., Ballock-Dixon, S.J., Zhong, L., Oostrom, M., 2011. Demonstration of combined zero-valent iron and electrical resistance heating for in situ trichloroethene remediation. Eviron. Sci. & Technol. 45, 5346–5351. 10.1021/es104266a.

Tsarev, S., Collins, R.N., Fahy, A., Waite, T.D., 2016. Reduced Uranium Phases Produced from Anaerobic Reaction with Nanoscale Zerovalent Iron. Eviron. Sci. & Technol. 50, 2595–2601. 10.1021/acs.est.5b06160.

Turcio-Ortega, D., Fan, D., Tratnyek, P.G., Kim, E.-J., Chang, Y.-S., 2012. Reactivity of Fe/FeS nanoparticles: Electrolyte composition effects on corrosion electrochemistry. Eviron. Sci. & Technol. 46, 12484–12492. 10.1021/es303422w.

Tyruvola, K., Nikolaidis, N.P., Veranis, N., Kallithrakas-Kontos, N., Koulouridakis, P.E., 2006. Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron--effect of temperature, phosphate and nitrate. Water Research 40, 2375–2386. 10.1016/j.watres.2006.04.006.

UBA, 2010. Stand und Perspektiven des Nachsorgenden Bodenschutzes, 13 pp.

UBA, 2022. Bundesweite Übersicht zur Altlastenstatistik. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/3630/bilder/dateien/2_tab_altlastenstatistik_2022-10-21_0.xlsx. Accessed 15 May 2023.

UK Environment Agency, 2002. Guidance on the use of permeable reactive barriers for remediating contaminated groundwater: National Groundwater and Contaminated Land Centre Report NC/01/51. UK Environment Agency, 140.

United Nations, 2022. The United Nations World Water Development Report 2022: Groundwater: Making the invisible visible, Paris, 246 pp.

Upadhyay, S., Sinha, A., 2018. Role of Microorganisms in Permeable Reactive Bio-Barriers (PRBBs) for Environmental Clean-Up: A Review. Global Nest 20, 269–280.

USEPA, 1998. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation EPA/600/R-98/125. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC, 102 pp. https://clu-in.org/download/rtdf/prb/reactbar.pdf.

USEPA, 1999. An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water: Volume 1 Design and Installation EPA/600/R-99/095a. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, 122 pp.

USEPA, 2002a. Field applications of in situ remediation technologies - Permeable reactive barriers. U.S. Environmental Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Inovation Office, Washington, DC.

USEPA, 2002b. Sodium Dithionite Injections used for Chromium Reduction. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA, 2014. In Situ Thermal Treatment Technologies: Lessons Learned. Engineering Paper. United States Environmental Protection Agency.

Vallejo Vitaller, A., Angst, U., Elsener, B., 2019. Corrosion Behaviour of L80 Steel Grade in Geothermal Power Plants in Switzerland. Metals 9, 331. 10.3390/met9030331.

van der Zaan, B., Hannes, F., Hoekstra, N., Rijnaarts, H., Vos, W.M. de, Smidt, H., Gerritse, J., 2010. Correlation of Dehalococcoides 16S rRNA and chloroethene-reductive dehalogenase genes with geochemical conditions in chloroethene-contaminated groundwater. Applied and Environmental Microbiology 76, 843–850. 10.1128/AEM.01482-09.

Van Nooten, T., Springael, D., Bastiaens, L., 2008. Positive impact of microorganisms on the performance of laboratory-scale permeable reactive iron barriers. Environ. Sci & Technol. 42, 1680–1686. 10.1021/es071760d.

VanStone, N.A., Focht, R.M., Mabury, S.A., Lollar, B.S., 2004. Effect of Iron Type on Kinetics and Carbon Isotopic Enrichment of Chlorinated Ethylenes During Abiotic Reduction on Fe(0). Groundwater 42, 268–276. 10.1111/j.1745-6584.2004.tb02673.x.

van't Hoff, J.H., 1884. Études de dynamique chimique - Study in Chemical Dynamics. F. Muller & Company, Amsterdam.

Verein Deutscher Ingenieure e.V., 2010. Thermische Nutzung des Untergrunds Grundlagen, Genehmigung, Umweltaspekte, Düsseldorf 27.010, 27.080, 27.200, 38 pp.

Veyron, M., Voirand, A., Mion, N., Maragna, C., Mugnier, D., Clausse, M., 2022. Dynamic exergy and economic assessment of the implementation of seasonal underground thermal energy storage in existing solar district heating. Energy 261, 124917. 10.1016/j.energy.2022.124917.

Vidonish, J.E., Zygourakis, K., Masiello, C.A., Sabadell, G., Alvarez, P.J.J., 2016. Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for Sustainable Remediation. Engineering 2, 426–437. 10.1016/J.ENG.2016.04.005.

Vikesland, P.J., Klausen, J., Zimmermann, H., Lynn Roberts, A., Ball, W.P., 2003. Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Changes in solute transport properties over time. Journal of Contaminant Hydrology 64, 3–33. 10.1016/S0169-7722(02)00150-X.

Vogan, J.L., Focht, R.M., Clark, D.K., Graham, S.L., 1999. Performance evaluation of a permeable reactivebarrier for remediation of dissolved chlorinatedsolvents in groundwater. Journal of Hazardous Materials 68, 97–108.

Wang, G.-H., Li, Y.-X., 2020. Thermal conductivity of cast iron -A review. China Foundry 17, 85–95. 10.1007/s41230-020-9112-8.

Wang, Q., Guo, S., Ali, M., Song, X., Tang, Z., Zhang, Z., Zhang, M., Luo, Y., 2022. Thermally enhanced bioremediation: A review of the fundamentals and applications in soil and groundwater remediation. Journal of Hazardous Materials 433, 128749. 10.1016/j.jhazmat.2022.128749.

Wang, Y., Zhang, Q., Li, Y., Wang, H., 2016. CuxS counter electrodes in-situ prepared via the sulfidation of magnetron sputtering Cu film for quantum dot sensitized solar cells. Journal of Power Sources 318, 128–135. 10.1016/j.jpowsour.2016.04.012.

Ward, J.D., Simmons, C.T., Dillon, P.J., 2007. A theoretical analysis of mixed convection in aquifer storage and recovery: How important are density effects? Journal of Hydrology 343, 169–186. 10.1016/j.jhydrol.2007.06.011.

Wasim, M., Djukic, M.B., 2022. External corrosion of oil and gas pipelines: A review of failure mechanisms and predictive preventions. Journal of Natural Gas Science and Engineering 100, 104467. 10.1016/j.jngse.2022.104467.

Weber, A., Ruhl, A.S., Amos, R.T., 2013. Investigating dominant processes in ZVI permeable reactive barriers using reactive transport modeling. Journal of Contaminant Hydrology 151, 68–82. 10.1016/j.jconhyd.2013.05.001.

Weber, E.J., 1996. Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigation of Reaction Mechanism. Eviron. Sci. & Technol. 30, 716–719. 10.1021/es9505210.

Wilkin, R.T., Acree, S.D., Ross, R.R., Puls, R.W., Lee, T.R., Woods, L.L., 2014. Fifteen-year assessment of a permeable reactive barrier for treatment of chromate and trichloroethylene in groundwater. Science of The Total Environment 468-469, 186–194. 10.1016/j.scitotenv.2013.08.056.

Wilkin, R.T., Puls, R.W., 2003. Capstone report on the application, monitoring, and performance of permeable reactive barriers for groundwater remediation: Volume 1: Performance evaluation at two sites EPA/600 /R-03 /045a. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

Wilkin, R.T., Puls, R.W., Sewell, G.W., 2003. Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers Using Zero-Valent Iron: Geochemical and Microbiological Effects. Ground Water 41, 493–503.

Willemsen, A., Appelo, C.A.J., 1985. Chemical Reactions during Heat Storage in Shallow Aquifers in the Netherlands: Laboratory Experiments and Geochemical Modelling, in: Hydrogeology in the Service of Man. Memoires of the 18th Congress of the International Association of Hydroecologists. Cambrige, pp. 68–78.

Woodside, W., Messmer, J.H., 1961. Thermal Conductivity of Porous Media. I. Unconsolidated Sands. Journal of Applied Physics 32, 1688–1699. 10.1063/1.1728419.

Wüst, W.F., Köber, R., Schlicker, O., Dahmke, A., 1999. Combined Zero- and First-Order Kinetic Model of the Degradation of TCE and cis -DCE with Commercial Iron. Environ. Sci & Technol. 33, 4304–4309. 10.1021/es980439f.

Xin, J., Tang, F., Zheng, X., Shao, H., Kolditz, O., Lu, X., 2016. Distinct kinetics and mechanisms of mZVI particles aging in saline and fresh groundwater: H2 evolution and surface passivation. Water Research 100, 80–87. 10.1016/j.watres.2016.04.074.

Xu, J., Avellan, A., Li, H., Clark, E.A., Henkelman, G., Kaegi, R., Lowry, G.V., 2020a. Iron and Sulfur Precursors Affect Crystalline Structure, Speciation, and Reactivity of Sulfidized Nanoscale Zerovalent Iron. Eviron. Sci. & Technol. 54, 13294–13303. 10.1021/acs.est.0c03879.

Xu, J., Avellan, A., Li, H., Liu, X., Noël, V., Lou, Z., Wang, Y., Kaegi, R., Henkelman, G., Lowry, G.V., 2020b. Sulfur Loading and Speciation Control the Hydrophobicity, Electron Transfer, Reactivity, and Selectivity of Sulfidized Nanoscale Zerovalent Iron. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.) 32, e1906910. 10.1002/adma.201906910.

Xu, J., Cao, Z., Liu, X., Zhao, H., Xiao, X., Wu, J., Xu, X., Zhou, J.L., 2016. Preparation of functionalized Pd/Fe-Fe3O4@MWCNTs nanomaterials for aqueous 2,4-dichlorophenol removal: Interactions, influence factors, and kinetics. Journal of Hazardous Materials 317, 656–666. 10.1016/j.jhazmat.2016.04.063.

Xu, J., Cao, Z., Zhou, H., Lou, Z., Wang, Y., Xu, X., Lowry, G.V., 2019a. Sulfur Dose and Sulfidation Time Affect Reactivity and Selectivity of Post-Sulfidized Nanoscale Zerovalent Iron. Eviron. Sci. & Technol. 53, 13344–13352. 10.1021/acs.est.9b04210.

Xu, J., Hao, Z., Xie, C., Lv, X., Yang, Y., Xu, X., 2012. Promotion effect of Fe2+ and Fe3O4 on nitrate reduction using zero-valent iron. Desalination 284, 9–13. 10.1016/j.desal.2011.08.029.

Xu, J., Tan, L., Baig, S.A., Wu, D., Lv, X., Xu, X., 2013a. Dechlorination of 2,4-dichlorophenol by nanoscale magnetic Pd/Fe particles: Effects of pH, temperature, common dissolved ions and humic acid. Chemical Engineering Journal 231, 26–35. 10.1016/j.cej.2013.07.018.

Xu, J., Tang, J., Baig, S.A., Lv, X., Xu, X., 2013b. Enhanced dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Pd/Fe single bond Fe3O4 nanocomposites. Journal of Hazardous Materials 244-245, 628–636. 10.1016/j.jhazmat.2012.10.051.

Xu, J., Wang, Y., Weng, C., Bai, W., Jiao, Y., Kaegi, R., Lowry, G.V., 2019b. Reactivity, Selectivity, and Long-Term Performance of Sulfidized Nanoscale Zerovalent Iron with Different Properties. Eviron. Sci. & Technol. 53, 5936–5945. 10.1021/acs.est.9b00511.

Xu, N., Saiers, J.E., 2010. Temperature and Hydrologic Controls on Dissolved Organic Matter Mobilization and Transport within a Forest Topsoil. Eviron. Sci. & Technol. 44, 5423–5429. 10.1021/es1002296.

Yadav, B.K., Shrestha, S.R., Hassanizadeh, S.M., 2012. Biodegradation of Toluene Under Seasonal and Diurnal Fluctuations of Soil-Water Temperature. Water Air Soil Pollut 223, 3579–3588. 10.1007/s11270-011-1052-x.

Yang, H., Hu, R., Ruppert, H., Noubactep, C., 2021. Modeling porosity loss in Fe0-based permeable reactive barriers with Faraday’s law. Sci Rep 11, 1–13. 10.1038/s41598-021-96599-8.

Yaws, C.L. (Ed.), 2014. Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons. Elsevier.

Zaa, C.L.Y., McLean, J.E., Dupont, R.R., Norton, J.M., Sorensen, D.L., 2010. Dechlorinating and Iron Reducing Bacteria Distribution in a TCE-Contaminated Aquifer. Groundwater Monitoring & Remediation 30, 46–57. 10.1111/j.1745-6592.2009.01268.x.

Zehner, P., Schlünder, E.U., 1970. Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen. Chemie. Ing. Tech 42, 933–941. 10.1002/cite.330421408.

Zektser, S., Loáiciga, H.A., Wolf, J.T., 2005. Environmental impacts of groundwater overdraft: Selected case studies in the southwestern United States. Env Geol 47, 396–404. 10.1007/s00254-004-1164-3.

Zhang, J., Zeng, J., He, M., 2009. Effects of temperature and surfactants on naphthalene and phenanthrene sorption by soil. Journal of Environmental Sciences 21, 667–674. 10.1016/S1001-0742(08)62297-4.

Zhang, M., Takeda, M., Nakajima, H., 2006. Strategies for Solving Potential Problems Associated with Laboratory Diffusion and Batch Experiments: Part 1: An Overview of Conventional Test Methods. In: WM'06 Conference.

Zhang, W., Huang, Y., 2020. The Synthesis of PbS NPs and Biosorption of Pb(II) by Shinella Zoogloeoides PQ7 in Aqueous Conditions. Water 12, 2065. 10.3390/w12072065.

Zhang, Y., Cao, B., Yin, H., Meng, L., Jin, W., Wang, F., Xu, J., Al-Tabbaa, A., 2022. Application of zeolites in permeable reactive barriers (PRBs) for in-situ groundwater remediation: A critical review. Chemosphere 308, 136290. 10.1016/j.chemosphere.2022.136290.

Zhang, Y., Gillham, R.W., 2005. Effects of Gas Generation and Precipitates on Performance of Feo PRBs. Ground Water 43, 113–121. 10.1111/j.1745-6584.2005.tb02290.x.

Zhaohui, L., Willms, C., Alley, J., Zhang, P., Bowmanm R. S., 2006. A shift in pathway of iron-mediated perchloroethylene reduction in the presence of sorbed surfactant—A column study. Water Research 40, 3811–3819. 10.1016/j.watres.2006.08.025.

Zuurbier, K.G., Hartog, N., Valstar, J., Post, V.E.A., van Breukelen, B.M., 2013. The impact of low-temperature seasonal aquifer thermal energy storage (SATES) systems on chlorinated solvent contaminated groundwater: Modeling of spreading and degradation. Journal of Contaminant Hydrology 147, 1–13. 10.1016/j.jconhyd.2013.01.002.

Datenanhang (auf CD der gedruckten Version beigefügt)

Im Datenanhang, der auf der beigefügten CD in der gedruckten Arbeit eingesehen werden kann, wird die gesamte Datengrundlage dieser Dissertation offengelegt. Übergeordnet gilt für alle Datenanhänge der jeweiligen Kapitel:

- Konzentrationswerte „<X“ analytisch bestimmter Wasserinhaltsstoffe lagen für den jeweiligen Parameter unterhalb der jeweils typischen Bestimmungsgrenze.
- Werte die mit „n.a.“ gekennzeichnet sind waren nicht verfügbar. Grund hierfür können beispielsweise Messfehler oder nicht vorhandene Proben sein.
- Sämtliche Werte sind auf i.d.R. drei signifikante Stellen gerundet

Erläuterung zum Datenanhang Kapitel 2

Der Anhang (Dateiname: Datenanhang_Kapitel 2) beinhaltet die Grunddaten der (kumulativen) Wasserstoffbildung der Korrosionsversuche mit Gotthart-Maier Graugusseisen (GM), Peerless Graugusseisen (PL) und ISPAT Schwammeisen (IS). Die Grunddaten der Versuche sind in den drei Tabellenblättern *„GM, PL und IS“* für je eine Eisensorte aufgelistet. Die Grunddaten zur jeweils verwendeten Eisen- und Wassermenge können Kapitel 2.6 der Dissertation, Tabelle S2.3 entnommen werden. Die Daten zu Wasserinhaltsstoffen können Kapitel 2.6 der Dissertation, Tabelle S2.4 bis S2.6 entnommen werden.

Erläuterung zum Datenanhang Kapitel 3

Der Anhang (Dateiname: Datenanhang_Kapitel 3) beinhaltet die Grunddaten der Wärmeleitfähigkeitsmessungen aus Kapitel 3 der Dissertation. Im Tabellenblatt *„Wärmeleitfähigkeit“* sind die Grunddaten zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Eisen-(Kies-)Schüttungen aus Kapitel 3.3.1 der Dissertation hinterlegt. Die Abkürzungen GM, PL und IS entsprechen den Abkürzungen aus der Dissertation (mit Gotthart-Maier Graugusseisen (GM), Peerless Graugusseisen (PL) und ISPAT Schwammeisen (IS)).

Im Tabellenblatt *„Langzeitmessung“* sind die Grunddaten zur Bestimmung der Langzeitentwicklung der Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung aus Gotthart-Maier Graugusseisen aus Kapitel 3.3.2 der Dissertation hinterlegt.

Im Tabellenblatt *„Wasserinhaltsstoffe_Langzeit“* sind die Ergebnisse der Wasseranalytik der Zu- und Ablaufproben des Langzeitexperimentes aus Kapitel 3.3.2 der Dissertation hinterlegt.

Erläuterung zum Datenanhang Kapitel 4

Der Anhang (Dateiname: Datenanhang_Kapitel 4) beinhaltet die Grunddaten der Versuche zum temperaturabhängigen CKW-Abbau an Gotthart-Maier Graugusseisen (GM), Peerless Graugusseisen (PL) und ISPAT Schwammeisen (IS) in deionisiertem Wasser, aus Kapitel 4 der Dissertation.

Im Tabellenblatt *„Allgemeine Grunddaten“* sind die wesentlichen Grunddaten zu den drei Säulenexperimenten aufgelistet. Darunter befinden sich sowohl die Daten (zur Befüllung) der Säulen mit den einzelnen Eisensorten, als auch die Daten zum Wechsel zwischen den Temperaturstufen und die jeweils über die Zeit bestimmten Durchflussraten.

Im Tabellenblatt *„Temperatur“* sind die jeweils zum Beprobungszeitpunkt geloggten Temperaturen der einzelnen Sensoren in den Säulen und des Sensors im Gasfänger der IS Säule gelistet.

In den Tabellenblättern *„GM/PL/IS GC Säule“* sind die Grunddaten der Analytik zur Bestimmung gelöster organischer Verbindungen aus den Proben der einzelnen Säulenports aufgelistet.

In den Tabellenblättern *„GM/PL/IS GC Gasfänger“* sind die Grunddaten der Analytik zur Bestimmung organischer Verbindungen sowie von Wasserstoff der gasförmigen Proben aus den jeweiligen Gasfängern hinter den Säulen aufgelistet.

In den Tabellenblättern *„GM/PL/IS „Anorganik““* sind die Analytikergebnisse zur Bestimmung gelöster Anionen, Kationen, TIC, H_2 sowie des pH-Wertes aufgelistet.

Im Tabellenblatt *„Gasfänger_Gasbild._kumulativ“* ist die, mittels der Gasfänger bestimmte, kumulativ ausgetragene Wasserstoffmenge der einzelnen Versuche aufgelistet.

Im Tabellenblatt *„Druck_Gasvol. In Säule“* sind die Daten der Druckmessungen in den Säulen aufgelistet, die zur Bestimmung des Gasvolumens im Porenraum verwendet wurden.

<u>Erläuterung zum Datenanhang Kapitel 5</u>

Der Anhang (Dateiname: Datenanhang_Kapitel 5) beinhaltet die Grunddaten der Versuche zum temperaturabhängigen CKW-Abbau an Gotthart-Maier Graugusseisen (GM) und ISPAT Schwammeisen (IS) in Leitungswasser, aus Kapitel 5 der Dissertation.

Im Tabellenblatt *„Allgemeine Grunddaten“* sind die wesentlichen Grunddaten zu den drei Säulenexperimenten aufgelistet. Darunter befinden sich sowohl die Daten (zur Befüllung) der Säulen mit den einzelnen Eisensorten, als auch die Daten zum Wechsel zwischen den Temperaturstufen und die jeweils über die Zeit bestimmten Durchflussraten.

Im Tabellenblatt *„Temperatur“* sind die jeweils zum Beprobungszeitpunkt geloggten Temperaturen der einzelnen Sensoren in den Säulen und des Sensors im Gasfänger der IS Säule gelistet.

In den Tabellenblättern *„GM/IS GC Säule“* sind die Grunddaten der Analytik zur Bestimmung gelöster organischer Verbindungen aus den Proben der einzelnen Säulenports aufgelistet.

In den Tabellenblättern *„GM/IS GC Gasfänger“* sind die Grunddaten der Analytik zur Bestimmung organischer Verbindungen sowie von Wasserstoff der gasförmigen Proben aus den jeweiligen Gasfängern hinter den Säulen aufgelistet.

In den Tabellenblättern *„GM/IS „Anorganik““* sind die Analytikergebnisse zur Bestimmung gelöster Anionen, Kationen, TIC, H_2 sowie des pH-Wertes und der spez. elektr. Leitfähigkeit aufgelistet.

Im Tabellenblatt *„Gasfänger_Gasbild._kumulativ“* ist die, mittels der Gasfänger bestimmte, kumulativ ausgetragene Wasserstoffmenge der einzelnen Versuche aufgelistet.

Im Tabellenblatt *„Druck_Gasvol. In Säule“* sind die Daten der Druckmessungen in den Säulen aufgelistet, die zur Bestimmung des Gasvolumens im Porenraum verwendet wurden.

Datenanhang auf CD der gedruckten Version beigefügt.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Adrian Dominik Metzgen,

1. dass diese Arbeit nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, vollständig das Ergebnis meiner eigenen Arbeit ist und alle Quellen entsprechend im Literaturverzeichnis gelistet sind.
2. dass die zugrundeliegenden Publikationen aus den Kapiteln 2 und 4 dieser Dissertation bereits in der Fachzeitschrift *Environmental Science and Technology* veröffentlicht sind, die Ergebnisse zu Kapitel 3 bereits in Teilen im Endberichtes des Projektes ANGUS II veröffentlicht sind und die zugrunde liegende Publikation aus Kapitel 5 beim *Journal of Contaminant Hydrology* eingereicht wurde und sich zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Dissertation im Reviewprozess befand. Die Dissertation als solche hat dabei bislang keiner anderen Stelle in einem Prüfungsverfahren vorgelegen.
3. dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist.
4. dass mir kein akademischer Grad entzogen worden ist.

Kiel, Juli 2023

_____

Adrian D. Metzgen