



CRM-Analyse von Gesteinen des Norddeutschen Beckens für die Co-Nutzung tiefengeothermischer Anlagen

Abschlussarbeit zur Erreichung des Titels „Master of Science“

Naturwissenschaftliche Fakultät III
Institut für Geowissenschaften und Geographie
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Vorgelegt von:

Anika Thomas

Matrikelnummer: **217211136**

Studiengang:	Angewandte Geowissenschaften M.Sc.
Abgabedatum:	14.05.2024
Erstgutachter:	Prof. Dr. Peter Bayer (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
Zweitgutachterin:	PD Dr. Simona Regensburg (GeoForschungsZentrum Potsdam)

Kurzfassung

Von der Europäischen Union (EU) werden alle drei Jahre kritische Rohstoffe benannt, welche u.a. größtenteils aus Nicht-EU-Ländern importiert werden. Da es global eine immer größere Nachfrage an Rohstoffen gibt, müssen neue Gewinnungsmöglichkeiten gefunden werden. In dem von der EU geförderten Projekt *CRM-geothermal* geht es um die Co-Nutzung von tiefeingeothermischen Anlagen zur Extraktion von kritischen Rohstoffen sowie der Wärmegewinnung aus den Fluiden. Im Rahmen des Projektes werden vor allem verschiedene geologische Regionen in Europa und Ostafrika betrachtet. In dieser Masterarbeit wird sich auf das Norddeutsche Becken beschränkt. Hierbei handelt es sich um ein Sedimentbecken, welches sich durch Riftprozesse geöffnet hat und anschließend mit verschiedenen Sedimenten verfüllt wurde. Es erstreckt sich im Norden von Deutschland mit Ausläufern bis in die Niederlande und Polen. Das Probenmaterial für die Analysen ist Bohrklein (Cuttings) und stammt aus der Geothermiebohrung in Groß Schönebeck Gt GrSk 4/05, welche 4400 m tief ist. Anhand eines Gesamtaufschlusses werden fünf Proben aus dem Muschelkalk, dem Buntsandstein (Detfurth-Folge), dem Zechstein (Ohre-Folge), dem Rotliegenden und den Vulkaniten ausgewählt. Diese Proben werden mittels einer Sequentiellen Extraktion (nach Müller et al. (2017)) phasenweise aufgelöst, um herauszufinden, an welche Mineralphasen die kritischen Elemente Lithium, Strontium und Kupfer gebunden sind, wie sie aus dem Gestein mobilisiert werden und letztlich in das Fluid gelangen. Zudem werden die Proben vor und nach der Sequentiellen Extraktion mit der Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert, um die mineralische Zusammensetzung zu analysieren und Veränderungen dieser feststellen zu können. Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit mit bisherigen Fluidanalysen verglichen und eine erste grobe Abschätzung zu den gesamten Elementgehalten im Norddeutschen Becken erstellt, um Aussagen über das Extraktionspotential zu treffen.

Abstract

The European Union (EU) identifies critical raw materials every three years, most of them are imported from non-EU countries. As there is an increasing global demand for these critical raw materials, new extraction possibilities must be found. The EU-funded *CRM-geothermal project* focuses on the co-utilisation of deep geothermal plants for the extraction of critical raw materials and heat from the fluids. The project focuses on different geological regions in Europe and East Africa. This master's thesis focusses on the North German Basin. This is a sedimentary basin that opened up due to rift processes and was subsequently filled with various sediments. It extends in the north of Germany with outcrops as far as the Netherlands and Poland. The sample material for the analyses are cuttings from the geothermal well in Groß Schönebeck Gt GrSk 4/05, which is 4400 m deep. Five samples from the Muschelkalk, the Buntsandstein (Detfurth), the Zechstein (Ohre), the Rotliegend and the volcanic rocks are selected on the basis of a total digestion. These samples are dissolved phase by phase using sequential extraction (according to Müller et al. (2017)) to identify which mineral phases the critical elements lithium, strontium and copper are bound to and how they are mobilised from the rock and released into the fluid. In addition, the samples are analysed before and after sequential extraction using Powder-X-ray diffraction in order to analyse the mineral composition and determine any changes in it. Finally, the results of this work are compared with previous fluid analyses and an initial rough estimate of the total element content in the North German Basin is made in order to draw conclusions about the extraction potential.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlichst bei allen Menschen bedanken, welche zum Erfolg und Gelingen dieser Abschlussarbeit beigetragen haben.

Dabei sind zuallererst meine beiden Betreuer:innen Prof. Dr. Peter Bayer von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und PD Dr. Simona Regenspurg vom Deutschen Geo-ForschungsZentrum (GFZ) in Potsdam zu nennen, welche mir bei allen Fragen stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Des Weiteren gilt mein Dank der Arbeitsgruppe *Geothermische Fluide* (Sektion 4.8 *Geoenergie*), welche von Simona Regenspurg geleitet wird sowie der Sektion 4.5 *Sedimentbeckenmodellierung* unter Leitung von Prof. Dr. Magdalena Scheck-Wenderoth. In diesen beiden Abteilungen durfte ich im Vorfeld der Masterarbeit ein Praktikum absolvieren und damit die Grundlagen für die Masterarbeit legen. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich bei Dr. Katrin Kieling, welche sich um einen Großteil der Organisation kümmerte.

Die Aufbereitung der Proben sowie die XRD-Messungen konnte ich dank Cordelia Lange und Dr. Ferry Schiperski an der Technischen Universität Berlin durchführen.

Für die Hilfe und (technische) Unterstützung bei der Laborarbeit für die Sequentielle Extraktion danke ich Dr. Elvira Feldbusch, Jasper Florian Lüdicke und Robby Hoffmann (Arbeitsgruppe *Geothermische Fluide*). Für die Bereitstellung und Nutzung des Abzuges bedanke ich mich bei der Sektion 3.2 *Organische Chemie*, insbesondere Kristin Günther und Dr. Andrea Vieth-Hildebrand.

Weiterer Dank gilt Dr. Jessica Stammeier und Heike Rothe aus der Sektion 3.1 *Anorganische und Isotopengeochemie* für die Durchführung des Gesamtaufschlusses sowie die Analysen der Eluate und Residualfraktionen mittels ICP-MS.

Die Durchführung der Extrapolation ist dank der Hilfe von Mikhail Tsypin aus Sektion 4.5 möglich geworden.

Funded by the European Union via the CRM-geothermal project (ID 101058163). Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or HADEA. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



Funded by
the European Union



Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	II
Danksagung	III
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	VIII
Abkürzungsverzeichnis	IX
 1 Motivation.....	 1
1.1 Projekt <i>CRM-geothermal</i>	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit	2
 2 Grundlagen	 3
2.1 Geologie des Norddeutschen Beckens	3
2.2 Kritische Rohstoffe	5
2.3 Geothermie-Forschungsplattform Groß Schönebeck	6
 3 Material und Methoden	 9
3.1 Probenmaterial	9
3.2 Aufbereitung der Gesteinsproben	10
3.3 Elementgehalte in den Proben mittels Gesamtaufschluss	10
3.4 Sequentielle Extraktion	11
3.4.1 Adsorbierte Spezies (A) – Phase 1	12
3.4.2 Karbonate und restliche adsorbierte Spezies (S) – Phase 2	14
3.4.3 Mangan- und Eisen-(Hydr)Oxide (R) – Phase 3.....	14
3.4.4 Organisches Material und Sulfide (O) – Phase 4	14
3.4.5 Massenbilanzierung und Gesamtaufschluss der festen Phase	15
3.5 Röntgendiffraktometrie	16
3.6 Extrapolation der CRM-Gehalte im Norddeutschen Becken	17
 4 Ergebnisse	 19
4.1 Gesamtaufschluss	19
4.2 Sequentielle Extraktion	20
4.2.1 Massenbilanzierung.....	20
4.2.2 Analyse der Eluate mit ICP-MS.....	21
4.2.3 Analyse der Residualfraktion	25
4.3 Röntgendiffraktometrie	25
4.4 Abschätzung der Gesamtgehalte im Norddeutschen Becken	28

5 Diskussion der Ergebnisse	29
5.1 Gesamtelementgehalte in den Proben	29
5.2 Massenbilanzierung	30
5.3 Vorkommen der Kritischen Rohstoffe in den geologischen Einheiten und Vergleich der untersuchten Gesteinsarten	31
5.4 Mineralphasenbindung der Kritischen Rohstoffe	32
5.5 Vergleich mit bisherigen Fluidanalysen	33
5.6 Abschätzung der Gehalte für das gesamte Becken.....	34
 6 Fazit und Ausblick.....	 37
 7 Literaturverzeichnis	 IX
 8 Anhang.....	 XII
 9 Eidesstattliche Erklärung	 XXXIV

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Lage des Norddeutschen Beckens in der Mitteleuropäischen Senke, nach Hoth (1997).....	4
Abb. 2: Geologischer Überblick der Bohrungen an der Geothermie-Forschungsplattform in Groß Schönebeck, nach Zimmermann & Moeck (2008).....	7
Abb. 3: Bisherige Gesteins- und Fluiduntersuchungen aus Groß Schönebeck, nach Pogarell (2021) und Regenspurg et al. (2016)	8
Abb. 4: Schematischer Ablauf der Sequentiellen Extraktion mit je 50 ml Lösung, nach Müller et al. (2017).....	12
Abb. 5: Versuchsaufbau der Filtration bei der Sequentiellen Extraktion	13
Abb. 6: Aufbau der Röntgendiffraktometriemessung	17
Abb. 7: Übersicht des Gesamtaufschlusses aller Proben für die Elemente Lithium, Kupfer (Elementgehalte auf der linken y-Achse) und Strontium (Elementgehalt auf der rechten y-Achse)	19
Abb. 8: Prozentual gelöstes Probenmaterial im Verhältnis zur Ausgangsprobenmenge jeder Phase der Sequentiellen Extraktion, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restliche adsorbierte Spezies, R – Reduktion von Mangan- und Eisen-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden.....	20
Abb. 9: Verlust von Probenmaterial durch die Filtration, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2.....	21
Abb. 10: Elementgehalte von Lithium (Li), Kupfer (Cu) und Strontium (Sr) in den unverdünnten Eluaten der Sequentiellen Extraktion der Probe 1, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies, R – Reduktion von Eisen- und Mangan-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden	22
Abb. 11: Elementgehalte von Lithium (Li), Kupfer (Cu) und Strontium (Sr) in den unverdünnten Eluaten der Sequentiellen Extraktion der Probe 4, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies, R – Reduktion von Eisen- und Mangan-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden	23

Abb. 12: Elementgehalte von Lithium (Li), Kupfer (Cu) und Strontium (Sr) in den unverdünnten Eluaten der Sequentiellen Extraktion der Probe 8, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies, R – Reduktion von Eisen- und Mangan-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden.....	23
Abb. 13: Elementgehalte von Lithium (Li), Kupfer (Cu) und Strontium (Sr) in den unverdünnten Eluaten der Sequentiellen Extraktion der Probe 19, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies, R – Reduktion von Eisen- und Mangan-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden.....	24
Abb. 14: Elementgehalte von Lithium (Li), Kupfer (Cu) und Strontium (Sr) in den unverdünnten Eluaten der Sequentiellen Extraktion der Probe 23, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies, R – Reduktion von Eisen- und Mangan-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden.....	24
Abb. 15: Diffraktogramme der Probe vor (oben) und nach der Sequentiellen Extraktion (unten)	26
Abb. 16: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm der Probe 1 mit der Originalprobe sowie die Probe der beiden Durchgänge D1 und D2 nach der Sequentiellen Extraktion	27
Abb. 17: Ergebnisse der Extrapolation für die verschiedenen Formationen (Trias, Zechstein, Rotliegend) und Elemente (Lithium, Strontium, Kupfer) mit den Perzentilen 10, 50 und 90 (P10, P50, P90)	28
Abb. 18: Berechnung der Lithiumgehalte in den „Sandflats“ des Rotliegenden, nach Alms et al. (2024).....	35

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Lage der Bohrungen, nach Norden et al. (2022) und Reinsch et al. (2015).....	6
Tabelle 2: Übersicht des ausgewählten Probenmaterials, SP = Sammelprobe, WL = Wechselagerung, fS = Feinsand, mS = Mittelsand, fG = Feinkies, nach Moeck et al.	9
Tabelle 3: Daten für die Extrapolation zur Abschätzung der Elementgehalte im NDB.....	18
Tabelle 4: Vergleich der Elementgehalte nach der Sequentiellen Extraktion (Gesamt - D1 und Gesamt - D2) und dem Gesamtaufschluss.....	29
Tabelle 5: Vergleich der Werte von Alms et al. (2024) und der Extrapolation dieser Arbeit mit Angabe	36

Abkürzungsverzeichnis

A	Schritt 1 der Sequentiellen Extraktion, Lösung der Adsorbierten Spezies
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CRM	kritische Rohstoffe (<i>engl.: critical raw material</i>)
Cu	Kupfer
D1	Durchgang 1
D2	Durchgang 2
fG	Feinkies
fS	Feinsand
HCl	Salzsäure
HClO ₄	Perchlorsäure
HF	Flusssäure
HNO ₃	Salpetersäure
HOAc	Essigsäure
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
Li	Lithium
M	Molare Masse
MD	gemessene Tiefe (<i>engl.: measured depth</i>)
MgCl ₂	Magnesiumchlorid
mS	Mittelsand
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NDB	Norddeutsches Becken
NH ₂ OH·HCl	Hydroxylaminhydrochlorid
NH ₄ OAc	Ammoniumacetat
O	Schritt 4 der Sequentiellen Extraktion, Oxidation organischen Materials und Sulfiden
PP	Polypropylen
Probe 1	Muschelkalk
Probe 4	Buntsandstein (Detfurth-Folge)
Probe 8	Zechstein (Ohre-Folge)
Probe 19	Oberes Rotliegend (Hannover-Folge)
Probe 23	Unteres Rotliegend (Vulkanit)
R	Schritt 3 der Sequentiellen Extraktion, Reduktion Mangan- und Eisen-(Hydr)Oxiden
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
S	Schritt 2 der Seq. Extraktion, Lösung Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies
Sr	Strontium
WL	Wechselagerung
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>engl.: x-ray diffractometer</i>)

1 Motivation

Weltweit steigt der Bedarf an Rohstoffen seit der Industrialisierung enorm an. Weiterhin wächst die Bevölkerungszahl der Erde rasant und durch die steigende Globalisierung sowie den digitalen Wandel werden ebenfalls immer mehr mineralische Ressourcen benötigt. Zeitgleich soll die Gewinnung der Materialien nachhaltiger und der CO₂-Ausstoß reduziert werden, weshalb neue, innovative Technologien entwickelt und immer mehr erneuerbare Energiequellen genutzt werden, um z.B. dem Klimawandel entgegenzuwirken. Kombiniert werden kann die Rohstoff- und Energieextraktion mittels (tiefen-) geothermischer Anlagen und damit der Nutzung von Thermalwässern bzw. geothermalen Fluiden. In Deutschland gibt es drei potentielle Regionen, in denen dies zur Anwendung kommen könnte: das Süddeutsche Molassebecken, der Oberrheingraben und das Norddeutsche Becken (NDB) (Rockel & Hurter, 2000). Diese Masterarbeit widmet sich vor allem dem NDB und untersucht dessen Gesteine auf kritische Rohstoffe, die seit einigen Jahren von der Europäischen Union (EU) benannt und bisher größtenteils aus außereuropäischen Ländern importiert werden, in denen oft andere, weniger strenge ethische und Umweltstandards gelten als in der EU (Europäische Kommission, 2020). Durch die Co-Nutzung tiefegeothermischer Anlagen können die Abhängigkeit von Rohstoffimporten sowie die damit zusammenhängenden Transportwege verringert werden. Die bereits in Deutschland bzw. der ganzen EU existierenden Geothermiekraftwerke könnten zukünftig zusätzlich für die Rohstoffextraktion verwendet werden und somit wäre kaum zusätzlicher Platzbedarf notwendig. Das Vorkommen von kritischen Rohstoffen, wie bspw. Lithium (Li), Strontium (Sr) und Kupfer (Cu), in Fluiden oder Gesteinen unterschiedlicher geologischer Gegebenheiten ist bisher kaum untersucht. Einige Analysen für das NDB sind in Regenspurg et al. (2016) zu sehen. Bisher ist jedoch wenig darüber bekannt, an welche mineralischen Phasen im Gestein sich diese Elemente anlagern bzw. anreichern und wie sie mobilisiert werden können, um schlussendlich im Fluid vorzukommen. Dafür ist es notwendig, die Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen besser zu untersuchen, um diese besser zu verstehen. Um die Ziele der EU bezüglich der Energiewende zu erreichen, werden diese Fluide analysiert und in einer Datenbank aufgenommen, um damit bisher ungenutzte Ressourcen verwenden zu können (CRM-geothermal, 2022).

1.1 Projekt *CRM-geothermal*

Die vorliegende Masterarbeit wird im Rahmen des Projektes *CRM-geothermal* angefertigt. Das Projekt wird von der Europäischen Union finanziert und gefördert (ID: 101058163). Ziel ist es, die Nutzung geothermischer Wärme aus den Reservoiren als Energiequelle und die Extraktion von bisher ungenutzten kritischen Rohstoffen (CRM, siehe Kapitel 2.2) aus den

Fluiden zu kombinieren, um damit unabhängiger von Importen aus anderen Ländern zu werden (CRM-geothermal, 2022). Im Rahmen des Projektes sollen neue Erkenntnisse zum Vorkommen und Potential der kritischen Rohstoffe in unterschiedlichen geologischen Settings erlangt sowie die Quelle von bestimmten CRM, ihre Mobilität und die Möglichkeit zur nachhaltigen Gewinnung aus geothermischen Fluiden bestimmt werden. Weiterhin sollen technologische Lösungen für die Extraktionsprozesse der Rohstoffe aus den Fluiden entwickelt bzw. verbessert und an einem Pilotstandort getestet werden. Zeitgleich sollen durch die kombinierte Nutzung der Geothermieranlagen die Auswirkungen auf die Umwelt minimal gehalten werden, bspw. ist der Kohlenstoff-Fußabdruck bei der Rohstoffextraktion nahezu null. Da bereits viele Geothermiekraftwerke existieren, ist kaum zusätzliche Fläche für die Rohstoffgewinnung nötig und es gibt keine Rückstände wie z.B. Bergbaufolgelandschaften (CRM-geothermal, 2022). Modellregionen im Projekt sind unter anderem das Norddeutsche Becken, das Ostafrikanische Rift und Island (Reykjanes). Die Projektkoordination wird vom Deutschen GeoForschungsZentrum Potsdam (GFZ) übernommen, welches von diversen Projektpartnern europaweit unterstützt wird, wie bspw. der University of Miskolc, Haskoli Islands, İzmir Institute of Technology, The European Federation of Geologists, Hydroisotop GmbH, NaturLich Insheim GmbH, British Geological Survey, University of Neuchatel, La Palma Research Centre und vielen weiteren Einrichtungen (CRM-geothermal, 2024).

1.2 Zielsetzung der Arbeit

In der vorliegenden Masterarbeit werden verschiedene Gesteine aus unterschiedlichen Formationen des NDBs auf ihre Elementgehalte analysiert. Insbesondere soll herausgefunden werden, an welche mineralischen Phasen in Gesteinen potentieller geothermischer Reservoir ausgewählte kritische Rohstoffe, in dieser Arbeit Lithium (Li), Strontium (Sr) und Kupfer (Cu), gebunden sind und wie sie gegebenenfalls mobilisiert werden können, damit die Extraktion aus geothermischen Fluiden zukünftig nachhaltiger gestaltet werden kann. Zentrale Fragen sind dabei: In welchen Formationen ist welche Menge der verschiedenen Elemente enthalten und wie sind sie im Gestein gebunden? Dafür wird zunächst ein Gesamtaufschluss zur Bestimmung der Gesamtelementgehalte im Gestein durchgeführt. Anhand dessen werden Proben für die Sequentielle Extraktion zur phasenweisen Auflösung der Gesteine ausgewählt und die Proben vor und nach der Extraktion anhand der Röntgendiffraktometrie analysiert, um die Mineralzusammensetzung der Gesteine zu bestimmen. Abschließend sollen Ergebnisse mit bisherigen Fluidanalysen verglichen und die Elementgehalte in einer groben Abschätzung für das gesamte NDB extrapoliert werden.

2 Grundlagen

Im folgenden Kapitel wird auf die geologische Entstehung des NDBs mit Fokus auf den östlichen Teil eingegangen, da aus diesem Gebiet das Probenmaterial stammt. Außerdem werden Kritische Rohstoffe definiert und auf die Geothermie-Forschungsplattform in Groß Schönebeck eingegangen.

2.1 Geologie des Norddeutschen Beckens

Die Geologie des NDBs ist hauptsächlich durch Tiefbohraufschlüsse und anhand der Ergebnisse langzeitregistrierter Reflexionsseismik bekannt (Bauer, 2014). Das NDB gehört zur intrakontinentalen Mitteleuropäischen Senke (MES), welche aus einer Anzahl von Teilsenken besteht (Abb. 1) und ist ein Absenkungsraum, dessen Abgrenzungen nicht überall klar definiert sind (Hoth, 1997; Walter & Dorn, 2007). Besonders bei der Entstehung des NDBs ist eine Phase intensiver Absenkung direkt anschließend an die variszische Tektonogenese (Bauer, 2014). Insgesamt gibt es im Absenkungsprozess vier Stadien.

Diese beginnen mit dem *Anlagestadium*, welches vom höheren Stefan bis zum unteren Oberrotliegenden andauert und von subsequentem Magmatismus und der Hauptmolasse-Sedimentation geprägt ist (Hoth, 1997). Beckenintern ist die geologische Entwicklung regional unterschiedlich und von einer differenzierten Absenkungsgeschichte gekennzeichnet (Walter & Dorn, 2007). An der Karbon-Perm-Wende kommt es mit dem Nachlassen der variszischen Kompression zur Bildung mächtiger vulkanischer Abfolgen, welche teilweise bis zu 3000 m mächtig sind (Hoth, 1997; Walter & Dorn, 2007). Die Zeit ist geprägt von allgemeiner Dehnung der Kruste an komplexen Schersystemen, lebhaftem Vulkanismus und anschließender thermisch bedingter Subsidenz (Walter & Dorn, 2007).

Das folgende *Hauptabsenkungsstadium* (vom jüngeren Oberrotliegend bis zum Oberen Keuper) ist zu Beginn durch hohe Sedimentationsraten von bis zu 220 m pro Millionen Jahre gekennzeichnet (Hoth, 1997). In diesem Stadium ist die Subsidenz zuerst bruchhaft und wird im Verlauf eher thermisch. Es bilden sich Horst- und Grabenstrukturen (Bauer, 2014). Diese Strukturen werden im Oberrotliegenden mit klastischen und evaporitischen (Rot-) Sedimenten verfüllt, welche bis zu 2500 m mächtig sind (Bauer, 2014; Walter & Dorn, 2007). Anschließend kommt es zu mehreren marinen Transgressionen und während der sechs Zechsteinsalz-Zyklen werden verschiedene Gesteine wie Karbonate, Evaporite, Salinare limnisch bis brackische Ton- bzw. Siltsteine und fluviatile Sandsteine abgelagert (Hoth, 1997; Walter & Dorn, 2007). Im NDB ist eine klassische Germanische Triasabfolge bestehend aus kontinentalen Rotsedimenten im Buntsandstein, gleichmäßigen Plattformkarbonaten und Evaporiten im Muschelkalk sowie festländische und lagunäre Gesteine im Keuper zu finden. Danach bildet sich ein West-Ost ausgerichtetes Dehnungsmuster und es

kommt zu Abschiebungen, welche beginnen, die Zechsteinsalze zu mobilisieren (Walter & Dorn, 2007).

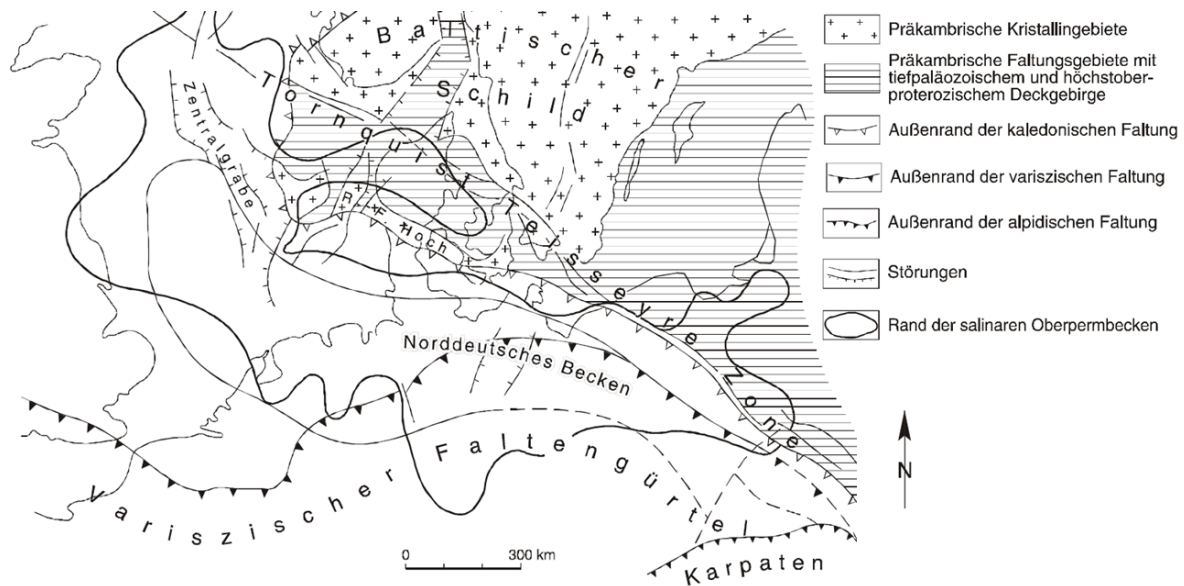


Abb. 1: Lage des Norddeutschen Beckens in der Mitteleuropäischen Senke, nach Hoth (1997)

Vom Oberen Keuper bis zur Unterkreide dauert das *Differenzierungsstadium*, welches zu Beginn durch die Wechsellagerung tonig-siltiger Sedimente mit sandigen Schüttungen gekennzeichnet ist. Es kommt im Oberjura zur Ablagerung von Kalk-, Mergel- und Tonmergelsteinen sowie in der Unterkreide zu Ton-, Mergel- und Sandsteinen (Hoth, 1997). Im Unteren Jura herrschen marine Sedimentationsbedingungen, da das NDB weitgehend überflutet ist (Walter & Dorn, 2007). Zur Zeit der Jura-Kreide-Wende werden die nordöstlichen Bereiche des NDB durch eine Nord-Süd gerichtete Kompression herausgehoben und die zuvor abgelagerten Schichten des Jura und der Trias größtenteils durch Erosion abgetragen (Walter & Dorn, 2007). Des Weiteren werden tiefreichende Systeme aus SE-NW-streichenden Seitenverschiebungen reaktiviert, die Erdkruste teilweise gedehnt und es kommt zu beschleunigter Subsidenz (Walter & Dorn, 2007). Dadurch werden wiederum erhebliche Salzbewegungen hervorgerufen, was zum Durchbruch etlicher Salzdiapire führt und sich Salzkissenstrukturen bilden (Hoth, 1997).

Ab der Unterkreide folgt das *Stabilisierungsstadium*, dessen zu Beginn hoher Meeresspiegel durch Schreibkreidekalke belegt ist und einen kurzen Zeitabschnitt tektonischer Inaktivität zeigt (Walter & Dorn, 2007). In der höheren Oberkreide werden Heraushebungen und Senken durch eine erneute beckenweite Einengung angelegt. Über dem Mesozoikum werden kontinentale und marine Sedimente des Tertiärs mit scharfer Diskordanz abgelagert.

Im NDB gibt es zwei Stockwerke, in denen sich Kohlenwasserstoffe angereichert haben und Erdöl- sowie Erdgasvorkommen zu finden sind (Walter & Dorn, 2007).

Geothermische Nutzung und Speichergesteine des Untergrundes

Oberflächennah wird der Untergrund hauptsächlich zur Gewinnung von Trinkwasser, zur oberflächennahen Verwendung der Erdwärme, bspw. für Wohnhäuser, und zur Erschließung von Industriemineralen genutzt (Hoth, 1997). Im tieferen Untergrund finden sich Speicher von Erdöl sowie Erdgas, welche zudem gefördert werden und Erdwärme, die als (hydrothermale) Energiequelle für die Wärme- und Stromproduktion verwendet wird. Des Weiteren werden andere Gase und Flüssigkeiten gespeichert, verschiedene Abfälle deponiert bzw. gelagert sowie in den Thermalwässern enthaltene Rohstoffe genutzt (Bauer, 2014; Hoth, 1997). Als besonders geeignete Gesteine für die Geothermie gelten poröse, klüftige bzw. klüftig-poröse Sandsteine und Karbonate bzw. für künstlich geschaffenen Speicher-raum geeignete Salzgesteine (Hoth, 1997). Im Untersuchungsgebiet des NDBs sind das die Sandsteine des Oberrotliegenden, des Unteren bzw. Mittleren Buntsandsteins, des Oberen Keupers sowie des Unteren Juras und die Zechstein-Karbonate.

2.2 Kritische Rohstoffe

Die Europäische Kommission hat kritische Rohstoffe (CRM) als wirtschaftlich relevante Rohstoffe bezeichnet, welche ein hohes Versorgungsrisiko besitzen (Europäische Kommission, 2020). Weiterhin sind sie bedeutsam für die Funktionsfähigkeit und Unversehrtheit zahlreicher industrieller Ökosysteme. Damit das europäische Ziel, der *Green Deal*, erreicht werden kann, ist die Verfügbarkeit und der Zugang zu Ressourcen wichtig. CRM kommen teilweise in großen Mengen in geothermischen Fluiden vor. In der aktuellsten Studie aus dem Jahr 2023 über kritische Rohstoffe der EU sind 34 Elemente und Materialien als kritisch vorgeschlagen, darunter Lithium, Strontium und Kupfer (Grohol et al., 2023).

Lithium ist ein Alkalimetall, welches in Hartgesteinen, in Oberflächen(-nahen)-Brines und als unkonventioneller Rohstoff, bspw. in Salzwasser, vorkommt (Goldberg et al., 2022; Sanjuan et al., 2022). Bedeutsame Lithiumminerale sind bspw. Spodumen, Petalit, Lepidolit, Hectorit und Jadarit. Weltweit befinden sich durchschnittlich zwischen 12 und 24 ppm Li in der Erdkruste, 1,5 ppm im Erdmantel und 0,18 mg/L in Salzwasser. Das größte Vorkommen weisen Salare (Salzseen) mit bis zu 6400 mg/L Li auf (Sanjuan et al., 2022). Li wird zu Beginn des 21. Jh. hauptsächlich in der Glas- und Keramikindustrie verwendet, mittlerweile vor allem für Lithium-Ionen-Batterien im Bereich der Elektromobilität sowie in der Stahl- und Aluminiumindustrie (Fries et al., 2022; Goldberg et al., 2022). Der globale Lithiumbedarf hat sich von 2008 mit 21300 t Li bis 2019 mit 48500 t Li mehr als verdoppelt (Sanjuan et al., 2022). Li wird größtenteils aus Australien, China, Argentinien und Chile importiert (Fries et al., 2022; Grohol et al., 2023).

Strontium ist ein Erdalkalimetall und in Verbindungen häufig nur gering wasserlöslich. In der Erdkruste sind durchschnittlich 450 ppm Sr, in kalkhaltigen Gesteinen teilweise mehrere Gramm pro kg und in Salzwasser rund 8 mg/L enthalten (Cabrera et al., 1999). Strontium kommt häufig in Sulfaten als Coelestin oder in Karbonaten als Strontianit vor. Zum Einsatz kommt Sr für Keramikmagnete, Aluminiumlegierungen, in der Pyrotechnik und Medizin (Europäische Kommission, 2020). Importländer von Sr sind Spanien, Iran und China (Grohol et al., 2023). Recyceltes Li und Sr trägt bisher fast gar nicht zur Deckung des Rohstoffbedarfs bei (Europäische Kommission, 2020).

Kupfer gehört zur Gruppe der Übergangsmetalle und ist erst seit 2023 als CRM eingestuft. Der Gehalt an Kupfer in der Erdkruste beträgt ca. 0,006 %. Als Erz kommt Kupfer bspw. in Chalkopyrit vor, aber ebenso in verschiedenen Mineralen wie Chalkosin, Azurit und Malachit. Außerdem reichert sich Kupfer in verschiedenen Arten von Kupferlagerstätten an. Verwendet wird Cu zum Großteil im elektrotechnischen Bereich. Cu wird größtenteils aus Chile, China und Polen importiert (Grohol et al., 2023).

2.3 Geothermie-Forschungsplattform Groß Schönebeck

Die Geothermie-Forschungsplattform in Groß Schönebeck befindet sich nördlich von Berlin im östlichen Teil des Norddeutschen Beckens und ist eine geothermische Doublette mit einer Injektionsbohrung E GrSk 3/90 und einer Produktionsbohrung Gt GrSk 4/05, welche in Abb. 2 zu sehen sind. In den Bereichen der Endteufen beider Bohrungen sind Fluidtemperaturen von 150 °C und höher anzutreffen. Die Lage der Bohrungen mit den Koordinaten ist in Tabelle 1 zu finden.

Tabelle 1: Lage der Bohrungen, nach Norden et al. (2022) und Reinsch et al. (2015)

Bohrung	Northing UTM-WGS84, Zone 33	Easting	Northing WGS84 in °	Easting	Höhe m ü. NNH	Endteufe measured depth in m (MD)
3/90	5862487,86	405948,4	52,903828	13,601621	65,98	4300
4/05	5862461,17	405944,6	52,903588	13,601572	65,96	4400,4

Die Bohrung GrSk 3/90 ist ursprünglich als nichtfündige Erdgasbohrung abgeteuft wurden und wird inzwischen als In-Situ Tiefenlabor für Stimulationsexperimente genutzt (Rockel & Hurter, 2000). Zur Reservoirklassifizierung wurden unterschiedliche Messungen innerhalb des Bohrlochs vorgenommen und in ein 3D-Modell eingearbeitet (Zimmermann & Moeck, 2008). Da die Durchlässigkeit der Gesteine für eine geothermale Nutzung des Untergrundes zu gering ist und daher die Produktivität erhöht werden sollte, wurden Stimulationsmaßnahmen in den Sandsteinen und Vulkaniten des Rotliegenden in der Bohrung

durchgeführt, um an dem Standort ein Enhanced Geothermal System einzusetzen (Zimmermann & Moeck, 2008). Die starke lithologische Heterogenität durch die Entstehungsgeschichte des NDB wird in den Bohrprofilen ersichtlich. Zielhorizont für die geothermische Nutzung ist in diesem Bereich der Rockelsandstein in der Dethlingen-Formation (Oberes Rotliegend) zwischen 4190 und 4255 m (MD) (Moeck et al.).

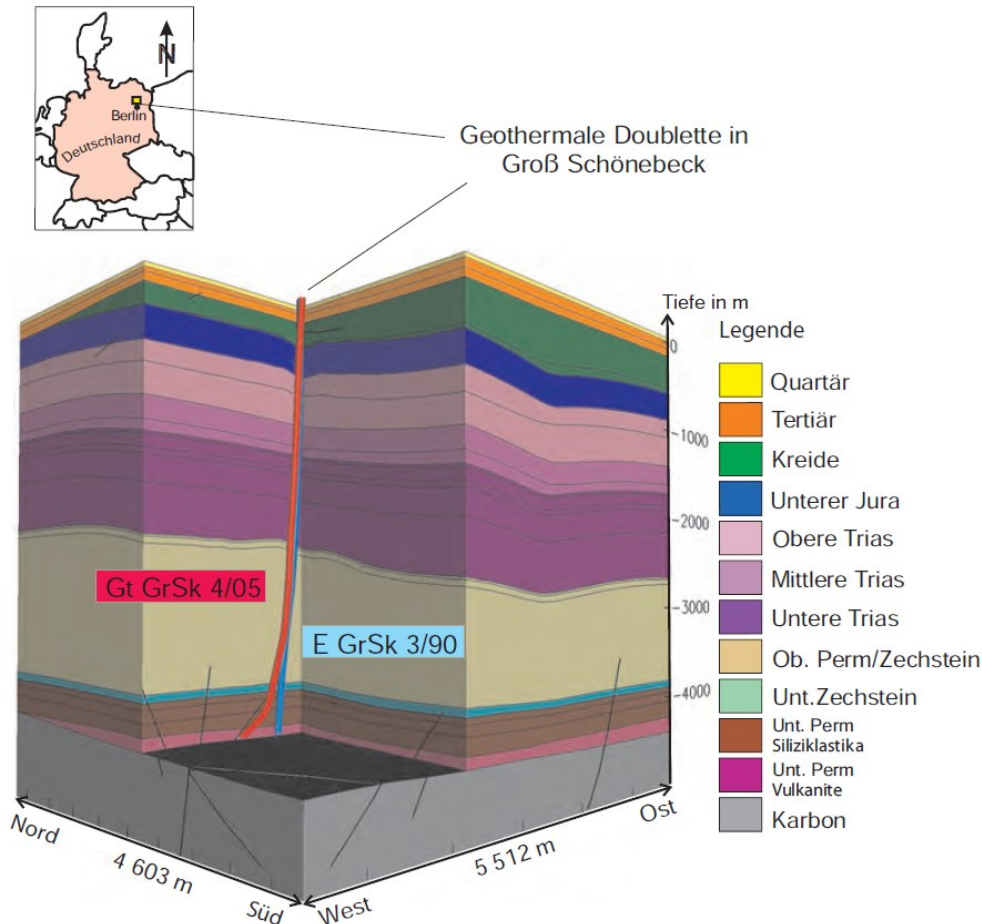


Abb. 2: Geologischer Überblick der Bohrungen an der Geothermie-Forschungsplattform in Groß Schönebeck, nach Zimmermann & Moeck (2008)

Die Fluide in Groß Schönebeck haben mit rund 265 g/L relativ hohe Salinitäten und beinhalten größtenteils Natrium, Calcium und Chlor (Regenspurg et al., 2016). Bisher wurden nur wenige Fluide und Gesteine auf ihre Elementgehalte untersucht (Abb. 3), vor allem im Bereich des Rotliegenden. Dabei sind die Gehalte von Strontium und Lithium im Fluid höher als im Gestein, bei Kupfer ist dies umgekehrt. Leicht steigende Trends mit größer werdender Tiefe sind in den Fluidproben für Strontium und Lithium zu erkennen, der Kupfergehalt steigt zunächst stark an und sinkt dann wieder. Die Gesteinsproben zeigen mit zunehmender Tiefe bei Strontium und Kupfer einen gering sinkenden Trend in den Gehalten. Der Lithiumgehalt sinkt zunächst im Mittel ebenfalls, steigt dann jedoch ab 4250 m kontinuierlich an. In Anhang A sind die Bohrdaten mit Bohrprofil der Bohrung Gt GrSk 4/05 abgebildet.

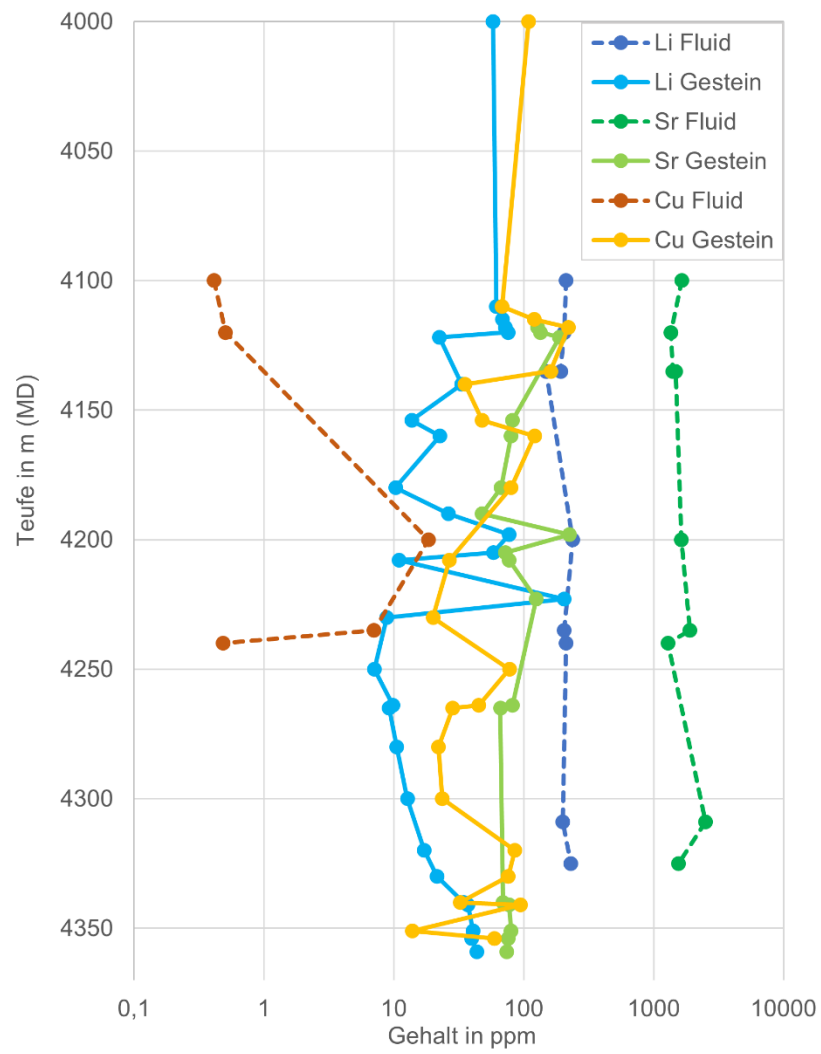


Abb. 3: Bisherige Gesteins- und Fluiduntersuchungen aus Groß Schönebeck, nach Pogarell (2021) und Regenspurg et al. (2016)

3 Material und Methoden

In diesem Kapitel wird auf das Probenmaterial sowie die angewandten Methoden der verschiedenen Analysen näher eingegangen.

3.1 Probenmaterial

Das Probenmaterial stammt aus der Produktionsbohrung Gt GrSk 4/05 der Geothermie-Forschungsplattform in Groß Schönebeck. Die Proben aus den unterschiedlichen Tiefen liegen als Bohrklein (Cuttings) vor und stammen aus dem Muschelkalk, Buntsandstein, Zechstein sowie dem Rotliegenden. In Tabelle 2 sind die Proben aufgelistet. Von einigen Formationen werden Sammelproben untersucht, da davon ausreichend Probenmaterial zur Verfügung steht. Die Proben werden als Spülproben ab Bohrbeginn alle 5 m entnommen. Ab dem Rotliegenden werden Proben im Abstand von 2 m sowie zwischen 4100 und 4330 m (MD) im Abstand von 1 m genommen (Moeck et al.).

Tabelle 2: Übersicht des ausgewählten Probenmaterials, SP = Sammelprobe, WL = Wechsellagerung, fS = Feinsand, mS = Mittelsand, fG = Feinkies, nach Moeck et al.

Nr.	Teufe (MD) in m	Sys-tem	Gruppe	Formation	Gestein
1	SP	Trias	Muschelkalk		WL aus Ton(mergel)-, Kalk(mergel)-stein, Anhydrit
2	1645 + 1690 + 1715		Buntsandstein	Pelitröt- und Salinarröt-Folge	WL aus Kalkmergel-, Ton-, Siltstein, Anhydrit
3	1775 + 1785			Solling-Folge	WL aus Silt-, Ton-, mS-stein
4	1835 + 1850			Detfurth-Folge	WL aus Silt-, Ton-, fS-, mS-stein
5	1905 + 1935			Volpriehausen-Folge	WL aus Silt- und Tonstein, Rogenstein, Kalkoolith
6	SP			Bernburg-Folge	WL aus Silt- und Tonstein; Rogen-, Kalkstein
7	2225 + 2275 + 2340			Nordhausen-Folge	Silt-, Rogen-, Tonstein
8	2380 + 2395	Perm	Zechstein	Ohre-Folge	Anhydrit, Steinsalz, plastischer Ton rotbraun
9	2425 + 2450 + SP			Aller-Folge	Anhydrit, Steinsalz, plastischer Ton dunkelrotbraun
10	2490 + 2560			Leine-Folge	Steinsalz, anhydritisch

Nr.	Teufe (MD) in m	Sys-tem	Gruppe	Formation	Gestein
11	2630 + 2655	Perm	Zechstein	Staßfurt-Folge	Anhydrit, Tonstein
12	2700 + 2710 + 2730				Anhydrit, Kalisalz
13	3000 + 3285 + 3590				Steinsalz
14	3807 + 3809 + 3810			Werra-Folge	Unterer Staßfurt-Anhydrit und -Karbonat
15	3818 + 3823				Oberer Werra-Anhydrit
16	3847 + 3875				Steinsalz
17	3880 + 3887				Kalkstein, dolomitisiert
18	3888 + 3889				Kupferschiefer, Tonmergelstein
19	SP		Rotliegend	Oberes Rotliegend (Hannover-Folge)	WL aus Ton-, Silt-, fS-stein
20	SP			Dethlingen-Folge	WL aus Ton-, Silt-, fS-stein
21	4196 + 4212 + 4237			Havel-Folge	Rockelsandstein, fS-, mS-stein
22	SP				WL aus fS-, mS-stein, fG
23	SP			Unteres Rotliegend	Vulkanit, vmtl. Dazit

3.2 Aufbereitung der Gesteinsproben

Die Zerkleinerung der 23 Gesteinsproben wurde an der Technischen Universität Berlin mit einer Labor-Scheiben-Schwingmühle (Modell: *FRITSCH pulverisette 9*) durchgeführt. Dafür sind im Vorhinein von jeder Probe aus den unterschiedlichen Teufen ungefähr 50 g abgewogen wurden. Das Probematerial lag als Bohrklein, also Cuttings, vor. Die Proben wurden in Achattöpfe eingefüllt, in die Scheiben-Schwingmühle eingespannt und für 10 min bei 710 Umdrehungen pro Minute zerkleinert, so dass das Material im Anschluss homogen pulverisiert ist. Nach jeder Probe wurden die Achattöpfe gereinigt und mit Druckluft getrocknet.

3.3 Elementgehalte in den Proben mittels Gesamtaufschluss

Zunächst werden die Elementgehalte der 23 Gesteinsproben bestimmt. Dafür werden je 125 mg der fein aufgemahlenen Proben mit einem Standard Vier-Säure-Aufschluss von Dr. Jessica Stammeier (GFZ, Sektion 3.1) aufgelöst. Zunächst wird zu dem Probenmaterial 2 ml Flusssäure (HF) und 2 ml frisch hergestelltes Aqua Regia (Königswasser) gegeben

und bei 160 °C für 24 h im geschlossenen Savillex-Gefäß reagieren lassen. Danach wird 1 ml Perchlorsäure (HClO_4) hinzugegeben und bei 185 °C in einem offenen Gefäß eingedampft. Etwaig vorkommende Fluoridkomplexe werden mit einer geringen Menge an Salzsäure (HCl) aufgelöst und die gelöste Probe in 2 %-iger HNO_3 aufgenommen. In Säure unlösliche Sulfite (z.B. Baryte, Strontianite, Anhydrite) werden abzentrifugiert und bei einer Tauschreaktion mit 10 wt% Natriumkarbonat-Lösung (Na_2CO_3) bei 90 °C in Karbonate umgewandelt. Die im Anschluss gelösten Karbonate werden wieder mit dem gelösten Säureaufschluss zusammengeführt und mittels des High-Resolution-ICP-MS (*Element XR*) im EIMiE-Lab (GFZ Potsdam) durch Dr. Jessica Stammeier gemessen. Die Abkürzung ICP-MS steht für *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry* bzw. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. Das hier verwendete Sektorfeld-Massenspektrometer kommt zur quantitativen Analyse von (Multi-) Elementen und Bestimmung von Isotopenverhältnissen zum Einsatz (Misra et al., 2014). Das Gerät *Element XR* ist mit einem Faraday- und einem Sekundärelektronenvervielfacher-Detektor ausgestattet, wodurch ein erweiterter, dynamischer Detektionsbereich möglich ist. Die Detektionslimits sind je nach Matrix sehr gering von bis zu 1 ppt (part per trillion) bzw. ng/L (Thomas, 2008). Da es drei verschiedene Massenauflösungen gibt, sind fast alle Elemente interferenzfrei sowie innerhalb einer Analyse verschiedene Konzentrationsbereiche messbar. Am GFZ werden üblicherweise folgende Elemente gemessen: Li, Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ta, Pb, Bi, Th, U und Seltene Erden (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Da die Empfindlichkeit von Sektorfeld-Massenspektrometern massenunabhängig ist, gibt es eine Verbesserung der Nachweisgrenzen und der Stabilität des Signals.

3.4 Sequentielle Extraktion

Das Verfahren der Sequentiellen Extraktion wird in Anlehnung an die Dissertation von Daniel Müller (Müller et al., 2017) durchgeführt, welcher sich an Tessier et al. (1979) orientiert hat. Die Sequentielle Extraktion wird durchgeführt, wenn Probenmaterial phasenweise aufgelöst werden soll. Ursprünglich wurde das Verfahren für Böden entwickelt, mittlerweile gibt es ebenso Anwendungen für Gesteine. In dem benutzten Sequentiellen Extraktionsverfahren gibt es vier Schritte, welche im Folgenden genauer beschrieben werden und in Abb. 4 schematisch dargestellt sind.

Das verwendete Equipment wurde vor der Nutzung mehrfach mit destilliertem Wasser gereinigt. Alle Extraktionsschritte werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Herstellen der Lösungsmittel, das Schütteln bzw. der Reaktionsprozess in Schritt 4, das Filtrieren mit der Vakuumpumpe sowie das Ansäuern der Eluate müssen unter einem Abzug stattfinden. Für die Extraktionsschritte zwei bis vier werden jeweils 250 bzw. 300 ml Lösungsmittel

hergestellt, um ein möglichst frisches Produkt zu haben und Veränderungen in der Zusammensetzung zu vermeiden. Die Menge wurde gewählt, da immer fünf Proben zeitgleich bearbeitet wurden. Die Probenauswahl für die Sequentielle Extraktion erfolgt anhand des Gesamtaufschlusses und wird in den Ergebnissen erläutert. Insgesamt werden fünf Proben jeweils doppelt in zwei Durchgängen D1 und D2 analysiert.

Für die gesamte Sequentielle Extraktion wurden folgende Geräte verwendet:

- Waage: *Kern & Sohn Analysenwaage AB 220-5DNM*
- Plattformschüttler: *Heidolph Promax 1020*
- pH-Messgerät: *WTW Multi 3420* mit pH-Sonde *WTW pH-Electrode SenTix 980*
- ventilgesteuerte Vakuumpumpe: *Vakuumsystem LABOACT (Pumpentyp N 840)*
- runde Papierfilter für den Filtertrichter: *Sartorius Gütegrad 392* (Partikelzurückhaltung: 5 bis 8 μm)

Der Gütegrad der Papierfilter wurde gewählt, da der Filtrationsprozess bei Filtern mit kleineren Partikelzurückhaltungen zu viel Zeit in Anspruch genommen hätte. Für den Fall, dass sich nach der Filtration noch Feststoffrückstände im Eluat befinden, kann dieses erneut gefiltert und bei Bedarf ein anderer Papierfilter benutzt werden.

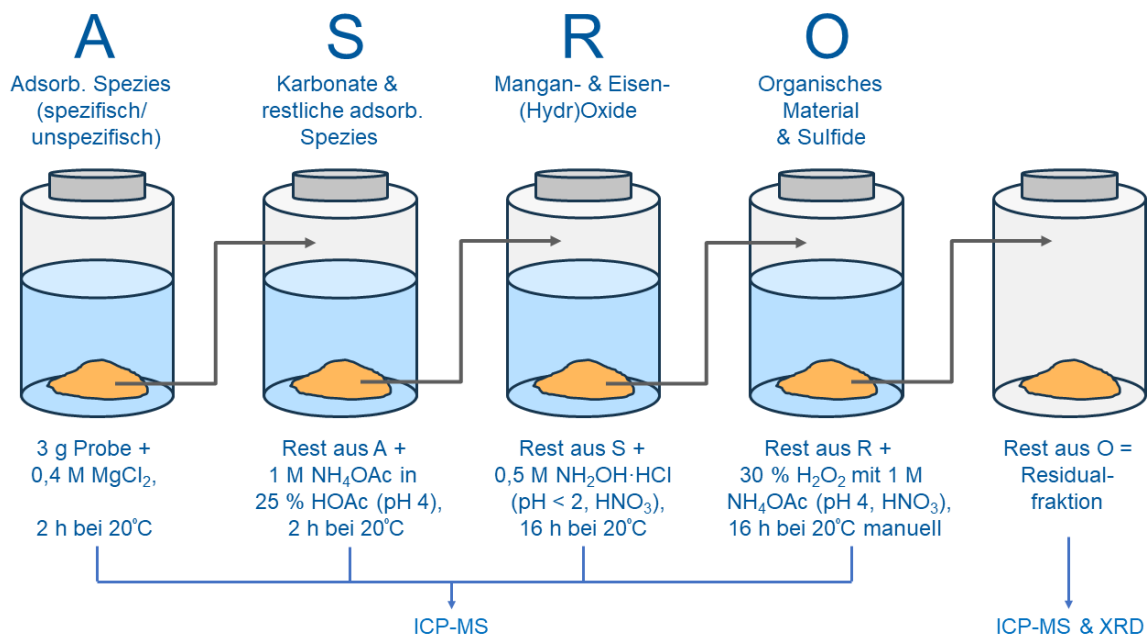


Abb. 4: Schematischer Ablauf der Sequentiellen Extraktion mit je 50 ml Lösung, nach Müller et al. (2017)

3.4.1 Adsorbierte Spezies (A) – Phase 1

Im ersten Schritt der Sequentiellen Extraktion sollen die Adsorbierten Spezies (spezifische und unspezifische), welche an der Oberfläche der Gesteinsproben anliegen, desorbiert werden. Hierfür dient als Lösungsmittel eine 0,4-molare Magnesiumchlorid-Lösung ($M_{\text{MgCl}_2} = 203,3 \text{ g/mol}$). Für 1 l Lösung werden 81,318 g MgCl_2 in 1000 ml deionisiertem Wasser

gelöst. Nachdem von jeder Probe 3 g in eine 125 ml PP-Flasche eingewogen sind, werden je 50 ml mit einem Messzylinder von der hergestellten MgCl_2 -Lösung abgemessen und mit in die PP-Flasche gegeben. Das Verhältnis von Feststoff zu Lösungsmittel beträgt somit rund 1 zu 16,67. Im Anschluss werden die Probenflaschen auf dem Plattformschüttler eingespannt und für 2 h auf Stufe 7 geschwenkt. Danach wird der ungelöste Rückstand mittels der Vakuumpumpe vom Eluat (Flüssigkeit mit gelöstem Material) getrennt. Dafür werden zunächst zwei Papierfilter gewogen, in einen Filtertrichter gelegt und mit destilliertem Wasser befeuchtet. Der Trichter befindet sich auf einer Saugflasche, welche über einen Schlauch mit einer Gaswaschflasche verbunden ist. Diese ist wiederum an die Vakuumpumpe angeschlossen. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 5 zu sehen. Die Suspension wird schrittweise auf den Filter gegeben und das Eluat in der Saugflasche aufgefangen. Anschließend wird der feste Rückstand auf dem Filter mehrfach mit destilliertem Wasser gespült, bis die elektrische Leitfähigkeit des Spülwassers weniger als $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ beträgt. Nachdem das Eluat in eine 500 ml PP-Flasche umgefüllt wurde, muss die Lösung mit einer 1-molaren Salzsäure (HCl) auf einen pH-Wert unter zwei angesäuert werden, um nachfolgende Ausfällungen zu vermeiden. Die Papierfilter mit den festen Rückständen werden über Nacht bei 105°C im Trockenofen getrocknet und danach erneut gewogen sowie in eine neue 125 ml PP-Flasche für den nächsten Schritt eingewogen.

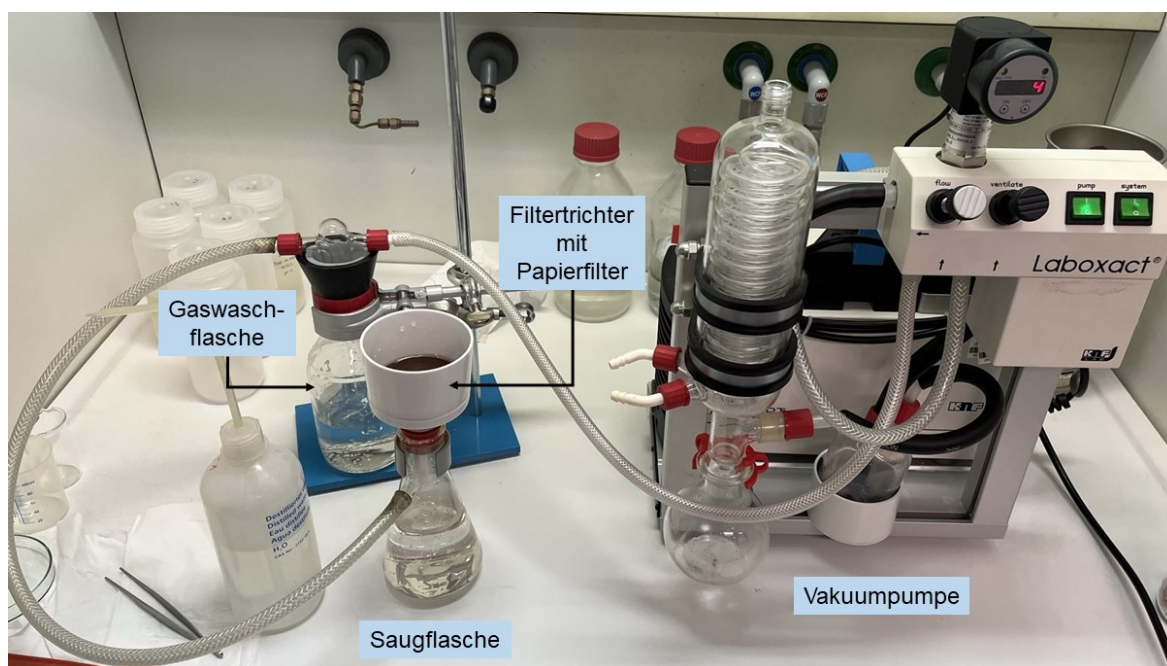


Abb. 5: Versuchsaufbau der Filtration bei der Sequentiellen Extraktion

Die Eluate werden mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) insbesondere auf die Elemente Lithium, Strontium und Kupfer analysiert. Da das reine Eluat durch das mehrfache Spülen mit destilliertem Wasser stark verdünnt ist, müssen die Ergebnisse der ICP-MS Messungen auf das ursprüngliche Eluatvolumen zurückgerechnet

werden. Dafür muss das Volumen der verdünnten Eluate ermittelt werden. Dies erfolgt mit einem Messzylinder. Das restliche Lösungsmittel wird aufbewahrt und ebenfalls mit ICP-MS analysiert. Für die ICP-MS-Analysen werden jeweils 10 ml der Lösungen benötigt.

3.4.2 Karbonate und restliche adsorbierte Spezies (S) – Phase 2

Der zweite Schritt der Sequentiellen Extraktion dient dazu, die Karbonate sowie die restlichen adsorbierten Spezies mit einer Säure zu lösen. Dafür wird 1 M Ammoniumacetat ($M_{\text{NH}_4\text{OAc}} = 77,0825 \text{ g/mol}$) in 25 %-iger Essigsäure (HOAc) gelöst. Für die jeweils frisch hergestellte Lösung werden jeweils 300 ml Essigsäure und 23,12475 g Ammoniumacetat benötigt. Mit einem pH-Messgerät wird kontrolliert, dass der pH-Wert der Lösung bei 4 liegt. Anschließend werden 50 ml des hergestellten Lösungsmittels in die 125 ml PP-Flaschen mit dem eingewogenen Restfeststoff aus Schritt 1 gegeben. Die Probenflaschen werden wieder auf dem Plattformschüttler befestigt und für 2 h auf Stufe 7 geschüttelt. Das weitere Vorgehen ist analog zu Schritt 1 (siehe Kapitel 3.4.1) durchzuführen. Für diesen Schritt ist anzumerken, dass während der Filtration des zweiten Durchgangs die Probe 19 teilweise verschüttet wurde, weshalb einiges an Probematerial und Eluat verloren gegangen ist.

3.4.3 Mangan- und Eisen-(Hydr)Oxide (R) – Phase 3

Als nächstes soll die reduzierbare Fraktion, also Phasen, die an (Hydr-)Oxide von Mangan und Eisen gebunden sind, gelöst werden. Dafür wird als Reduktionsmittel eine 0,5-molare Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung ($M_{\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}} = 69,488 \text{ g/mol}$) hergestellt. Für 300 ml Lösungsmittel werden 10,4232 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in einem Messkolben mit 300 ml destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wird der pH-Wert kontrolliert und die Lösung gegebenenfalls mit 65 %-iger Salpetersäure (HNO_3) auf $\text{pH} < 2$ eingestellt. Danach werden 50 ml des Lösungsmittels in die PP-Flaschen mit dem Restfeststoff aus dem zweiten Schritt gegeben und eingespannt auf dem Plattformschüttler für 16 h auf Stufe 7 geschüttelt. Danach ist das Vorgehen analog zu den ersten beiden Schritten, außer dass die Restfeststoffe in Bechergläser gefüllt werden.

3.4.4 Organisches Material und Sulfide (O) – Phase 4

Im vierten Schritt der Sequentiellen Extraktion wird die oxidierbare Fraktion (organisches Material und Sulfide) gelöst. Als Lösungsmittel werden 1 M Ammoniumacetat ($M_{\text{NH}_4\text{OAc}} = 77,0825 \text{ g/mol}$) in 30 %-igem Wasserstoffperoxid (H_2O_2) gelöst. Um 250 ml dieser Lösung herzustellen, werden 19,27075 g Ammoniumacetat mit 250 ml Wasserstoffperoxid in einem Messkolben vermischt und gegebenenfalls mit 65 %-iger Salpetersäure auf einen pH-Wert von vier eingestellt. In die Bechergläser mit dem Restfeststoff aus dem vorherigen Schritt werden je 50 ml des Lösungsmittels gegeben. Die Bechergläser werden mit Parafilm verschlossen, um Verschüttung, Verdunstung und Verunreinigungen der Eluate zu vermeiden.

Die Reaktionszeit beträgt 16 h und die Bechergläser werden gelegentlich geschüttelt. Das weitere Vorgehen ist analog zu den vorherigen Schritten. Der übrig gebliebene Restfeststoff wird in 30 ml PP-Flaschen für die weiteren Analysen (Röntgendiffraktometrie, siehe Kapitel 3.5, und Gesamtaufschluss, siehe Kapitel 3.4.5) aufbewahrt.

3.4.5 Massenbilanzierung und Gesamtaufschluss der festen Phase

Eine Massenbilanzierung wird durchgeführt, um Aufschluss über die Mengenverhältnisse der Proben während der Experimente zu erhalten und zu sehen, wie viel Material bspw. in Lösung oder bei der Filtration verloren gegangen ist. Dafür werden alle verwendeten Gefäße bzw. Behälter, die darin befindlichen Proben, die Papierfilter zur Filtration und die Papierfilter mit der Probe nach dem Trocknen gewogen. Daraus kann berechnet werden, wie viel Material sich im jeweiligen Extraktionsschritt gelöst hat, wie viel Feststoff nach dem Trocknen für den nächsten Schritt übrig sein müsste und wie hoch der Verlust nach dem Filtrieren ist. Die Menge des Probematerials für den aktuellen Extraktionsschritt, die Probenausgangsmenge A , bzw. des übrigen Restfeststoffes G aus dem vorherigen Schritt wird mittels Einwiegens in die entsprechenden Behälter bestimmt. Genauso wird die Masse des Filters ohne Probe vor der Filtration B und mit Probe nach der Filtration sowie des Trocknens C bestimmt. Der theoretische Restfeststoff D wird ermittelt, indem die Masse des Filters vor der Filtration B von der Masse des Filters mit der Probe nach dem Trocknen C abgezogen wird (1). Dabei ist zu erwarten, dass der theoretische Restfeststoff D immer größer ist, als die eingewogene Probe, da bspw. zu feines Material in den Poren des Filters hängen bleibt. Der prozentuale Anteil des im jeweiligen Extraktionsschritt in Lösung gegangenen Materials E wird berechnet, in dem die Differenz der Probenausgangsmenge H des jeweiligen Schrittes und des theoretischen Restfeststoffes D gebildet und anschließend durch die vor dem ersten Schritt eingewogene Menge der Originalprobe A geteilt wird (2). Die prozentuale Verlustmenge an Material durch das Filtrieren F wird durch die Bildung des Quotienten der Differenz vom theoretischen Restfeststoff D und der abgefüllten Probenmenge G für den nächsten Schritt mit dem theoretischen Restfeststoff D erhalten (3).

$$\text{theoretischer Restfeststoff } D \qquad D = B - C \qquad (1)$$

$$\text{gelöstes Probenmaterial } E \qquad E = \frac{H - D}{A} \cdot 100 \% \qquad (2)$$

$$\text{Filtrationsverlust } F \qquad F = \frac{D - G}{D} \cdot 100 \% \qquad (3)$$

Der Restfeststoff wird erneut mit einem Gesamtaufschluss und der HR-ICP-MS im EIMiE-Labor des GFZs analysiert (siehe Kapitel 3.3), um Informationen über den quantitativen Elementgehalt in der Probe nach der Sequentiellen Extraktion zu erhalten.

3.5 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) basiert auf der Beugung und Reflexion von Röntgenstrahlen an den Kristallgittern der Minerale (Markl, 2015). Zur Beschreibung kann die Bragg-Gleichung (4) herangezogen werden: Bei der Röntgenstrahlung werden die Strahlen nur bei bestimmten Beugungswinkeln θ reflektiert und sind zudem abhängig von der Wellenlänge λ sowie dem Abstand d der Netzebenen (Oeser, 2019).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (4)$$

d ist dabei für jedes durch die International Mineralogical Association anerkannte Mineral charakteristisch und mit verschiedenen Computerprogrammen auswertbar (Markl, 2015). Dieser Wert wird in der Realität mit der Gleichung (4) ermittelt, indem eine Probe in den Strahlengang einer Röntgenquelle, deren Wellenlänge bekannt ist, in definierter Anordnung gestellt wird (Oeser, 2019). Der reflektierte Strahl wird von einem Detektor erfasst. Bei der Reflexion gilt: Einfallswinkel ist gleich Ausfallswinkel (Markl, 2015).

Die Analyse von Feststoffen mit einer XRD dient dazu, die Mineralzusammensetzung der Proben zu ermitteln. Dafür werden in dieser Arbeit die Proben vor sowie die Restfeststoffe nach der Sequentiellen Extraktion analysiert. Bei Bedarf werden die Proben mit einem Achatmörser gemahlen, da diese teilweise durch das Trocknen plattig waren, und mit dem „backloading“ Verfahren von hinten in die entsprechenden Analysebehälter gefüllt. Für dieses Verfahren muss das Probenmaterial in homogener pulverisierter Form vorliegen. Die Behälter haben einen Durchmesser von 20 mm und sind 6 mm hoch. Mit dem Gerät *Rigaku Smartlab X-Ray Diffractometer* der Technischen Universität Berlin können bis zu zehn Proben gleichzeitig gemessen werden. Bevor die Messung startet, wird eine Alignment-Messung durchgeführt, um die korrekte Ausrichtung und glatte Oberfläche der Probe zu kontrollieren und festzulegen. Die Messschrittweite beträgt $2\theta = 0,005^\circ$ mit einem Startwert von $5,000^\circ$ und einem Endwert von $65,000^\circ$. Die Messgeschwindigkeit beträgt $0,5^\circ$ pro Minute. Als Detektor wird der *HyPix-3000* verwendet. Die Röntgenquelle und der Detektor drehen sich während der Messung um die aktuell gemessene Probe (Abb. 6), um die Winkel schrittweise zu durchlaufen. Die Analyse der XRD-Ergebnisse erfolgt mit der Software *Bruker DIFFRAC.EVA 5.2* (Database: *PDF2-2003* und *Crystallography Open Database (COD)*). Dafür müssen die Dateien vorher aus dem Rigaku-Format (.rasx-Datei) in Textdateien umgewandelt werden, um sie in der Bruker-Software öffnen zu können, da das GFZ lediglich dafür Lizenzen besitzt.

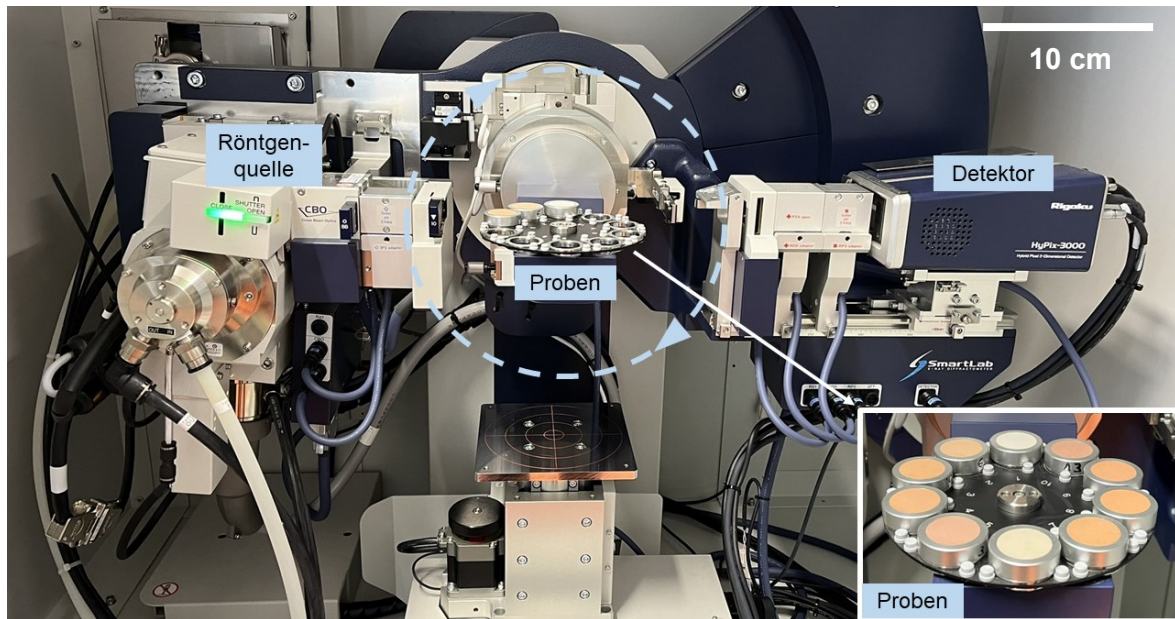


Abb. 6: Aufbau der Röntgendiffraktometriemessung

3.6 Extrapolation der CRM-Gehalte im Norddeutschen Becken

Um eine Extrapolation der gesamten Gehalte der kritischen Rohstoffe Lithium, Strontium und Kupfer im NDB zu erhalten, sind aus verschiedenen Quellen, unter anderem dem European Fluid Atlas, welcher im Rahmen des Projektes REFLECT entstand (Kovács et al., 2023), Fluiddaten des Norddeutschen Beckens zusammen getragen wurden (Pogarell, 2021; Regenspurg et al., 2016). Diese Daten sind im Anhang B zu finden. Da es für diese große Fläche noch nicht viele Fluiddaten gibt, handelt es sich um eine punktuelle Betrachtung und lediglich um eine erste sehr grobe Abschätzung. Dafür werden zunächst alle verfügbaren Fluiddaten mit den dazugehörigen Koordinaten, den Elementkonzentrationen sowie der Formation zusammengetragen (Kovács et al., 2023; Pogarell, 2021; Regenspurg et al., 2016). Des Weiteren werden in einem Tabellenkalkulationsprogramm die Mittel- und Medianwerte sowie die Standardabweichung der Konzentration für jedes Element pro Formation berechnet. Das Volumen jeder Formation (Trias, Zechstein und Rotliegend) innerhalb des NDB (ohne die Offshore-Bereiche) wird anhand des Modells 3-D-Deutschland von Anikiev et al. (2019), welches eine Auflösung von 1 km x 1 km hat (Anikiev et al., 2019), mit der Software Petrel ermittelt. Die jeweiligen Volumina werden anschließend mittels Python mit den ermittelten durchschnittlichen Konzentrationswerten der einzelnen Elemente sowie den Porositäten der verschiedenen Formationen multipliziert. Damit kann eine grobe Volumenabschätzung zum Vorkommen der Elemente in den Fluiden des NDBs erhalten werden. Die verwendeten Werte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Daten für die Extrapolation zur Abschätzung der Elementgehalte im NDB

Formation	Elemente	Volumen in 10⁶ m³	Konzentration in mg/L	Porosität
Trias	Lithium	191970102	211,333	0,050
	Strontium		963,429	
	Kupfer		0,026	
Zechstein	Lithium	137632458	209,000	0,001
	Strontium		1545,000	
	Kupfer		0,180	
Rotliegend	Lithium	76357816	153,571	0,050
	Strontium		1561,455	
	Kupfer		3,690	

4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse des Gesamtaufschlusses, der Sequentiellen Extraktion, der Röntgendiffraktometrie sowie der Extrapolation gezeigt.

4.1 Gesamtaufschluss

Anhand des Gesamtaufschlusses sollen die fünf Proben für die Sequentielle Extraktion ausgewählt werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 dargestellt. In dem Diagramm sind die Lithium- und Kupfergehalte der Proben in ppm (mg/kg) auf der linken y-Achse und die Strontiumgehalte in ppm auf der rechten y-Achse abgebildet. Die höchsten Li-Gehalte weisen die Proben 8 mit 74 ppm und 19 mit 70 ppm auf. Am meisten Kupfer befindet sich in Probe 18 mit 214 ppm und Strontium in Probe 17 mit 2980 ppm. Auffällig ist, dass die Proben des Zechsteins 7 bis 17 am wenigsten Li und Cu enthalten, häufig weniger als 10 ppm. Die Li-Gehalte im Muschelkalk sowie Buntsandstein sind relativ konstant im Bereich um 50 ppm und im Rotliegenden zwischen 23 und 43 ppm. Im Muschelkalk und Buntsandstein zeigen die Kupfergehalte einen steigenden Trend mit der Tiefe bis 41 ppm in Probe 7. Im Rotliegenden sind die Cu-Werte ähnlich zum Lithium. Strontium zeigt stark variierende Gehalte. Im Muschelkalk ist der Sr-Gehalt mit 2334 ppm verhältnismäßig zu den anderen Proben hoch, welcher dann im Durchschnitt bis zu Probe 13 absinkt und danach wieder ansteigt. Im Rotliegenden ist mit maximalen Gehalten von 217 ppm wenig Sr vorhanden.

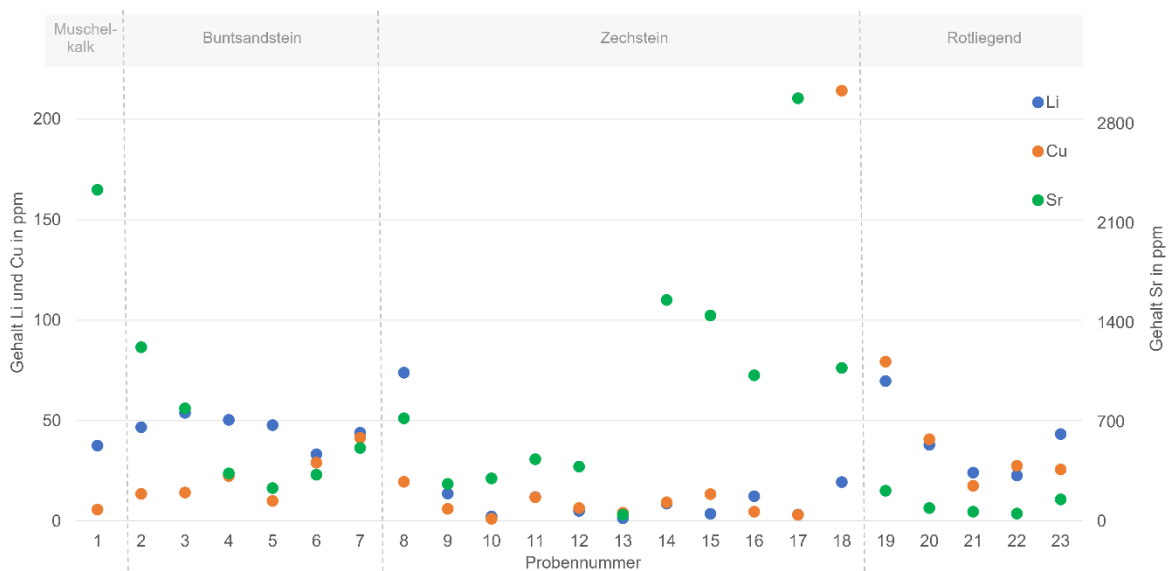


Abb. 7: Übersicht des Gesamtaufschlusses aller Proben für die Elemente Lithium, Kupfer (Elementgehalte auf der linken y-Achse) und Strontium (Elementgehalt auf der rechten y-Achse)

Anhand der Ergebnisse des Gesamtaufschlusses wird in den weiteren Untersuchungen mit folgenden Proben weitergearbeitet: Probe Nr. 1, weil dort sehr viel Strontium enthalten ist. Die Zielformation im Buntsandstein für die Geothermie ist die Detfurth-Folge, weshalb

Probe Nr. 4 ebenfalls weiter analysiert wird. In Probe Nr. 8 aus dem Zechstein ist am meisten Lithium enthalten. Die Probe Nr. 19 aus der Hannover-Folge wird ausgewählt, weil sie verhältnismäßig viel Kupfer und Lithium enthält und Probe Nr. 23, da dies die Vulkanite sind.

In Anhang G sind die Ergebnisse der ICP-MS Messungen aller Elemente dargestellt.

4.2 Sequentielle Extraktion

4.2.1 Massenbilanzierung

Die vollständigen Berechnungen und Ergebnisse der Massenbilanzierung der Sequentiellen Extraktion sind in der Tabelle im Anhang C zu finden. Der prozentuale Anteil des in jedem Schritt in Lösung gegangenen Probenmaterials ist in Abb. 8 dargestellt. Dabei wird sich immer auf die Menge der Ausgangsprobe bezogen. Der zweite Durchgang der Probe 19 wird in der Abbildung nicht berücksichtigt, da Material verschüttet wurde und die Ergebnisse somit nicht repräsentativ wären. Bei den anderen Proben sind die Mittelwerte der beiden Durchgänge mit den jeweiligen Standardabweichungen gezeigt.

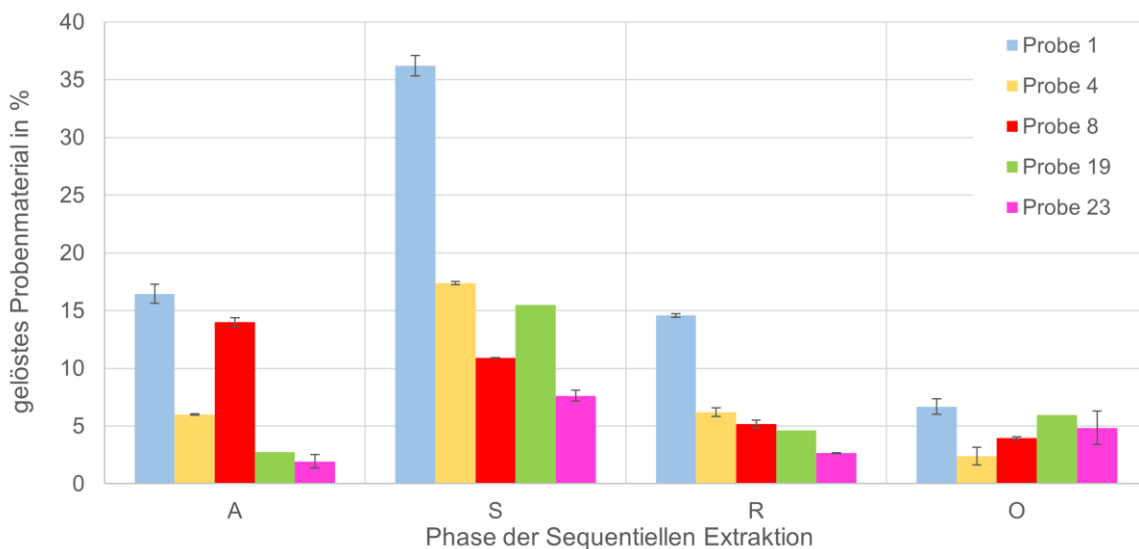


Abb. 8: Prozentual gelöstes Probenmaterial im Verhältnis zur Ausgangsprobenmenge jeder Phase der Sequentiellen Extraktion, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restliche adsorbierte Spezies, R – Reduktion von Mangan- und Eisen-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden

Die gelöste Menge an Probenmaterial ist für die zwei Durchgänge D1 und D2 bei jeder Probe ähnlich groß, teilweise fast identisch, wie z.B. im Schritt S bei Probe 8 mit 10,941 % in D1 und 10,871 % in D2. Dies ist anhand der größtenteils geringen Standardabweichungen zu erkennen. Abgesehen von Probe 8 wird im Schritt S, der Lösung von Karbonaten und restlichen adsorbierten Spezies, in jeder Probe am meisten Material gelöst. Mit rund

74 % ist insgesamt in allen Schritten in Probe 1 die größte Menge und mit rund 17 % in Probe 23 am wenigsten Material in Lösung gegangen.

In Abb. 9 ist für jede Probe, Phase und jeden Durchgang gezeigt, wie viel Material durch das Filtrieren der Suspensionen verloren gegangen ist. Für jede Probe ist insgesamt ein steigender Trend erkennbar, denn in jedem Schritt geht in der Regel mehr Material in Verlust. Die größten Materialeinbuße bei jeder Filtration verzeichnet Probe Nr. 1. Am wenigsten Schwund gibt es in den beiden Durchgängen der Proben 4 und 23, welche nie mehr als 5 % Material während der Filtration verlieren.

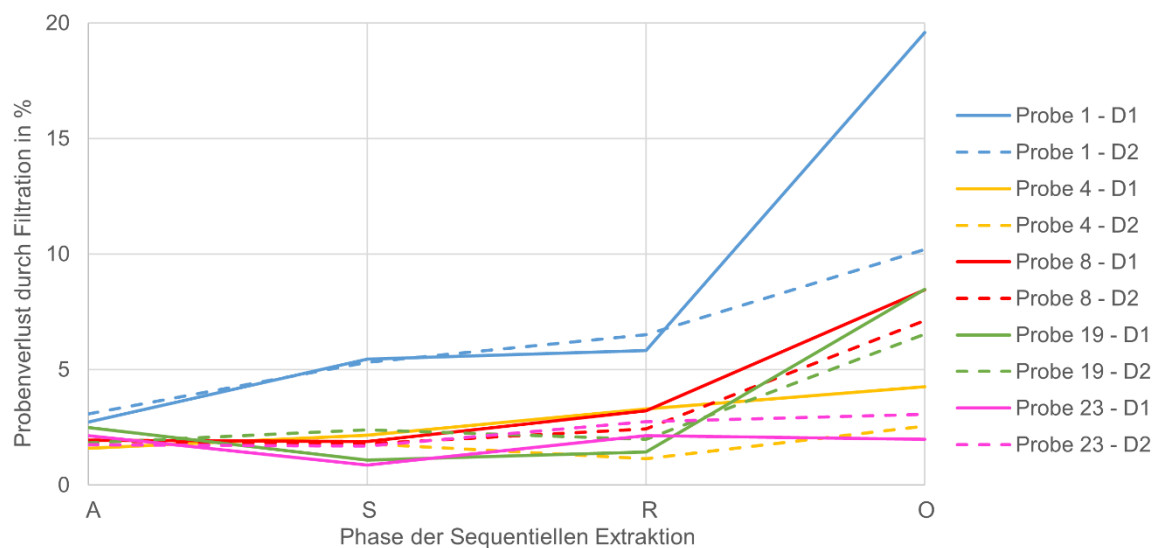


Abb. 9: Verlust von Probenmaterial durch die Filtration, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2

4.2.2 Analyse der Eluate mit ICP-MS

Die Abbildungen (Abb. 10 bis Abb. 14) zeigen die Ergebnisse der Eluate nach den jeweiligen Extraktionsschritten. Die Werte der Analyseergebnisse der Eluate sind in der Tabelle in Anhang D zu finden und durch eine bedingte Formatierung mit Farbskalen für jedes Element in jeder Probe gekennzeichnet, um einfacher zu erkennen, in welchem Schritt welches Element vorrangig in Lösung gegangen ist. Da die Eluate während des Filtrationsprozesses verdünnt wurden, mussten die Ergebnisse auf die ursprüngliche Menge des Lösungsmittels von 50 ml zurückgerechnet werden. Dafür wird das Volumen von jedem verdünnten Eluat mit einem Messzylinder bestimmt. Da aus diesem verdünnten Eluat jeweils 10 ml zur ICP-MS-Analyse entnommen wurden, können die Ergebnisse der ICP-MS-Analysen (siehe Anhang H) auf das ursprüngliche Eluatvolumen von 50 ml zurückgerechnet werden, welches in den folgenden Abbildungen und in der Tabelle im Anhang D dargestellt ist. Die y-Achsen der Diagramme sind logarithmisch dargestellt und haben, mit Ausnahme der Abb. 10 (obere Grenze 10.000), als maximale Grenze den Wert 1000. In dieser Abbildung fällt ebenfalls auf, dass die Werte der Elemente im Schritt O sehr stark voneinander abweichen. In allen

anderen Abbildungen und Schritten sind die Elementgehalte von Li, Cu und Sr ziemlich ähnlich und in den gleichen Größenordnungen anzutreffen. Bei Probe 19 ist ab Schritt S im zweiten Durchgang der Verlust von Material bei der Filtration zu bedenken.

Die Lithiumgehalte sind in den verschiedenen Extraktionsschritten und unterschiedlichen Proben in ihrer Verteilung der höchsten bzw. niedrigsten Werte sehr durchmischt, erreichen nicht mehr als rund 9 µg/L und schwanken größtenteils zwischen 2,3 und 4,6 µg/L. In Probe 1 (Abb. 10) wird am meisten Lithium im dritten Extraktionsschritt R mobilisiert, jedoch ähnlich viel in Schritt A sowie S und am wenigsten in Schritt O. In Probe 4 (Abb. 11) ist in allen Schritten mit Werten zwischen 2,4 und 3,4 µg/L nahezu gleich viel Lithium enthalten, wobei im vierten Schritt O am meisten Lithium enthalten ist. Die Ergebnisse von Probe 8 (Abb. 12) und Probe 19 (Abb. 13) sind ähnlich zu Probe 4, wobei hier im Schritt S am meisten und in den Extraktionsschritten R sowie O am wenigsten Lithium gelöst wird. In Probe 23 (Abb. 14) geht in Schritt R die höchste und in Schritt A die geringste Menge an Lithium in Lösung. Insgesamt ist in Probe 1 am meisten Lithium während der Sequentiellen Extraktion mobilisiert wurden.

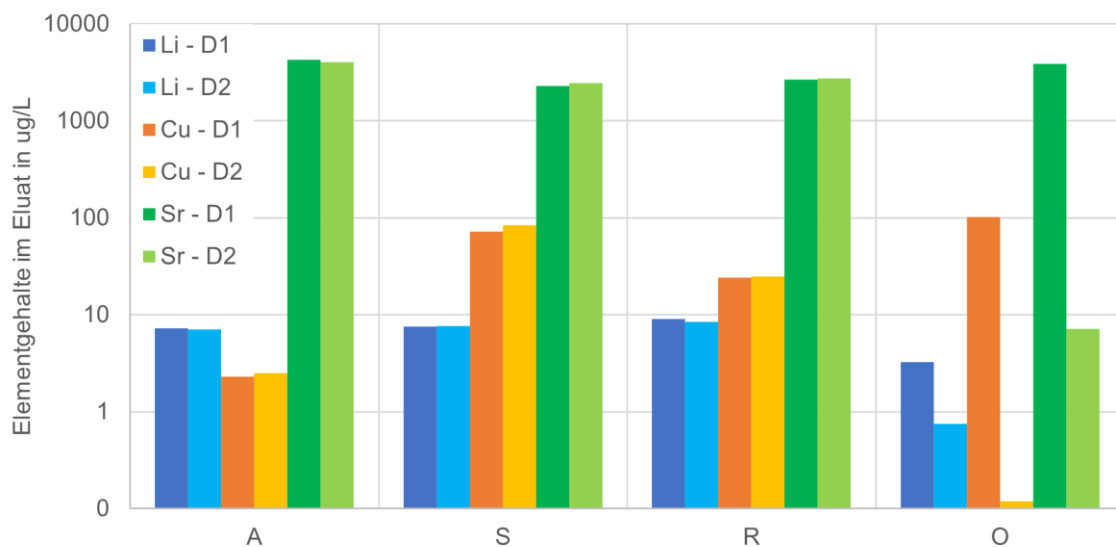


Abb. 10: Elementgehalte von Lithium (Li), Kupfer (Cu) und Strontium (Sr) in den unverdünnten Eluaten der Sequentiellen Extraktion der Probe 1, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies, R – Reduktion von Eisen- und Mangan-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden

Die Ergebnisse des Kupfergehalts zeigen in allen Proben und Durchgängen deutlich, dass nach dem ersten Extraktionsschritt A mit Werten zwischen 1,4 und 5,3 µg/L am wenigsten Kupfer in den Eluaten vorkommt. Im letzten Extraktionsschritt O ist in jeder Probe, bis auf Probe 1, am meisten Kupfer gelöst wurden. Hier sind Elementgehalte von Kupfer in den Eluaten zwischen 74 und bis zu 236 µg/L gemessen wurden. Der höchste Wert für Probe 1 und die zweithöchsten Werte in den Proben 4, 8 und 19 sind im Schritt S sowie in Probe 23

in Schritt R zu finden. Kupfer kommt insgesamt in den Eluaten der Probe 19 am häufigsten vor.

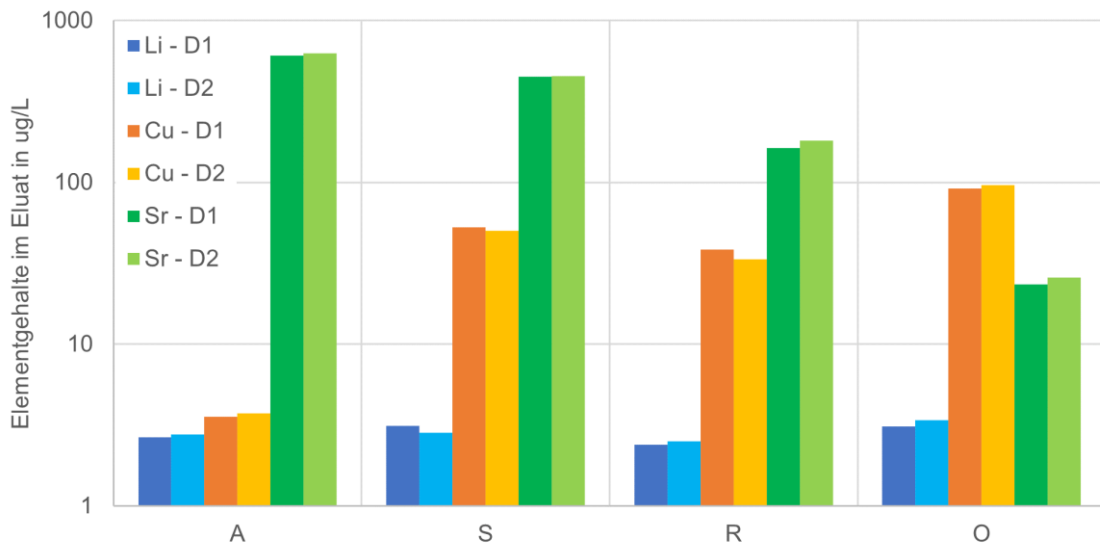


Abb. 11: Elementgehalte von Lithium (Li), Kupfer (Cu) und Strontium (Sr) in den unverdünnten Eluaten der Sequentiellen Extraktion der Probe 4, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies, R – Reduktion von Eisen- und Mangan-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden

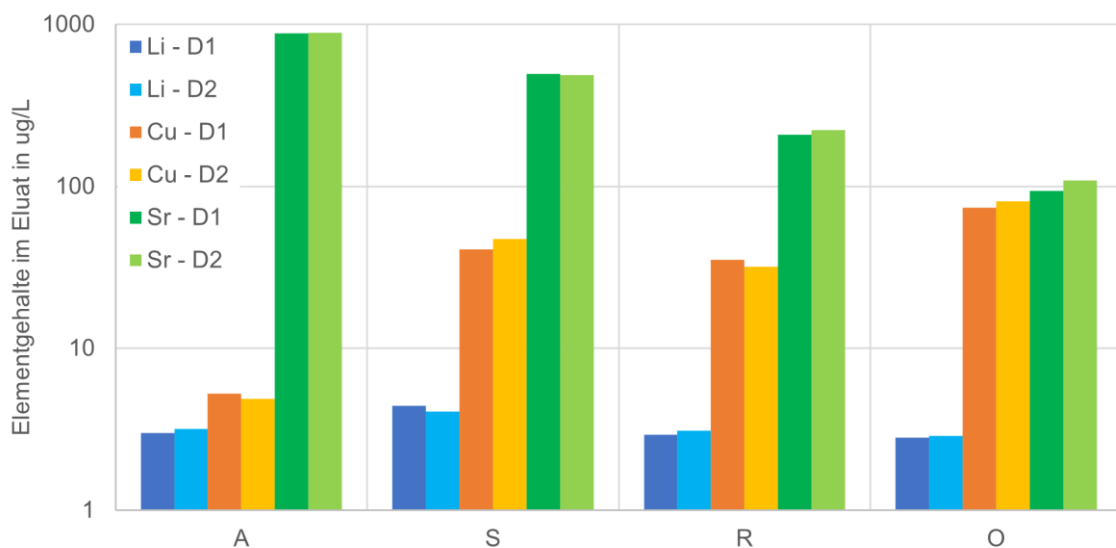


Abb. 12: Elementgehalte von Lithium (Li), Kupfer (Cu) und Strontium (Sr) in den unverdünnten Eluaten der Sequentiellen Extraktion der Probe 8, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies, R – Reduktion von Eisen- und Mangan-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden

Für Probe 1 sind mit über 4000 µg/L die höchsten Strontiumwerte im ersten Schritt A und die zweithöchsten im Schritt R zu finden. In den Proben 4 und 8 nimmt der Strontiumgehalt in den Eluaten mit jedem Extraktionsschritt ab. Somit ist im Schritt A die größte Menge an

Strontium in Lösung gegangen. Bei den Proben 19 und 23 wird am meisten Strontium in Schritt S gelöst und am wenigsten im vierten Schritt O. Insgesamt wird in Probe 1 die größte Menge Strontium gelöst und in Probe 23 mit rund 100 µg/L mit Abstand am wenigsten.

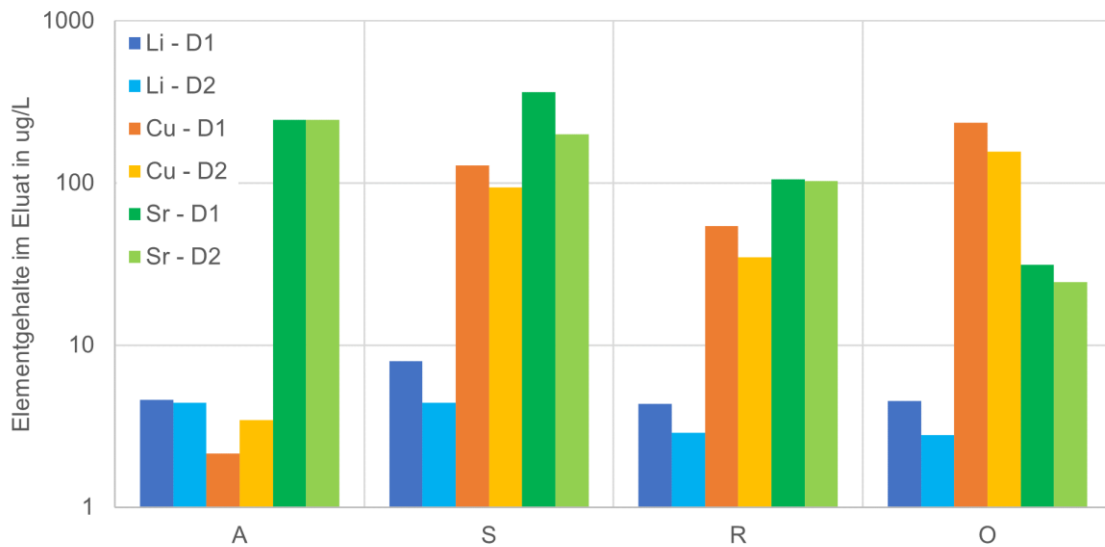


Abb. 13: Elementgehalte von Lithium (Li), Kupfer (Cu) und Strontium (Sr) in den unverdünnten Eluaten der Sequentiellen Extraktion der Probe 19, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies, R – Reduktion von Eisen- und Mangan-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden

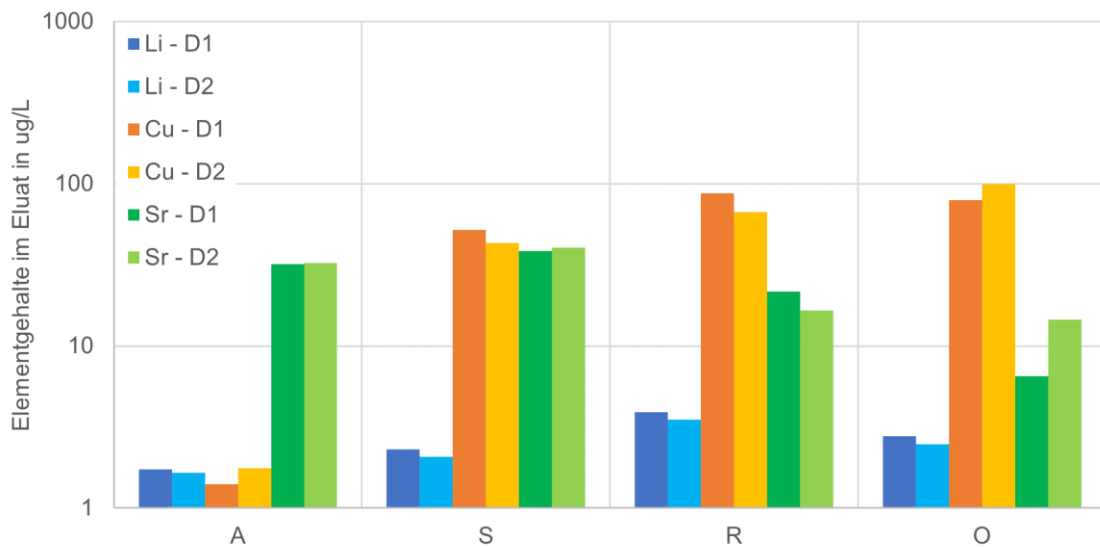


Abb. 14: Elementgehalte von Lithium (Li), Kupfer (Cu) und Strontium (Sr) in den unverdünnten Eluaten der Sequentiellen Extraktion der Probe 23, D1 – Durchgang 1, D2 – Durchgang 2, A – Lösung der Adsorbierten Spezies, S – Lösung der Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies, R – Reduktion von Eisen- und Mangan-(Hydr)Oxiden, O – Oxidation von organischem Material und Sulfiden

4.2.3 Analyse der Residualfraktion

Die Ergebnisse der Restfeststoffanalyse sowie die gesamten Elementgehalte, welche durch die Sequentielle Extraktion ermittelt wurden, bezogen auf die Menge im Gestein, sind im Anhang E zu sehen. Dafür müssen die Ergebnisse der Eluate aus Kapitel 4.2.2 umgerechnet werden. Dies geschieht mit folgender Gleichung (5), mit 3 g für die Menge an Ausgangsmaterial:

$$c_E = c_{VE} \cdot V_{VE} / V_p \quad \text{in} \quad m = c_E / 3g \quad (5)$$

mit c_E – Konzentration im gesamten Eluat, c_{VE} – Konzentration im verdünnten Eluat, V_{VE} – Volumen des verdünnten Eluats, V_p – Volumen für ICP-MS-Analyse (10 ml), m – Masse Element im Gestein

Die Ergebnisse des Restfeststoffs werden ebenso auf die Gehalte im Gestein berechnet. Anhand aller Ergebnisse der Sequentiellen Extraktion ist insgesamt am meisten Lithium in Probe 19 und die geringste Menge in Probe 8 enthalten. Der Restfeststoff beinhaltet im Vergleich zum gesamten Lithium im jeweiligen Gestein einen Großteil der Menge an Lithium, häufig mehr als 90 %. Die höchste Kupfermenge befindet sich in Probe 19 und am wenigsten Kupfer ist in Probe 8. Die größten Sr-Konzentrationen sind in Probe 1 und die niedrigsten in Probe 8 sowie Probe 19 zu finden. In den Restfeststoffen ist anteilig am Gesamtgestein, abgesehen von Probe 19 und 23, relativ wenig Strontium enthalten. Die unbearbeiteten Ergebnisse der ICP-MS Messungen (c_{VE}) für alle gemessenen Elemente sind in Anhang I zu sehen.

4.3 Röntgendiffraktometrie

Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie sind im Anhang F zu finden und zeigen die chemische Zusammensetzung der einzelnen Proben. Für jede Probe sind zwei Diffraktogramme erstellt, zum einen die Probe vor der Sequentiellen Extraktion und zum anderen die Restfeststoffe der beiden Durchgänge D1 und D2 nach der Sequentiellen Extraktion.

In Abb. 15 sind exemplarisch die Diffraktogramme der Probe 1 vor sowie nach der Sequentiellen Extraktion dargestellt. Im Ausgangsmaterial der Probe sind neben Dolomit, Calcit und Anhydrit zusätzlich noch Quarz und die kieselsäurehaltige Varietät des Muskovits Phengit enthalten. Nach der Sequentiellen Extraktion enthalten die Proben der beiden Durchgänge die gleichen Minerale, allerdings mit niedrigeren bzw. gar nicht mehr vorhandenen Peaks an Calcit und Anhydrit sowie Muskovit anstelle von Phengit. Einige Peaks, bspw. von Quarz und Dolomit, sind in dem Diffraktogramm nach der Sequentiellen Extraktion größer. Zusätzlich ist noch Albit zu finden.

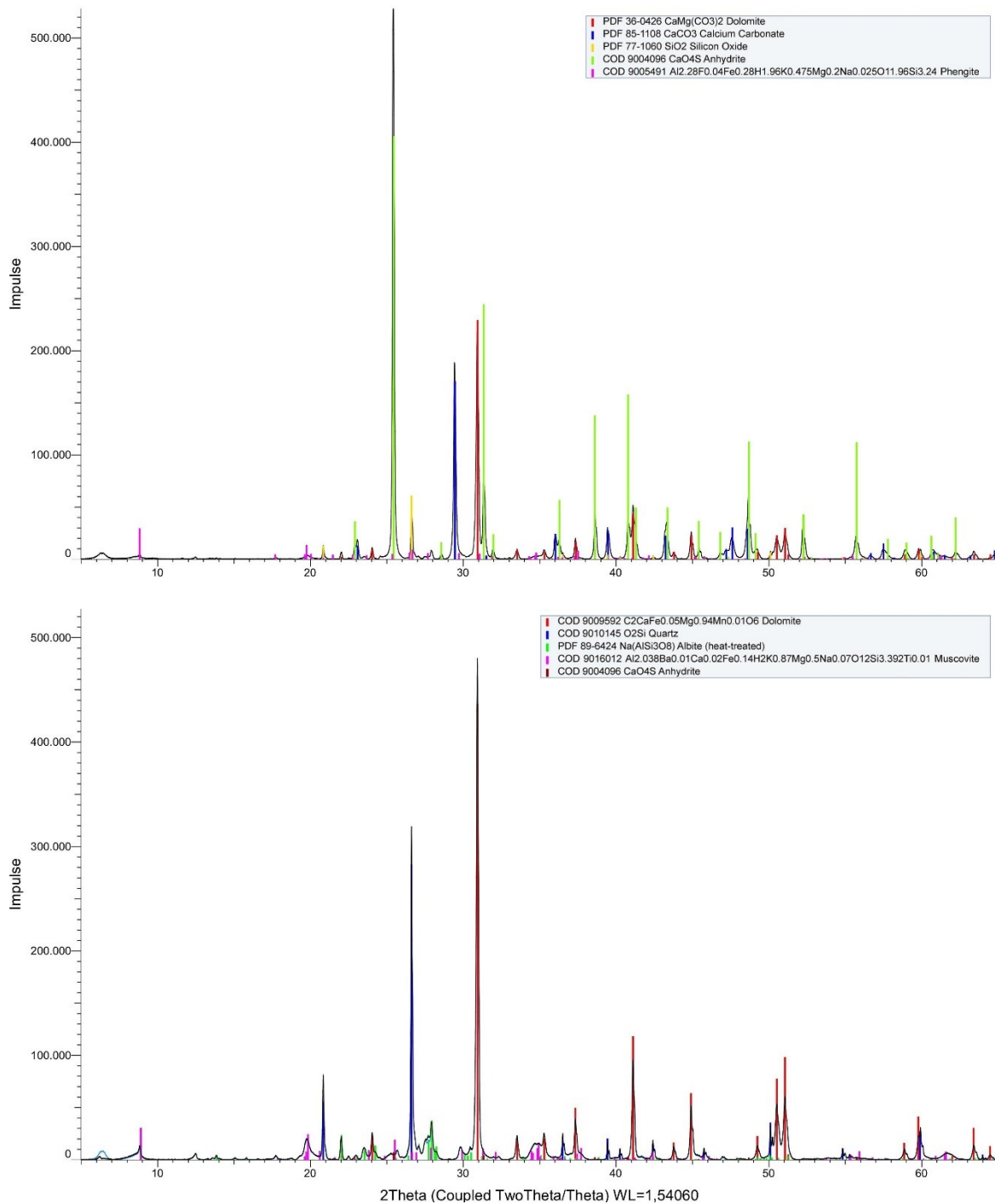


Abb. 15: Diffraktogramme der Probe vor (oben) und nach der Sequentiellen Extraktion (unten)

Ein Ausschnitt aus dem Diffraktogramm der Probe 1 mit der Ausgangsprobe (schwarze Linie) und den beiden Restfeststoffen (rote und blaue Linie) nach der Sequentiellen Extraktion ist in Abb. 16 dargestellt. Auf der x-Achse ist der Winkel 2θ und auf der y-Achse die Impulse (Counts) aufgetragen. In der Originalprobe sind in diesem Ausschnitt die Minerale Calcit, Dolomit und Anhydrit identifizierbar. Für die Proben nach der Sequentiellen Extraktion ist deutlich erkennbar, dass es keine oder nur sehr niedrige Peaks an den Stellen gibt, wo in der Originalprobe Calcit und Anhydrit zu finden sind. Dass diese beiden Minerale nicht in den Proben nach der Sequentiellen Extraktion vorhanden, obwohl sie in der

Originalprobe enthalten, sind, spiegelt sich ebenfalls zum Großteil in den anderen Proben wider. Für die beiden Restfeststoffe nach der Sequentiellen Extraktion ist festzustellen, dass diese häufig identisch sind, teilweise in geringem Maße in der Anzahl der Impulse voneinander abweichen. Peaks sind dabei immer an den gleichen 2θ -Winkeln zu finden.

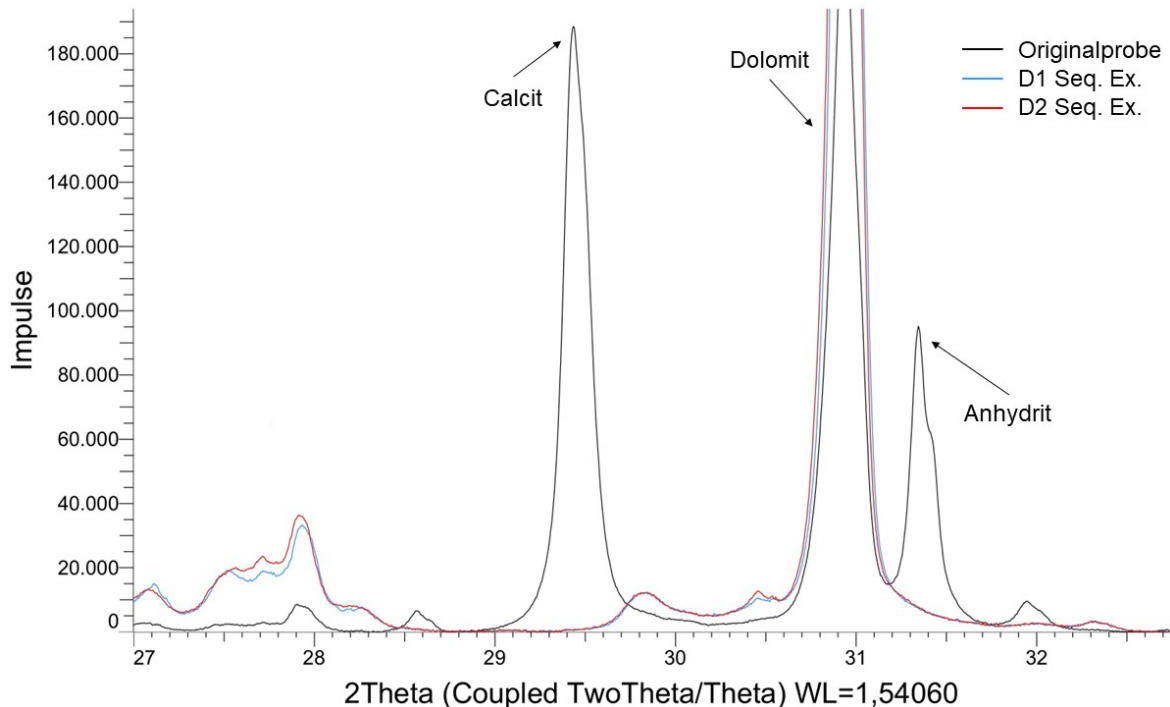


Abb. 16: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm der Probe 1 mit der Originalprobe sowie die Probe der beiden Durchgänge D1 und D2 nach der Sequentiellen Extraktion

Die Probe 4 besteht anhand der XRD-Messungen aus Calcit, Dolomit, Muskovit, Albit und Quarz. Im Diffraktogramm nach der Sequentiellen Extraktion existieren Calcit sowie Dolomit nicht mehr.

In der achten Probe befinden sich die Minerale Anhydrit, Baryt, Muskovit, Albit sowie Quarz. Mit Ausnahme von Anhydrit sind diese Minerale ebenfalls nach der Sequentiellen Extraktion in den Proben zu finden.

Die Originalprobe Nr. 19 beinhaltet Calcit, Muskovit, Albit und Quarz, welche ebenso, ausgenommen Calcit, nach der Sequentiellen Extraktion in der Probe vorkommen.

Das Ausgangsmaterial der Probe 23 enthält die größte Varietät an Mineralen: Calcit, Nephelin, Chkalovit, Mikrolin, Oligoklas, Quarz und Orthoklas. Die gleiche Zusammensetzung, außer Calcit, zeigt sich ebenfalls nach der Sequentiellen Extraktion. Hinzugekommen ist Albit.

4.4 Abschätzung der Gesamtgehalte im Norddeutschen Becken

Die Ergebnisse der Extrapolation der Li-, Sr- und Cu-Gehalte des gesamten NDBs sind in Abb. 17 zu sehen.

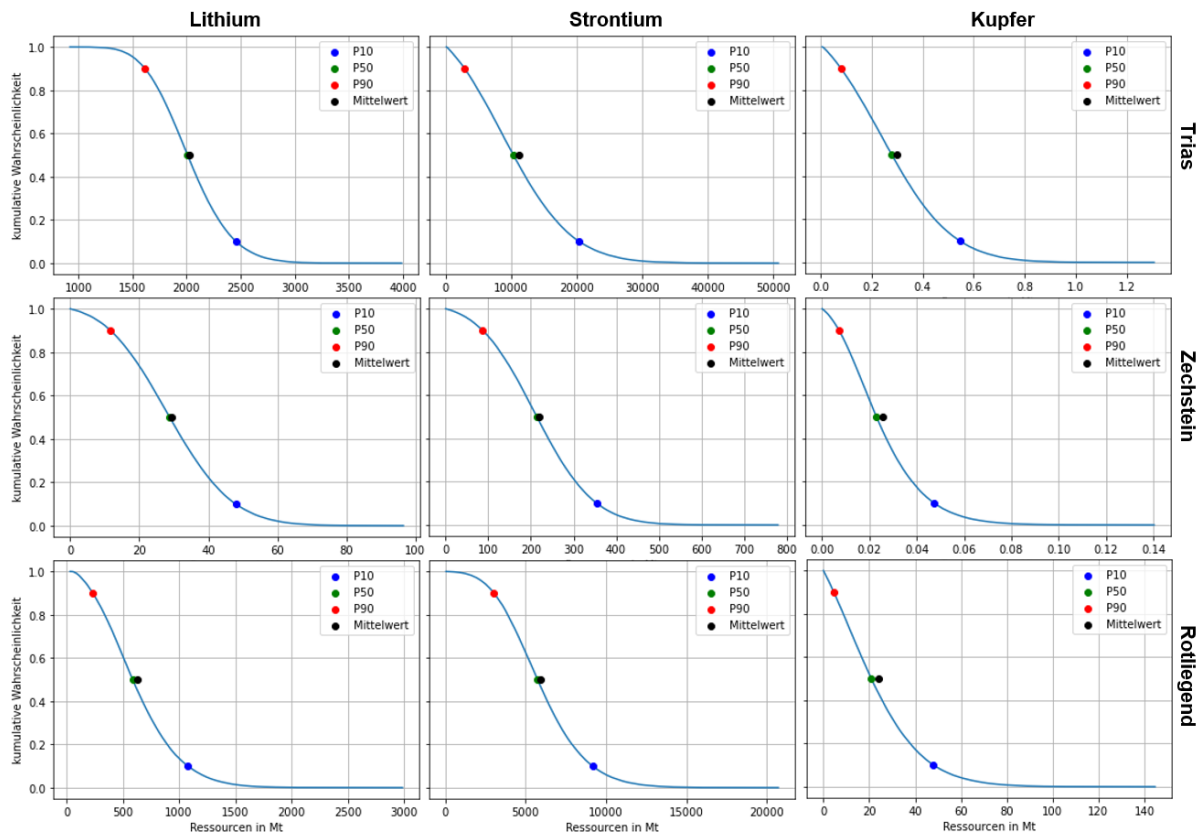


Abb. 17: Ergebnisse der Extrapolation für die verschiedenen Formationen (Trias, Zechstein, Rotliegend) und Elemente (Lithium, Strontium, Kupfer) mit den Perzentilen 10, 50 und 90 (P10, P50, P90)

In allen Diagrammen ist das 50. Perzentil nahezu identisch mit dem Mittelwert der zu erwartenden Vorkommen. Das 50. Perzentil beschreibt mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %, dass dieser Wert überschritten wird. Die höchsten Gesamtgehalte sind bei den Elementen Lithium und Strontium sowie für Kupfer die zweithöchsten Gehalte in den Fluiden der Formation Trias zu erwarten. Im Mittel entspricht dies im NDB für Lithium rund 2030 Mt, für Strontium ca. 11200 Mt und für Kupfer ungefähr 0,3 Mt. Im Zechstein sind für alle Elemente die geringsten Mengen zu erwarten. Im Rotliegenden sind für Kupfer mit rund 24 Mt die höchsten Gehalte vorhergesagt. Für Lithium werden ca. 630 Mt und für Strontium ungefähr 6000 Mt prognostiziert.

5 Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse hinsichtlich verschiedener Aspekte, wie der Gesteinsart, den geologischen Einheiten oder der Mineralphasenbindung, diskutiert und dabei unter anderem ein Vergleich zu bisherigen Fluidmessungen gezogen werden.

5.1 Gesamtelementgehalte in den Proben

Die Ergebnisse der beiden Durchgänge der Sequentiellen Extraktion sind häufig sehr ähnlich, teilweise fast identisch, abgesehen von dem letzten Schritt O in der Probe 1 (Kapitel 4.2.2). Dort fallen starke Unterschiede bei den Ergebnissen der Eluatanalyse zwischen den beiden Durchgängen auf, wie in Abb. 10 zu sehen ist. In der Tabelle in Anhang D sind die Mittelwerte der beiden Durchgänge gebildet wurden, da nicht genau festgestellt werden konnte, welcher der beiden Werte richtig sind. Die starke Variation ist vermutlich auf einen Messfehler zurückzuführen.

In Tabelle 4 werden die Ergebnisse der gesamten Elementgehalte in den Proben nach der Sequentiellen Extraktion sowie dem Gesamtaufschluss zusammengefasst gezeigt. Die Werte für Probe 19 Durchgang D2 sind aufgrund des Materialverlusts während der Sequentiellen Extraktion ausgegaut.

Tabelle 4: Vergleich der Elementgehalte nach der Sequentiellen Extraktion (Gesamt - D1 und Gesamt - D2) und dem Gesamtaufschluss

	Probe 1	Probe 4	Probe 8	Probe 19	Probe 23
Lithium in mg/kg Gestein (ppm)					
Gesamt - D1	22,080	41,092	0,275	53,986	33,324
Gesamt - D2	24,088	44,563	0,278	39,201	33,907
Gesamtaufschluss	38,0	50,0	74,0	70,0	43,0
Kupfer in mg/kg Gestein (ppm)					
Gesamt - D1	7,957	19,391	2,650	27,091	15,697
Gesamt - D2	7,203	20,341	2,847	53,843	15,887
Gesamtaufschluss	5,8	14,0	19,8	79,0	26,0
Strontium in mg/kg Gestein (ppm)					
Gesamt - D1	204,698	72,782	30,553	57,878	101,805
Gesamt - D2	203,469	75,174	31,952	44,002	103,876
Gesamtaufschluss	2334,0	339,0	726,0	217,0	156,0

Die Gesamtelementgehalte in den Proben sind bei beiden Methoden für Lithium und Kupfer in den gleichen Größenbereichen anzutreffen. Für Strontium zeigen sich bei der Sequentiellen Extraktion deutlich kleinere Werte als beim Gesamtaufschluss. Da die Eluate der Sequentiellen Extraktion verdünnt wurden, kann sich dies auf die Nachweisgrenzen der Elemente in den Lösungen auswirken, wodurch die größtenteils kleineren Gesamtelementgehalte bei der Sequentiellen Extraktion zu erklären sind. Auffällig ist zudem, dass die Werte

der Probe 8 bei der Sequentiellen Extraktion im Verhältnis zum Gesamtaufschluss sehr klein sind. Da diese Probe bereits im Gesamtaufschluss schwer löslich war, ist darauf zu schließen, dass dies in der Sequentiellen Extraktion ebenso der Fall ist und nur eine geringe Menge der Elemente in Lösung gegangen ist bzw. dass durch die Verdünnung die Elemente in den Proben nicht mehr so gut nachgewiesen werden können. Wird die Probe 8 nicht mit betrachtet, ist zu bemerken, dass die Reihenfolge der Proben bzgl. ihrer gesamten Elementgehalte bei beiden Methoden gleich ist. Das heißt, dass bspw. für Lithium in Probe 19 die höchste Menge und in Probe 1 die geringste Menge Lithium enthalten ist.

5.2 Massenbilanzierung

Die Massenbilanzierung dient dazu, herauszufinden, in welchem Extraktionsschritt wie viel Material gelöst wurde und welche Menge in Zwischenschritten, wie bspw. der Filtration, verloren gegangen ist. Hierbei ist erneut zu erwähnen, dass der zweite Durchgang von Probe 19 ab dem zweiten Extraktionsschritt nicht mehr betrachtet wurde, da während der Filtration Material verloren gegangen ist und damit nur der erste Durchgang betrachtet werden kann.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass in Probe 1 die größte Menge an Material gelöst wurde (siehe Abb. 8). Dies ist anhand des hohen Calciumkarbonatgehalts in der Probe zu erwarten gewesen. Allein im Säureschritt lösen sich mehr als ein Drittel der gesamten Probe, wie in Abb. 8 gezeigt, was nur in diesem Schritt mehr ist, als sich bspw. in Probe 23 insgesamt gelöst hat. Die anderen Proben enthalten wesentlich mehr Quarz bzw. andere schwer lösliche Minerale, wie bspw. Sulfate (Anhang F).

Mit jedem Extraktionsschritt wird das pulverisierte Probenmaterial noch feiner. Damit erhöht sich gleichzeitig in jedem Schritt der Materialverlust (Abb. 9). Mögliche Gründe dafür können sein: Je feinkörniger das Material wird, desto mehr bleibt in den Poren des Papierfilters bei der Filtration hängen, kann nach dem Trocknen des Filters nicht mehr abgekratzt und weiterverwendet werden. Im Schritt O ist damit der Materialverlust generell für jede Probe am größten, besonders in Probe 1, wo ebenso am meisten Material gelöst wurde. Weitere potentielle Gründe für den Verlust von Probenmaterial können sein, dass winzige, sehr feinkörnige Mengen von Probenresten in der Eluatlösung verbleiben, da manche Körner einen geringeren Durchmesser haben als das Filterpapier. Mit einer noch kleineren Filtergröße hätte der Filtrationsprozess jedoch den zeitlichen Rahmen zu sehr ausgereizt. Zudem kann das Probenmaterial durch die wirkenden Advektionskräfte an den verwendeten Gefäßen, bspw. an dem Glasequipment, dem Plastikfilter oder den PP-Flaschen während der Extraktion, hängen bleiben und nicht komplett entfernt werden. Zudem konnten nicht alle getrockneten Reste der Probe an der Petrischale rückstandslos abgekratzt werden.

5.3 Vorkommen der Kritischen Rohstoffe in den geologischen Einheiten und Vergleich der untersuchten Gesteinsarten

Im Gesamtaufschluss hat sich gezeigt, dass im Muschelkalk, wie erwartet, viel Strontium vorkommt, denn Strontium ist häufig an kalkhaltige Minerale bzw. Gesteine gebunden (Chowdhury & Blust, 2011). Im Buntsandstein sind die Lithiumwerte relativ konstant, wohingegen die Gehalte an Kupfer und Strontium im Verlauf mehr variieren und phasenweise sinken bzw. steigen (Abb. 7). Da der Zechstein von vielen Salzen geprägt ist (Mertineit & Schramm, 2019), sind hier nur geringe Gehalte von Lithium und Kupfer anzutreffen. Strontium kommt teilweise in großen Mengen vor und ist möglicherweise an die vorkommenden Anhydrite als Sulfat gebunden. Im Rotliegenden sind die Lithiumwerte im Allgemeinen relativ hoch, was bisherige Fluidmessungen (Anhang B) ebenso bestätigen. Die Messwerte dieser Arbeit zeigen, dass die Gehalte an Kupfer im Rotliegenden sind im Durchschnitt etwas höher als in den restlichen Formationen (Abb. 7). Da Kupfer in dieser Formation, vor allem in den Vulkaniten, möglicherweise in Gängen, z.B. als Vererzung, vorkommen kann, wurden alle Proben des vulkanischen Gesteins mittels einer mobilen Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht. Hierbei sollte herausgefunden werden, ob im Bereich der Bohrung eine erhöhte Kupferkonzentration und somit ein potentieller kupferhaltiger Gang vorliegt. In den Ergebnissen der RFA-Messungen sind keine erhöhten Kupferkonzentrationen aufgefallen, weshalb diese Methode in der Arbeit nicht weiter erwähnt wird. Im Gesamtaufschluss fällt für Kupfer besonders die Probe Nr. 18 auf, in der Kupfergehalte über 200 ppm gemessen wurden. Diese Probe ist der Kupferschiefer, welcher als Senke für den Kupfer fungiert (Borg et al., 2014).

Die Ablagerungen des Rotliegenden (hier Proben Nr. 19 bis 22) sind aufgearbeitete Vulkanite (Hancock, 1978) und sollten somit theoretisch ähnliche Ergebnisse zu Probe Nr. 23 (Vulkanit) aufzeigen. Diese Annahme bestätigt sich im Gesamtaufschluss, da die Proben 20 bis 23 nahezu gleiche Werte in den Elementkonzentrationen zeigen. Die Probe Nr. 19 hat höhere Lithium und Kupfergehalte. Schwankungen in dergleichen Größenordnung innerhalb einer Formation wird ebenfalls in Regenspurg et al. (2016) gezeigt. Die Werte für bspw. Kupfer schwanken im Rotliegenden am Standort Groß Schönebeck zwischen 20 und 221 ppm. Ähnliche Schwankungen sind für Lithium und Strontium dargestellt.

Tonigere Proben haben insgesamt durch ihre kleinere Korngröße eine größere Oberfläche als die anderen Gesteine (Hammer & Iffland, 2003), wodurch es potentiell zu einer erhöhten Lösung bzw. Elementmobilisierung im Vergleich zu bspw. Sandsteinen oder Vulkaniten kommen kann. In der Massenbilanzierung wird dies bekräftigt, denn die tonreichste Probe der Sequentiellen Extraktion ist Nr. 1 und in dieser hat sich mit Abstand am meisten Material gelöst. Die Proben 4, 8 sowie 19 enthalten teilweise tonige Komponenten und insgesamt

wird in den Proben eine ähnliche Menge an Material gelöst. Probe 23 enthält nur sehr geringe Mengen bis gar keinen Ton und dort wurde am wenigsten Material gelöst. Natürlich ist dabei ebenso die mineralische Zusammensetzung von Bedeutung.

Anhand der Röntgenpulverdiffraktometrie-Messungen sind Veränderungen in der Mineralzusammensetzung vor und nach der Sequentiellen Extraktion sichtbar geworden (Kapitel 4.3). Es sind keine Aussagen über die qualitativen Mengenveränderungen der Minerale möglich, jedoch fällt auf, dass Calcit und Anhydrit nach der Sequentiellen Extraktion in allen Proben kaum (weniger Peaks) bis gar nicht mehr vorhanden sind (Anhang F). Ansonsten sind immer die gleichen Minerale vor (Kapitel 4.3) und nach der Extraktion zu finden. Es gibt in den Diffraktogrammen ebenso kaum Unterschiede im Verlauf der Linien des Röntgenspektrums zwischen den beiden Durchgängen, was dafürspricht, dass beide Durchgänge gleich abgelaufen sind. In Probe 23 ist nach der Extraktion neben u.a. Oligoklas noch Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) vorhanden und vor der Extraktion lediglich das Mineral Oligoklas. Das kann daran liegen, dass Oligoklas zur Mischreihe der Plagioklase von Albit und Anorthit gehört und zu 70-90 % aus Albit besteht (Markl, 2015). Somit ist es denkbar, dass der Oligoklas einen sehr hohen Anteil an Albit enthält und es bei der XRD-Messung zu Ungenauigkeiten kam und Albit vor der Extraktion nicht bzw. nach der Extraktion statt Oligoklas Albit erkannt wurde.

5.4 Mineralphasenbindung der Kritischen Rohstoffe

Im ersten Schritt werden durch die Magnesiumchlorid-Lösung schwach sorbierte Kationen von der Oberfläche der Partikel verdrängt und es können sich Glimmer, laut XRD in diesem Fall vor allem Muskovit, lösen. Strontium kommt häufig an Glimmern sowie an Tonen vor und kann in diesem Schritt in Lösung gehen. Dies wird durch die Eluatanalysen bestätigt, denn Strontium löst sich größtenteils in den ersten beiden Schritten und ist stark an die adsorbierte Spezies gebunden. Des Weiteren kommt Strontium häufig als Sulfat bspw. im Anhydrit vor und wird mit Calcium in den Sulfaten sowie Karbonaten substituiert (Chowdhury & Blust, 2011). Die teilweise vorkommende Varietät des Muskovits, der Phengit, enthält Magnesium, welches auf ein Vorkommen von Lithium hinweisen kann (Abb. 15). Zudem kommt Lithium ebenfalls häufig in Tonen vor, wodurch es ebenso im ersten Schritt gelöst werden müsste. Außerdem hängt Lithium häufig an Oxiden bzw. Metallen, wodurch es im dritten Schritt durch Reduktion in Lösung gehen könnte. Dies kann für die Probe 1 und 23 bestätigt werden (Kapitel 4.2.2). Insgesamt ist für Lithium kein klarer Trend erkennbar und unterscheidet sich je nach Gesteinsart in den unterschiedlichen Extraktionsschritten stark. Von Kupfer geht in allen Proben im ersten Schritt fast nichts in Lösung. Hier ist eher ein Trend im Oxidationsschritt erkennbar, was aussagt, dass Kupfer höchstwahrscheinlich in großen Teilen in Sulfidform vorkommt. Im zweiten Schritt wird z.B. in Probe 1

aus dem Muschelkalk mit der verwendeten Säure ebenfalls verhältnismäßig viel Kupfer gelöst.

Im Allgemeinen wird im Säureschritt viel Calcium durch die Auflösung von den Karbonaten frei und andere Minerale, wie Eisenoxide oder Tone, desorbiert. In den Proben nach der Sequentiellen Extraktion sind nur noch geringe Mengen Calcit vorhanden, was sich anhand der geringeren Anzahl an Peaks zeigt (siehe XRD-Ergebnisse in Anhang F). Auffällig war zudem, dass nach dem Oxidationsschritt die Lösungen kaum bis gar nicht verfärbt waren, was zeigt, dass sich lediglich wenig organisches Material gelöst hat bzw. fast gar nicht vorhanden war. Dies wird ebenso durch die Massenbilanzierung bestätigt, denn im Schritt O wird nur zwischen 2,5 und 7 % Material gelöst.

Die Restfeststoffanalyse (Kapitel 4.2.3) zeigt mit Ausnahme von Probe 1 für Strontium, dass bei allen Elementen lediglich geringe Anteile des Gesamtelementgehaltes während der Sequentiellen Extraktion in Lösung gegangen sind, denn die Gehalte in den Residualfraktionen sind verhältnismäßig zu den Gehalten in den Eluatn hoch. Am mobilsten ist Strontium im Muschelkalk, denn dort sind im Restfeststoff nur noch weniger als 10 % des Gesamtgehaltes in dieser Probe enthalten. Somit zeigt die Analyse, dass von den untersuchten Elementen in den kurzen Reaktionszeiten von 2 bis 16 h nur geringe Menge in Lösung gegangen sind. Unter natürlichen Bedingungen mit den hydrothermalen Fluiden haben die Elemente mehrere Tausende Jahre Zeit um sich aus den Gesteinen zu lösen. Zudem herrschen dort andere Temperatur- und Druckbedingungen, welche ebenfalls Auswirkungen auf das Lösungsverhalten haben könnten.

5.5 Vergleich mit bisherigen Fluidanalysen

Die bisherigen Fluidanalysen für den Standort Groß Schönebeck sind in der Tabelle in Anhang B sowie in Abb. 3 zu sehen und stammen überwiegend aus dem Rotliegenden, zudem je ein Wert aus dem Muschelkalk sowie Buntsandstein und zwei Werte aus dem Zechstein. Generell sind die Lithiumwerte im Fluid zwischen 149 und 237 mg/L anzutreffen und damit überwiegend hoch. Anhand der Analysen dieser Arbeit sind die Werte in den Gesteinen des Muschelkalks und Buntsandsteins ebenfalls hoch, im Zechstein eher niedrig und im Rotliegenden im mittleren Bereich anzutreffen (Abb. 7). Die Strontiumgehalte im Fluid variieren zwischen 1360 und 2500 mg/L. Im Gestein sind die Werte ähnlich zum Fluid im Muschelkalk am höchsten und im Rotliegenden eher im niedrigen Bereich anzutreffen. Im Fluid sinken die Strontiumgehalte im Mittel aber ebenfalls zum Rotliegenden hin. Die Kupfergehalte des Fluids sind mit Werten zwischen 0,052 und 18,4 mg/L im Vergleich zu den anderen Elementen eher niedrig, obwohl der Gesamtaufschluss sowie die Sequentielle Extraktion Werte im gleichen Größenbereich wie für Lithium ergeben haben. Dies zeigt, dass Kupfer

möglicherweise nicht so mobil ist und sich nur schwer aus den Gesteinen löst (Kapitel 5.1). Insgesamt ist partiell ein Trend erkennbar, aber scheinbar sind unterschiedliche Auslaugungsverhältnisse für die verschiedenen Elemente anzutreffen. Für eindeutigere Aussagen muss eine größere Anzahl an Gesteins- und Fluidproben im gesamten NDB analysiert werden.

5.6 Abschätzung der Gehalte für das gesamte Becken

Zunächst ist festzuhalten, dass die Trias im Modell aufgrund des Modellaufbaus nicht weiter in Keuper, Muschelkalk und Buntsandstein unterteilt werden kann, da dies in einer Schicht zusammengefasst ist. Die Werte der Extrapolation sind insgesamt als relativ hoch einzuschätzen (Abb. 17). Erklärungen dafür können sein, dass aus Gründen der geringeren Komplexität des Modells für die Porosität der Formationen über das gesamte Volumen des NDBs nur Mittelwerte angenommen wurden. Die Porosität ist regional und innerhalb der unterschiedlichen Schichten in den Formationen sehr unterschiedlich. In den Formationen gibt es zudem Grundwassernichtleiter, in denen die Porositäten sehr gering sind. Hierfür müsste eine detaillierte Datenrecherche durchgeführt werden, was der Umfang dieser Arbeit nicht zuließ. Neben der Porosität sind lediglich das Volumen der Formationen sowie die Mittelwerte der Konzentrationen jeder Formation betrachtet wurden. Für die Konzentration gelten in der Realität ebenso regionale, teils starke Unterschiede. Um diese Datenknappheit zu verbessern, müssen mehr Fluidanalysen u.a. mit Fokus auf die kritischen Rohstoffe durchgeführt werden. Im Modell wird angenommen, dass es 100.000 Datenpunkte gibt und daraus die verwendeten Parameter berechnet wurden. In Wirklichkeit gibt es maximal 20 Fluidwerte pro Element.

Des Weiteren könnten noch mehr Parameter, wie die Permeabilität oder der Recovery-Faktor des Reservoirs, in die Berechnung einbezogen werden. Außerdem kann nicht die gesamte vorhergesagte Menge des Fluids aus dem Untergrund extrahiert werden, da verschiedene wirkende Kräfte im Grundwasser, bspw. Adhäsion, wirken. Weiterhin ist es nicht überall möglich, geothermische Anlagen zu errichten, denn dafür sind verschiedene Faktoren entscheidend, wie z.B. der Platzbedarf oder die Reservoirtemperaturen.

In Abb. 18 ist eine Karte aus einer Modellberechnung von Alms et al. (2024) zu sehen. In dieser Modellierung werden die Parameter Fläche und Tiefe der Formation, die Porosität, die Lithiumkonzentrationen, die Permeabilität sowie der Swirr- und Recovery-Faktor zur Berechnung der Lithiumgehalte verwendet. Zudem wurde nicht die ganze Rotliegend-Formation betrachtet, sondern lediglich die vielversprechendsten Bereiche mit den meisten Probenahmepunkten, in diesem Fall die sogenannten „Sandflats“. Dementsprechend sind die vorhergesagten Gehalte an Lithium mit Werten zwischen 0,08 Mt (90. Perzentil) und

5,75 Mt (10. Perzentil) wesentlich geringer. Jedoch gibt es in dieser Extrapolation ebenfalls nur relativ wenig Werte für die Lithiumkonzentration und Unsicherheiten zur Verteilung der anderen Parameter.

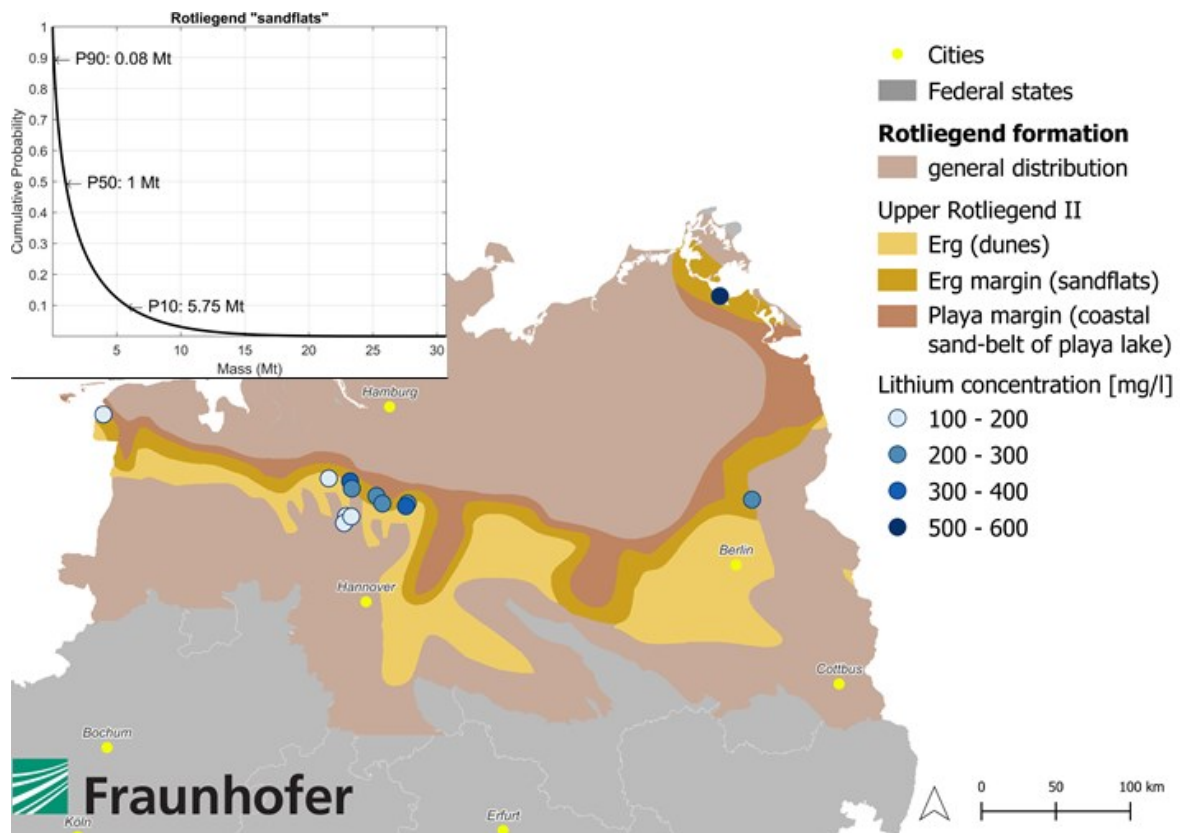


Abb. 18: Berechnung der Lithiumgehalte in den „Sandflats“ des Rotliegendes, nach Alms et al. (2024)

Tabelle 5 zeigt einen Vergleich der Werte aus den Berechnungen nach Alms et al. (2024) sowie dieser Arbeit mit Angabe des 90., 50. sowie 10. Perzentils. Die Werte zeigen in allen Formationen und für jedes Perzentil sehr starke Unterschiede, wie bereits für das Rotliegende beschrieben. Alms et al. (2024) betrachtet nicht die gesamte Formation wie in dieser Arbeit, sondern lediglich Teilbereiche und hat Werte aus unterschiedlichen Literaturquellen verwendet.

Tabelle 5: Vergleich der Werte von Alms et al. (2024) und der Extrapolation dieser Arbeit mit Angabe

Formation	(Alms et al.) (2024)		Formation	Diese Arbeit	
Buntsandstein	P90*	0,1 Mt	Trias	P90	1600 Mt
	P50**	1,14 Mt		P50	2050 Mt
	P10***	5,93 Mt		P10	2450 Mt
Stassfurt (Ca2)	P90	0,17 Mt	Zechstein	P90	13 Mt
	P50	0,69 Mt		P50	30 Mt
	P10	2,1 Mt		P10	47 Mt
Rotliegend „sandflats“	P90	0,08 Mt	Rotliegend	P90	250 Mt
	P50	1 Mt		P50	600 Mt
	P10	5,75 Mt		P10	1050 Mt

* P90 = 90. Perzentil

** P50 = 50. Perzentil

*** P10 = 10. Perzentil

6 Fazit und Ausblick

Im abschließenden Kapitel wird darauf eingegangen, welche Ergebnisse die Arbeit geliefert hat und ob die im Anfang benannten Ziele erreicht werden konnten. Es ist festzuhalten, dass mit Hilfe des Gesamtaufschlusses und der Sequentiellen Extraktion Aussagen getroffen werden konnten, welche Menge an Lithium, Strontium und Kupfer in den verschiedenen Gesteinen des Muschelkalks, Buntsandsteins, Zechsteins und Rotliegenden vorkommen (Anhang E).

Die Bindungsform der betrachteten kritischen Rohstoffe kann nicht immer eindeutig bestimmt werden. Strontium ist in allen Proben relativ eindeutig an die adsorbierten Spezies und an karbonatisches Material gebunden, da in den ersten beiden Schritten der Sequentiellen Extraktion die größten Anteile an Strontium in Lösung gehen. Für Kupfer ist ein Trend erkennbar, denn meist wird besonders viel Kupfer mit der Lösung der Sulfide mobilisiert, jedoch teilweise ebenfalls im Säure- bzw. Reduktionsschritt. Lithium ist allgemein sehr diffus in den Eluaten verteilt sowie zeigt bei der Sequentiellen Extraktion eine hohe Variabilität in allen Extraktionsschritten und damit der Bindungsformen an verschiedene Minerale. Um bessere Aussagen treffen zu können, welche Minerale sich in welchem Extraktionsschritt lösen, hätte nach jedem Extraktionsschritt eine XRD-Analyse gemacht werden können. Die Minerale werden nicht eindeutig in einem oder zwei Schritten der Sequentiellen Extraktion mobilisiert.

Insgesamt sind Lithium, Strontium und Kupfer stark an die Minerale in den Gesteinen gebunden und lösen sich nicht vollständig, teilweise sogar fast gar nicht, aus den Gesteinen, was anhand der hohen Gehalte vor allem für Lithium und Kupfer in den Residualfraktionen deutlich wird. Strontium geht am besten in Lösung, vor allem in der Muschelkalkprobe. Im Vergleich zu den Fluiden ist teilweise eine Korrelation im Rotliegenden erkennbar.

Um zukünftig mehr Aussagen darüber treffen zu können, wie und in welcher Menge sich die Elemente aus dem Gestein lösen, sind Auslaugungsexperimente über mehrere Wochen Dauer mit Salzsäure ($\text{pH} = 4$) geplant. Da die Löslichkeit der Elemente aus den Gesteinen teilweise gering zu sein scheint, ist hier ebenfalls eine geringe Mobilisierung der kritischen Rohstoffe zu erwarten.

Die Extrapolation ist lediglich als erste grobe Abschätzung zu betrachten. Um dort qualitativ hochwertigere Aussagen zu treffen, müssen mehr (Fluid-) Daten im gesamten NDB erhoben und weitere Parameter wie bspw. die Permeabilität oder der Recovery-Faktor in das Modell einbezogen werden. Ebenso sollte ein besser aufgelöstes Modell verwendet werden, um die Grenzen und Volumina der Formationen besser zu bestimmen sowie ein Modell mit einer kleinschrittigeren Einteilung der Formationen, damit z.B. die Trias differenzierter

betrachtet werden kann. Dann können die Parameter ebenfalls detaillierter und genauer zugeordnet werden. Zusätzlich können dann noch Karten und 3D-Modelle mit der Verteilung der Konzentrationen erstellt werden.

Zusammenfassend sind die Ergebnisse als erster Ansatz zu betrachten, jedoch ist weiterhin viel Forschung notwendig, da bisher an zu wenig (Geothermie-) Bohrungen eine zu geringe Anzahl an Probenahmen und -analysen durchgeführt wurden. Es müssen mehr Daten erhoben werden, um die Ergebnisse dieser Arbeit auszuweiten.

7 Literaturverzeichnis

- Alms, K., Groeneweg, A. & Heinelt, M. *Lithium prospectivity and capacity assessment in the North German Basin*, EGU General Assembly 2024, Vienna, Austria, 14–19 Apr 2024, EGU24-16282. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu24-16282>
- Anikiev, D., Lechel, A., Gomez Dacal, M. L., Bott, J., Cacace, M. & Scheck-Wenderoth, M. (2019). A three-dimensional lithospheric-scale thermal model of Germany. *Advances in Geosciences*, 49, 225–234. <https://doi.org/10.5194/adgeo-49-225-2019>
- Bauer, M. J. (Hrsg.). (2014). *Handbuch Tiefe Geothermie: Prospektion, Exploration, Realisierung, Nutzung*. Springer Spektrum. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-54511-5>
- Borg, G., Piestrzyński, A., Bachmann, G. H., Püttmann, W., Walther, S. & Fiedler, M. (2014). An Overview of the European Kupferschiefer Deposits. In J. W. Hedenquist, M. Harris, F. Camus & R. H. Sillitoe (Hrsg.), *Special publications of The Society of Economic Geologists: Bd. 16. Geology and genesis of major copper deposits and districts of the world: A tribute to Richard H. Sillitoe*. GeoScienceWorld. <https://doi.org/10.5382/SP.16.18>
- Cabrera, W. E., Schrooten, I., Broe, M. E. de & D'Haese, P. C. (1999). Strontium and bone. *Journal of bone and mineral research : the official journal of the American Society for Bone and Mineral Research*, 14(5), 661–668. <https://doi.org/10.1359/jbmr.1999.14.5.661>
- Chowdhury, M. J. & Blust, R. (2011). Strontium. *Fish Physiology*, 31, S. 351–390.
- CRM-geothermal. (2022, 8. November). *About the project*. <https://crm-geothermal.eu/about-the-project/>
- CRM-geothermal. (2024, 5. Februar). *The Team*. <https://crm-geothermal.eu/the-team/>
- Europäische Kommission (2020). Fourth list of CRMs: Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability. <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/42849>
- Fries, D., Lebouil, S., Maurer, V., Martin, C. & Amari, S. (2022). Lithium extraction through pilot scale tests under real geothermal conditions of the Upper Rhine Graben. In *European geothermal congress 2022*. https://www.researchgate.net/profile/david-fries/publication/365097659_lithium_extraction_through_pilot_scale_tests_under_real_geothermal_conditions_of_the_upper_rhine_graben
- GeoForschungszentrum Potsdam. (2005). *Schnittrissliche Darstellung der Bohrung Gt GrSk 4/05 mit A (2.)*.
- Goldberg, V., Kluge, T. & Nitschke, F. (2022). Herausforderungen und Chancen für die Lithiumgewinnung aus geothermalen Systemen in Deutschland – Teil 1: Literaturvergleich bestehender Extraktionstechnologien. *Grundwasser*, 27(4), 239–259. <https://doi.org/10.1007/s00767-022-00522-5>

- Grohol, M., Veeh, C. & European Commission. Directorate General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. (2023). *Study on the critical raw materials for the EU 2023: final report*. Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585> <https://doi.org/10.2873/725585>
- Hammer, J. & Iffland, J. (2003). Laborative Ermittlung der hydraulischen Barriereigenschaften. In J. Hammer (Hrsg.), *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten* (S. 131–150). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-55806-1_5
- Hancock, N. J. (1978). Possible causes of Rotliegend sandstone diagenesis in northern West Germany. *Journal of the Geological Society*, 135(1), 35–40. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.135.1.0035>
- Hoth, P. (1997). Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland: Teil A: Entwicklung des Norddeutschen Beckens. *Geothermie Report* 97-1. https://gfzpublic.gfz-potsdam.de/rest/items/item_231559_1/component/file_231558/content
- Kovács, K., Seres, A. & Hartai, É. (2023). *The H2020 REFLECT project: Deliverable 3.3 - European Fluid Atlas*. GFZ German Research Centre for Geosciences. <https://doi.org/10.48440/GFZ.4.8.2023.002>
- Markl, G. (2015). *Minerale und Gesteine: Mineralogie – Petrologie – Geochemie* (3. Aufl. 2015). Springer eBook Collection. Springer Spektrum. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44628-7>
- Mertineit, M. & Schramm, M. (2019). Lithium Occurrences in Brines from Two German Salt Deposits (Upper Permian) and First Results of Leaching Experiments. *Minerals*, 9(12), 766. <https://doi.org/10.3390/min9120766>
- Misra, S., Greaves, M., Owen, R., Kerr, J., Elmore, A. C. & Elderfield, H. (2014). Determination of B/Ca of natural carbonates by HR-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(4), 1617–1628. <https://doi.org/10.1002/2013GC005049>
- Moeck, I [I.], Brandt, W. & Schulz, A. Geologisch-technischer Abschlussbericht der Bohrung Gt Groß Schönebeck 4/05.
- Müller, D. R., Friedland, G. & Regenspurg, S. (2017). An improved sequential extraction method to determine element mobility in pyrite-bearing siliciclastic rocks. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97(2), 168–188. <https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1294166>
- Norden, B., Bauer, K. & Krawczyk, C. M. (2022). *Input and resulting structural and parameterized subsurface data for a geological model of the geothermal research platform Groß Schönebeck (North German Basin)*. <https://doi.org/10.5880/GFZ.4.8.2022.013>
- Oeser, T. (2019). *Kristallstrukturanalyse Durch Röntgenbeugung: Spektroskopiekurs Kompakt. Essentials Ser.* Springer Vieweg. in Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=5755032>

- Pogarell, N. (2021). *Gewinnung von Lithium und Strontium aus Thermalwässern -Auslaugung von permischen Sandsteinen und Vulkaniten (Groß Schönebeck, Deutschland)* [Bachelorarbeit]. Freie Universität Berlin, Berlin.
- Regenspur, S., Feldbusch, E., Norden, B. & Tichomirowa, M. (2016). Fluid-rock interactions in a geothermal Rotliegend/Permo-Carboniferous reservoir (North German Basin). *Applied Geochemistry*, 69, 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.03.010>
- Reinsch, T., Bloecher, G. & Kranz, S. (2015). *Data from the Groß Schoenebeck Research Platform 2011-06-01 - 2013-12-31 (Report)*. <https://doi.org/10.2312/GFZ.B103-15021>
- Rockel, W. & Hurter, S. (2000). Tiefe Altbohrungen als Beitrag zur Nutzbarmachung klüftig – poröser Speichergesteine (geologische Grundlagen): Groß Schönebeck. https://www.researchgate.net/publication/267545418_Tiefe_Altbohrungen_als_Beitrag_zur_Nutzbarmachung_kluftig_-_poroser_Speichergesteine_geologische_Grundlagen_Gross_Schonebeck
- Sanjuan, B., Gourcerol, B., Millot, R., Rettenmaier, D., Jeandel, E. & Rombaut, A. (2022). Lithium-rich geothermal brines in Europe: An up-date about geochemical characteristics and implications for potential Li resources. *Geothermics*, 101, 102385. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2022.102385>
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Thomas, R. (2008). *Practical guide to ICP-MS: A tutorial for beginners* (2nd ed.). *Practical spectroscopy: Bd. 33*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420067873>
- Walter, R. & Dorn, P. (2007). *Geologie von Mitteleuropa* (7., vollst. neu bearb. Aufl.). Schweizerbart.
- Zimmermann, G. & Moeck, I [Inga] (2008). Geothermie Forschungsbohrung in Groß Schönebeck – von der Planung bis zur Stimulation. *Brandenburgische Geowissenschaftliche Beiträge*, 15, 155–164. https://gfzpublic.gfz-potsdam.de/pubman/item/item_237997

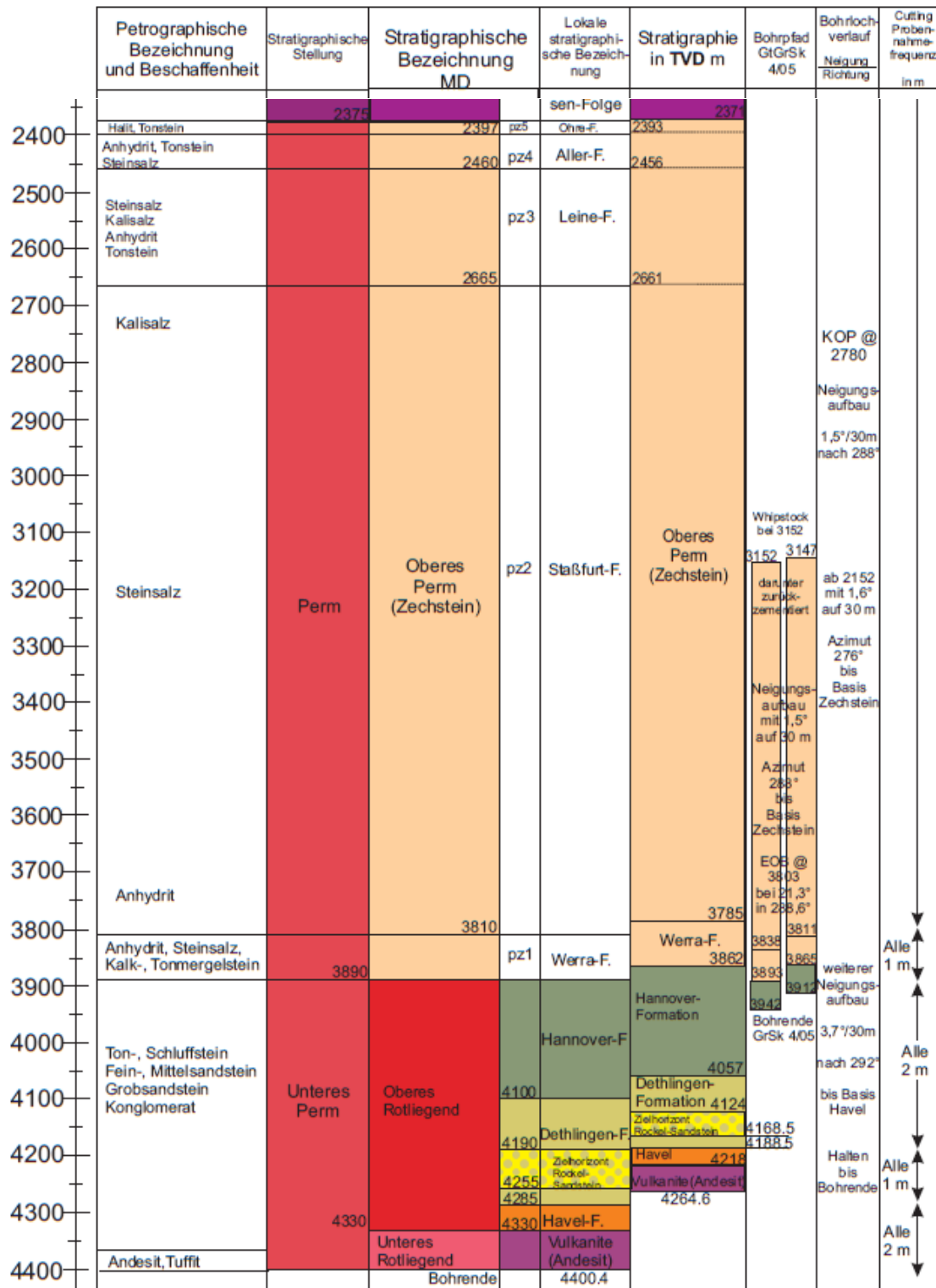
8 Anhang

- A Bohrdaten Gt GrSk 4/05
- B Daten für die Extrapolation
- C Massenbilanzierung
- D Li-, Cu- und Sr-Gehalte der Eluate nach der Sequentiellen Extraktion
- E Li-, Cu- und Sr-Gehalte in den verschiedenen Gesteinen
- F Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie
- G ICP-MS Messergebnisse des Gesamtaufschlusses
- H ICP-MS Messergebnisse der verdünnten Eluate der Sequentiellen Extraktion
- I ICP-MS Messergebnisse der Restfeststoffe der Sequentiellen Extraktion

A Bohrdaten Gt GrSk 4/05

	Petrographische Bezeichnung und Beschaffenheit	Stratigraphische Stellung	Stratigraphische Bezeichnung MD	Lokale stratigraphi- sche Bezeich- nung	Stratigraphie in TVD m	Bohrpfad GtGrSk 4/05	Bohrloch- verlauf Neigung Richtung	Cutting Proben- nahme- frequenz in m
	1	2	3 MD in m	4	5	6	7	8
0	Mittel- bis Feinsand	Quartär	40	qt	40			
	Kies; zur Basis Ton		Miozän 80	t4	80 Miozän			
100	Ton (Rupelton)	Tertiär	Oligozän 168	t3	Oligozän 168			
200	Kalkmergel-, Kalkstein	Oberkreide	Turon 265	Ko	Turon			
300	Kalk-, Tonmergelstein, zur Basis fs-stein	Kreide	Cenoman 325	Cenoman	Oberkreide			
	Feinsand-, Tonstein	Unterkreide	335	Ku	324 Unterkreide			
400	Tonstein		400	jto	Toarc 399			
	Silt-, Feinsandstein		439	jpl	438			
500	Silt-, ms-stein Tonstein fs-stein	Jura	Unterjura (Lias)	jsi jhe	Sinemur und Hettang	Unterjura (Lias)		
600			645			644		
700	Ms-, fs-stein Ton-, Tonmergelstein Siltstein WL Ton-Siltstein			Tko	Oberer Keuper			
800			850			848		
900								
1000	Tonmergel, Tonstein Fs-stein Siltstein Tonmergelstein Gipseinschaltungen		Keuper	Tkm	Mittlerer Keuper			
1100			1215			1213		
1200	Siltstein Feinsandstein		1260	Tku	Unterer Keuper	1258		
1300	Ton- Tonmergelstein Kalkmergelstein		1370	Tmo	Haupt- muschelkalk	1368		
1400	Anhydrit Kalk-, Kalkmergelstein		Muschelkalk 1435	Tmm	Anhydrit- Folge	Muschelkalk 1433		
1500	Kalkstein Kalkmergelstein	Trias	1555	Tmu	Wellenkalk- Folge	1553		
1600	Kalkmergelstein		1580		Myophorien-F.	1578		
1700	Tonmergelstein Tonstein		Oberer Buntsandstein 1690	Tbo	Pelltröt-F.	Oberer Buntsandstein 1688		
1800	Anhydrit Halit 1715-1717 md		1755		Salinarrot-F.	1753		
	Siltstein		1785		Solling-F.	1782		
	Feinsandstein		1805		Hardegsen-F.	1802		
1900	Tonstein, Siltstein Feinsandstein		Mittlerer 1882		Detfurth-F.	1879 Mittlerer		
	Silt-, Rogenstein WL fs-, ms-, Siltstein		Buntsandstein 2003	Tbm	Volpriehau- sen-Folge	Buntsandstein 1997		
2000			2170					
2100	Silt-, Tonstein Rogenstein				Bernburg-F.	Unterer Buntsandstein 2167		
2200			Unterer Buntsandstein	Tbu				
2300	Ton-, Tonmergelstein Rogenstein Siltstein				Nordhau- sen-Folge	2374		
2400	Halit, Tonstein		2397	pz5	Ohre-F.	2393		

Alle
5 m



Quelle: GeoForschungszentrum Potsdam (2005)

B Daten für die Extrapolation

Ort	Latitude	Longitude	Teufe in m	Li in mg/L	Sr in mg/L	Cu in mg/L	Formation	Quelle
Groß Schöne- beck Gt GrSk 4/05	52,90362	13,60152	1500	227	2250	0,055	Trias	Kovács et al. (2023)
			2313	219	1540	0,052	Trias	Regensburg et al. (2016)
			2900	203	1520	0,25	Zech- stein	Kovács et al. (2023)
			3500	215	1570	0,11	Zech- stein	Kovács et al. (2023)
			4000	220	2100	1,22	Rotlie- gend	Regensburg et al. (2016)
			4100	212	1650	0,411	Rotlie- gend	Regensburg et al. (2016)
			4120	204	1360	0,505	Rotlie- gend	Regensburg et al. (2016)
			4200	237	1630	18,4	Rotlie- gend	Regensburg et al. (2016)
			4240	212	1290	0,484	Rotlie- gend	Regensburg et al. (2016)
Groß Schöne- beck 3/90	52,9039	13,6016	4309	200	2500	nm	Rotlie- gend	Pogarell (2021)
			4135	192	1400	nm	Rotlie- gend	Pogarell (2021)
			4135	149	1472	0,75	Rotlie- gend	Pogarell (2021)
			4235	204	1900	7	Rotlie- gend	Regensburg et al. (2016)
Neu- branden- burg Gt N1/86	53,55399	13,24766	4325	230	1550	0,75	Rotlie- gend	Pogarell (2021)
			1200	nm	107	0,024	Trias	Kovács et al. (2023)
Neu- stadt- Glewe 1/88	53,37012	11,58618	1200	nm	106	0,0002	Trias	Kovács et al. (2023)
			2200	nm	450	0,0016	Trias	Kovács et al. (2023)
Drei- lingen Z1	52,90671	10,33963	2320	nm	421	nm	Trias	Kovács et al. (2023)
			4508- 4513	80	nm	nm	Perm	Kovács et al. (2023)
			4549- 4558	1	nm	nm	Perm	Kovács et al. (2023)
			4549- 4558	3	nm	nm	Perm	Kovács et al. (2023)
Ham- burg- Aller- möhe	53,4678	10,11461	4549- 4558	6	nm	nm	Perm	Kovács et al. (2023)
			3201- 3276	nm	324	nm	Perm	Kovács et al. (2023)
Horst- berg Z1	52,90335	10,32799	Solling /Det- furth	188	1870	0,021	Trias	Kovács et al. (2023)

nm – nicht gemessen

C Massenbilanzierung, Teil 1

Probe Nr. 1		Durchgang 1				Durchgang 2					
Massen		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Rest	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Rest
	Probematerial/Restfeststoff in g	3,000	2,414	1,281	0,799	0,497	2,994	2,449	1,267	0,772	0,496
	Filter für Vakuumpumpe in g	0,681	0,682	0,671	0,692		0,677	0,675	0,677	0,636	
	Filter mit Probe nach Trocknen in g	3,162	2,037	1,520	1,310		3,203	2,014	1,503	1,188	
	theoretischer Restfeststoff in g	2,482	1,355	0,848	0,618		2,526	1,338	0,826	0,552	
	gelöstes Probenmaterial in %	17,273	35,315	14,435	6,014		15,621	37,097	14,728	7,355	
	Probenverlust durch Filtrieren in %	2,720	5,439	5,824	19,585		3,071	5,305	6,500	10,194	

Probe Nr. 4		Durchgang 1				Durchgang 2					
Massen		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Rest	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Rest
	Probematerial/Restfeststoff in g	2,993	2,767	2,202	1,960	1,786	3,001	2,769	2,203	1,984	1,886
	Filter für Vakuumpumpe in g	0,685	0,686	0,671	0,654		0,689	0,673	0,674	0,655	
	Filter mit Probe nach Trocknen in g	3,497	2,936	2,698	2,520		3,511	2,916	2,681	2,590	
	theoretischer Restfeststoff in g	2,811	2,250	2,027	1,865		2,822	2,243	2,006	1,935	
	gelöstes Probenmaterial in %	6,056	17,257	5,843	3,172		5,946	17,527	6,553	1,623	
	Probenverlust durch Filtrieren in %	1,585	2,152	3,300	4,260		1,897	1,781	1,128	2,546	

Probe Nr. 8		Durchgang 1				Durchgang 2					
Massen		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Rest	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Rest
	Probematerial/Restfeststoff in g	3,000	2,519	2,149	1,921	1,654	2,999	2,542	2,177	1,982	1,728
	Filter für Vakuumpumpe in g	0,695	0,680	0,664	0,669		0,676	0,674	0,690	0,661	
	Filter mit Probe nach Trocknen in g	3,263	2,871	2,648	2,475		3,267	2,891	2,721	2,521	
	theoretischer Restfeststoff in g	2,568	2,190	1,985	1,806		2,592	2,216	2,032	1,860	
	gelöstes Probenmaterial in %	14,386	10,941	5,493	3,824		13,586	10,871	4,840	4,062	
	Probenverlust durch Filtrieren in %	1,930	1,877	3,205	8,441		1,905	1,781	2,434	7,116	

C Massenbilanzierung, Teil 2

Probe Nr. 19		Durchgang 1					Durchgang 2				
Massen	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Rest	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Rest	
Probematerial/Restfeststoff in g	3,001	2,846	2,355	2,184	1,836	2,995	2,833	1,792	1,646	1,434	
Filter für Vakuumpumpe in g	0,691	0,683	0,669	0,672		0,670	0,678	0,675	0,674		
Filter mit Probe nach Trocknen in g	3,610	3,064	2,885	2,678		3,557	2,515	2,354	2,208		
theoretischer Restfeststoff in g	2,919	2,381	2,216	2,006		2,886	1,836	1,679	1,535		
gelöstes Probenmaterial in %	2,747	15,499	4,643	5,945		3,644	33,286	3,791	3,713		
Probenverlust durch Filtrieren in %	2,494	1,074	1,436	8,470		1,828	2,398	1,969	6,537		

Probe Nr. 23		Durchgang 1					Durchgang 2				
Massen	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Rest	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Rest	
Probematerial/Restfeststoff in g	2,998	2,894	2,629	2,494	2,260	3,000	2,873	2,614	2,466	2,292	
Filter für Vakuumpumpe in g	0,676	0,675	0,675	0,659		0,669	0,678	0,682	0,635		
Filter mit Probe nach Trocknen in g	3,633	3,327	3,223	2,965		3,593	3,337	3,217	2,999		
theoretischer Restfeststoff in g	2,957	2,652	2,548	2,305		2,925	2,659	2,536	2,364		
gelöstes Probenmaterial in %	1,356	8,081	2,691	6,281		2,518	7,144	2,620	3,399		
Probenverlust durch Filtrieren in %	2,136	0,862	2,139	1,982		1,749	1,689	2,748	3,055		

Lösungsmittelherstellung (Einwaage)		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Volumen	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Volumen
Magnesiumchlorid in g	81,320					1 l Lsg.	81,320				1 l Lsg.
Ammoniumacetat in g		23,127			19,271	300 ml		23,123		19,271	300 ml
25% Essigsäure in ml		300				Lsg.		300			Lsg.
Hydroxylaminhydrochlorid in g			10,421			300 ml			10,423		300 ml
deionisiertes Wasser in ml	1000		300		250	Lsg.	1000		300	250	Lsg.
Wasserstoffperoxid in ml		4,04	1,99	4,05				4,02	1,98	4,01	
pH-Wert											

D Li-, Cu- und Sr-Gehalte der Eluate nach der Seq. Extraktion

Lithium in µg/L (ppb)					
	Probe 1	Probe 4	Probe 8	Probe 19	Probe 23
A - D1	7,258	2,669	3,015	4,605	1,734
A - D2	7,013	2,762	3,185	4,414	1,655
S - D1	7,608	3,120	4,416	7,963	2,313
S - D2	7,686	2,833	4,076	4,420	2,074
R - D1	9,002	2,393	2,928	4,352	3,899
R - D2	8,489	2,512	3,106	2,878	3,509
O - D1	2,009	3,105	2,811	4,514	2,780
O - D2		3,391	2,881	2,782	2,488
Gesamt - D1	25,877	11,287	13,170	21,434	10,726
Gesamt - D2	25,197	11,498	13,249	14,494	9,726

Kupfer in µg/L (ppb)					
	Probe 1	Probe 4	Probe 8	Probe 19	Probe 23
A - D1	2,299	3,575	5,256	2,152	1,406
A - D2	2,486	3,730	4,867	3,443	1,763
S - D1	71,892	52,949	40,950	128,008	51,864
S - D2	84,178	50,281	47,344	93,778	42,922
R - D1	24,195	38,558	35,233	54,367	87,316
R - D2	24,903	33,643	31,917	34,887	66,777
O - D1	51,196	92,088	74,020	236,184	78,897
O - D2		96,088	80,849	156,086	99,689
Gesamt - D1	149,582	187,170	155,459	420,711	219,483
Gesamt - D2	162,762	183,742	164,978	288,194	211,151

Strontium in µg/L (ppb)					
	Probe 1	Probe 4	Probe 8	Probe 19	Probe 23
A - D1	4285,214	610,605	880,276	245,937	31,963
A - D2	4015,302	630,227	886,954	245,211	32,392
S - D1	2294,678	451,358	496,232	363,808	38,612
S - D2	2449,994	455,757	485,606	199,040	40,345
R - D1	2680,405	163,789	207,989	105,215	21,689
R - D2	2727,992	181,631	222,874	102,792	16,569
O - D1	1944,089	23,431	93,773	31,329	6,519
O - D2		25,951	108,830	24,396	14,552
Gesamt - D1	11204,386	1249,183	1678,270	746,289	98,784
Gesamt - D2	11137,376	1293,566	1704,264	571,439	103,859

D1 - Durchgang 1

D2 - Durchgang 2

A - Phase 1 der Sequentiellen Extraktion, Lösung der Adsorbierten Spezies

S - Phase 2 der Seq. Extr., Lösung der Karbonate und restlicher adsorbierter Spezies

R - Phase 3 der Seq. Extr., Reduktion von Eisen- und Mangan-(Hydr)Oxiden

O - Phase 4 der Seq. Extr., Oxidation von organischem Material und Sulfiden

Gesamt - Gesamtgehalt der Elemente in den Eluaten

rot - niedrige Werte

grün - hohe Werte

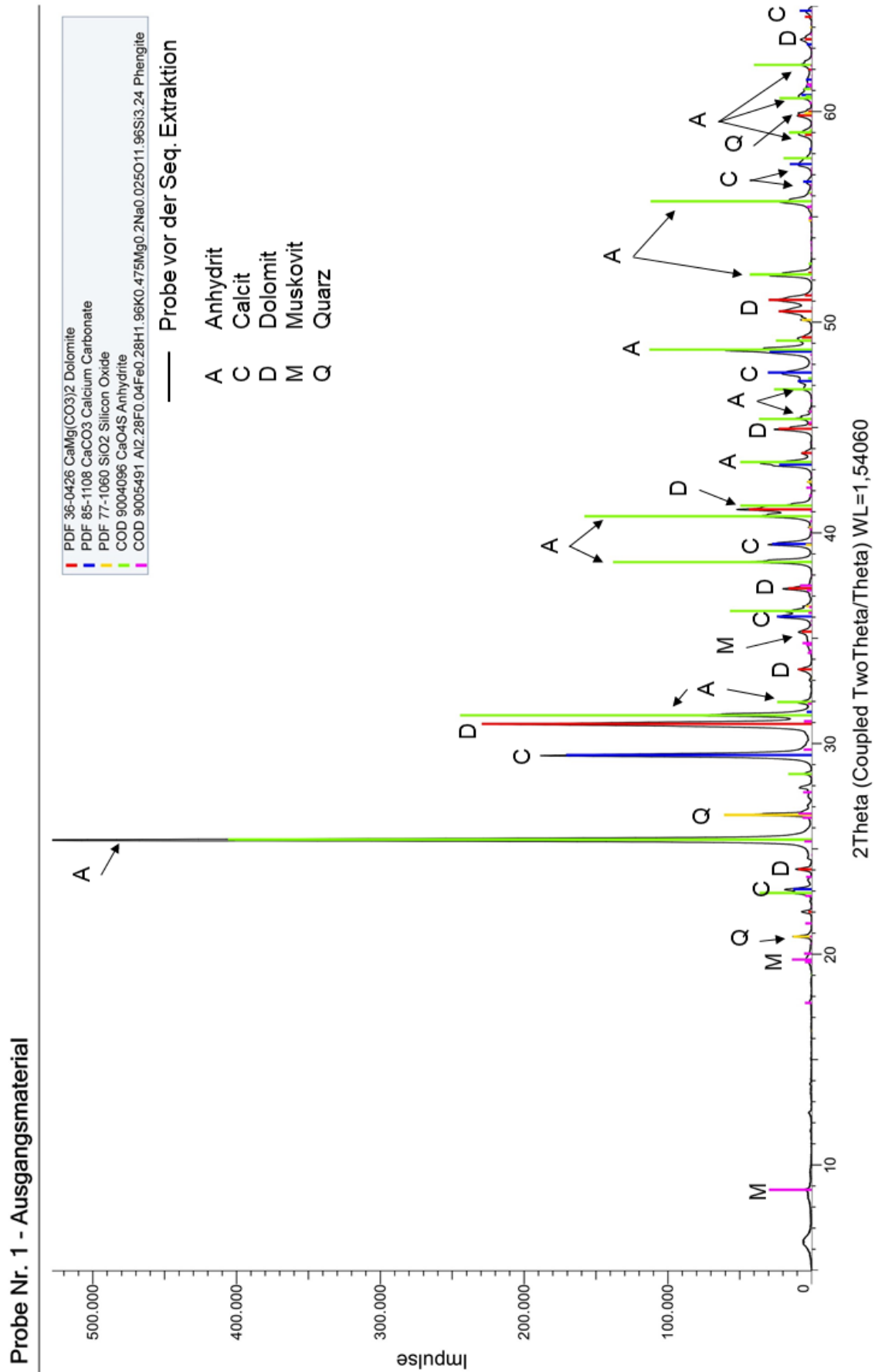
E Li-, Cu- und Sr-Gehalte in den verschiedenen Gesteinen

mg Lithium/kg Gestein (ppm)					
	Probe 1	Probe 4	Probe 8	Probe 19	Probe 23
A - D1	0,121	0,045	0,050	0,077	0,029
A - D2	0,117	0,046	0,053	0,074	0,028
S - D1	0,127	0,052	0,074	0,133	0,039
S - D2	0,128	0,047	0,068	0,074	0,035
R - D1	0,150	0,040	0,049	0,073	0,065
R - D2	0,142	0,042	0,052	0,048	0,058
O - D1	0,033	0,052	0,047	0,075	0,046
O - D2		0,056	0,048	0,046	0,041
Rest - D1	21,649	40,903	0,055	53,629	33,145
Rest - D2	23,667	44,371	0,058	38,959	33,745
Gesamt - D1	22,080	41,092	0,275	53,986	33,324
Gesamt - D2	24,088	44,563	0,278	39,201	33,907

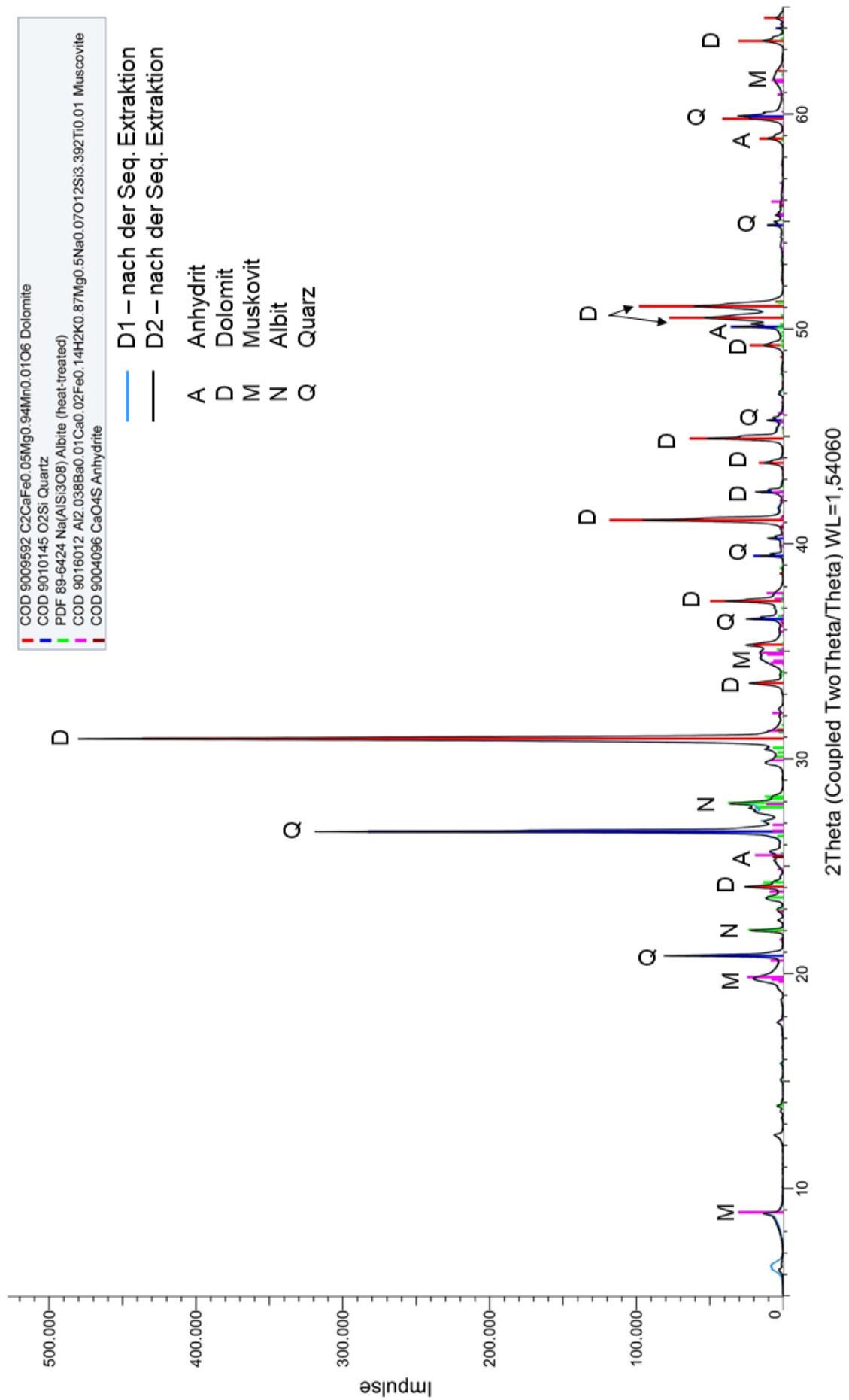
mg Kupfer/kg Gestein (ppm)					
	Probe 1	Probe 4	Probe 8	Probe 19	Probe 23
A - D1	0,038	0,060	0,088	0,036	0,023
A - D2	0,042	0,062	0,081	0,057	0,029
S - D1	1,198	0,885	0,683	2,133	0,865
S - D2	1,406	0,838	0,789	1,565	0,715
R - D1	0,403	0,644	0,587	0,906	1,456
R - D2	0,416	0,561	0,532	0,582	1,113
O - D1	0,853	1,539	1,234	3,935	1,316
O - D2		1,601	1,348	2,606	1,661
Rest - D1	5,464	16,264	0,059	20,082	12,036
Rest - D2	4,487	17,280	0,097	49,032	12,368
Gesamt - D1	7,957	19,391	2,650	27,091	15,697
Gesamt - D2	7,203	20,341	2,847	53,843	15,887

mg Strontium/kg Gestein (ppm)					
	Probe 1	Probe 4	Probe 8	Probe 19	Probe 23
A - D1	71,416	10,201	14,673	4,097	0,533
A - D2	67,053	10,501	14,787	4,093	0,540
S - D1	38,242	7,541	8,271	6,061	0,644
S - D2	40,913	7,594	8,096	3,323	0,672
R - D1	44,671	2,736	3,467	1,753	0,362
R - D2	45,556	3,026	3,716	1,716	0,276
O - D1	32,400	0,391	1,563	0,522	0,109
O - D2		0,432	1,814	0,407	0,243
Rest - D1	17,969	51,912	2,579	45,445	100,157
Rest - D2	17,548	53,621	3,539	34,463	102,145
Gesamt - D1	204,698	72,782	30,553	57,878	101,805
Gesamt - D2	203,469	75,174	31,952	44,002	103,876

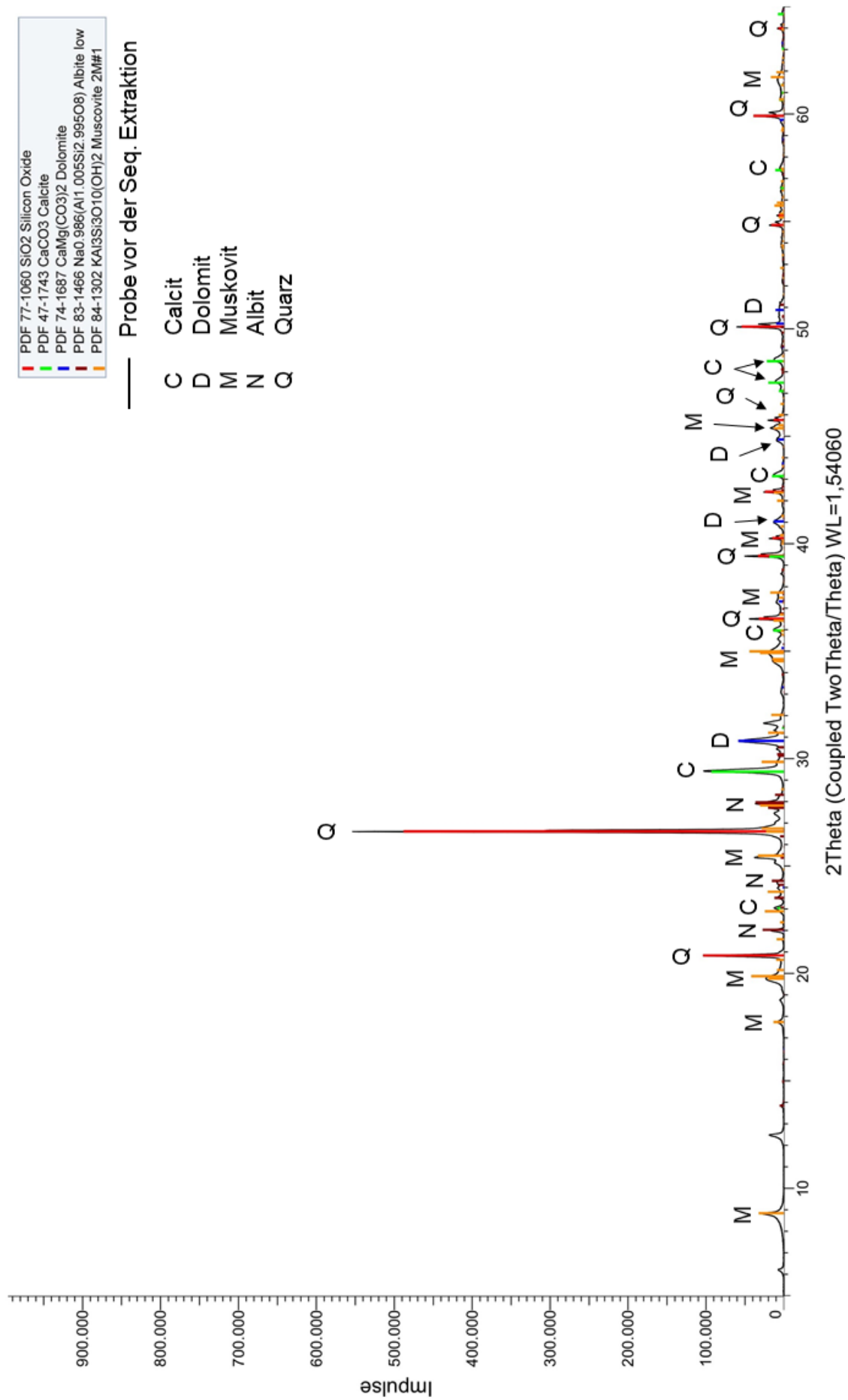
F Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie



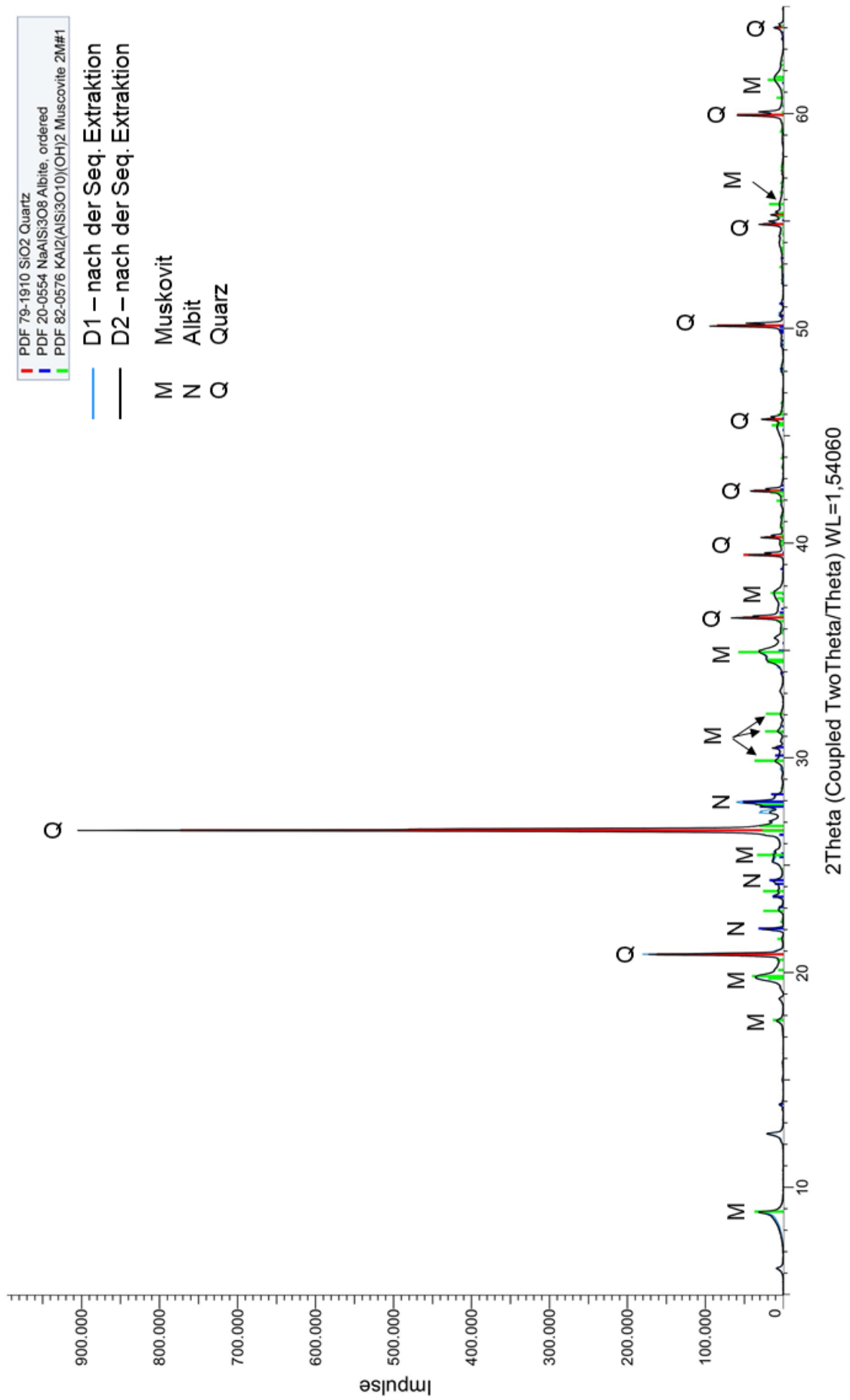
Probe Nr. 1 - nach der Sequentiellen Extraktion



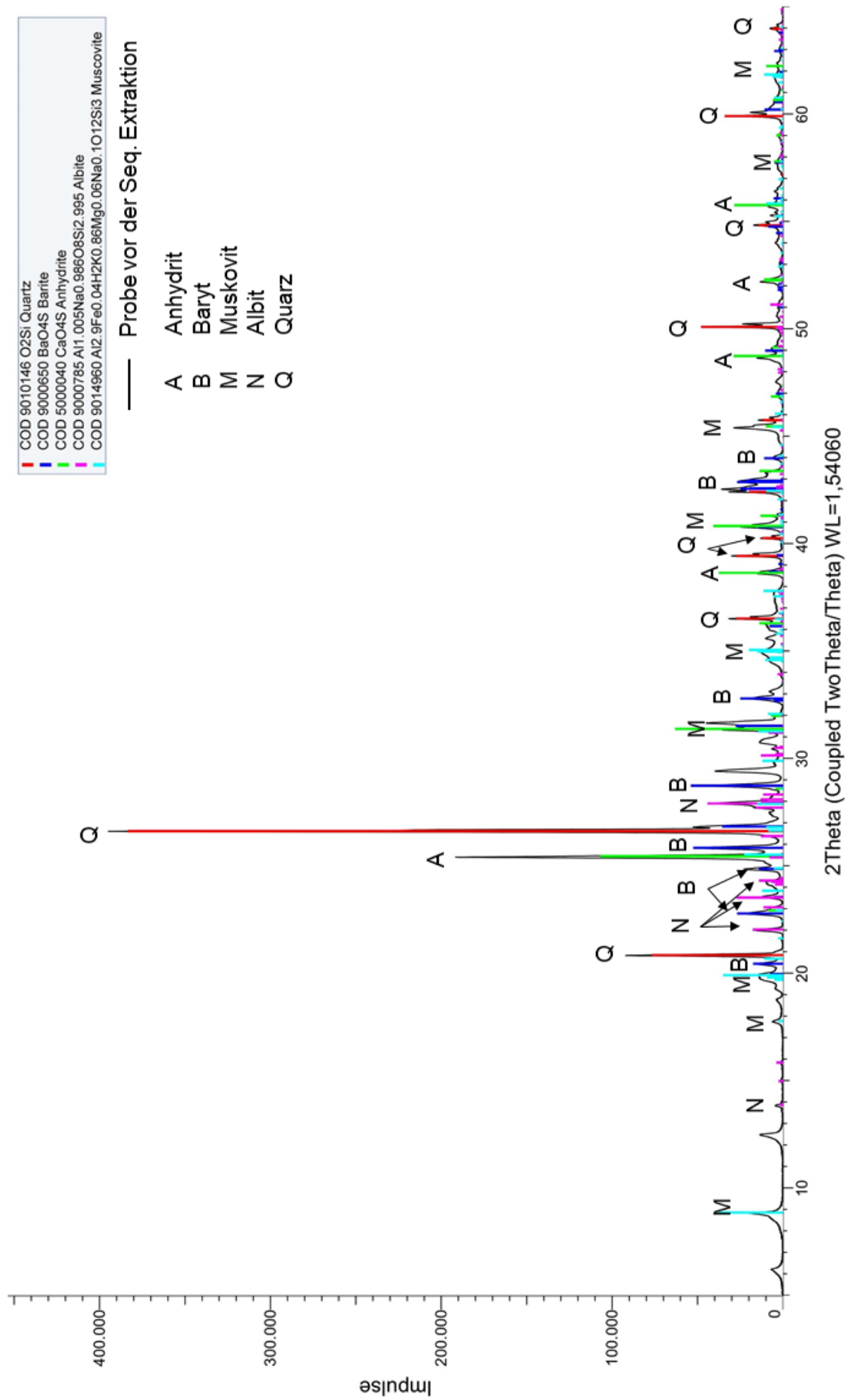
Probe Nr. 4 - Ausgangsmaterial



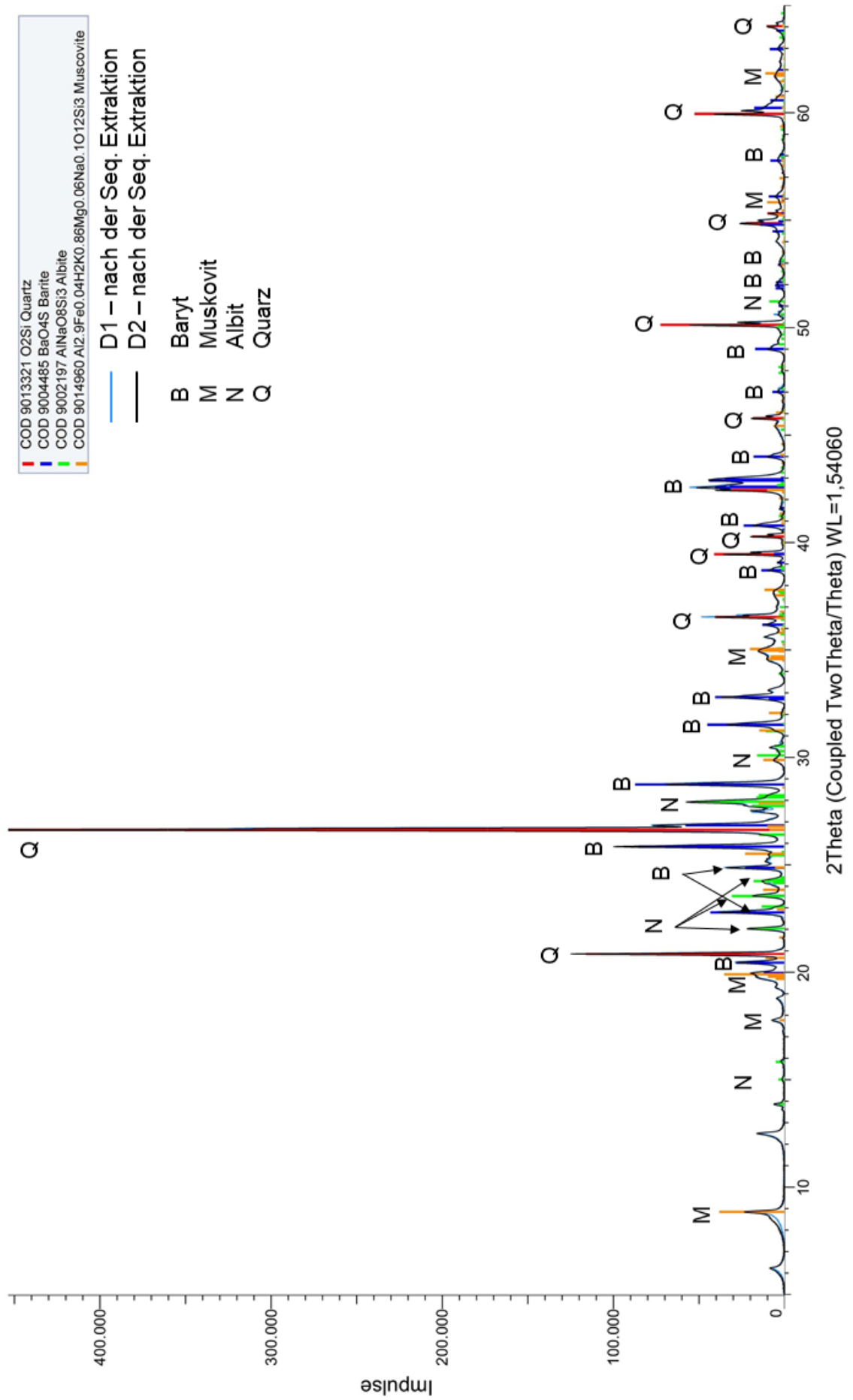
Probe Nr. 4 - nach der Sequentiellen Extraktion



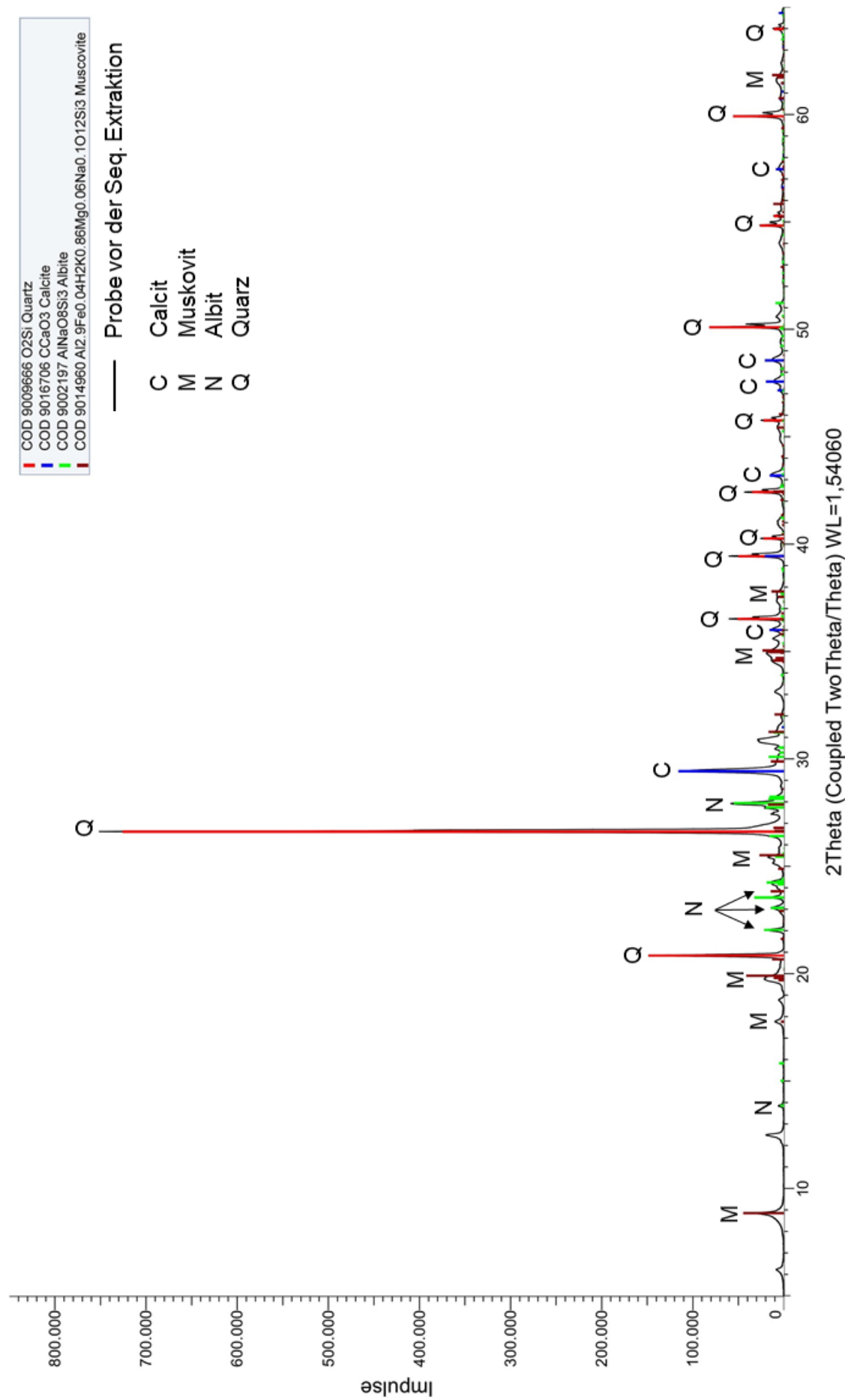
Probe Nr. 8 - Ausgangsmaterial



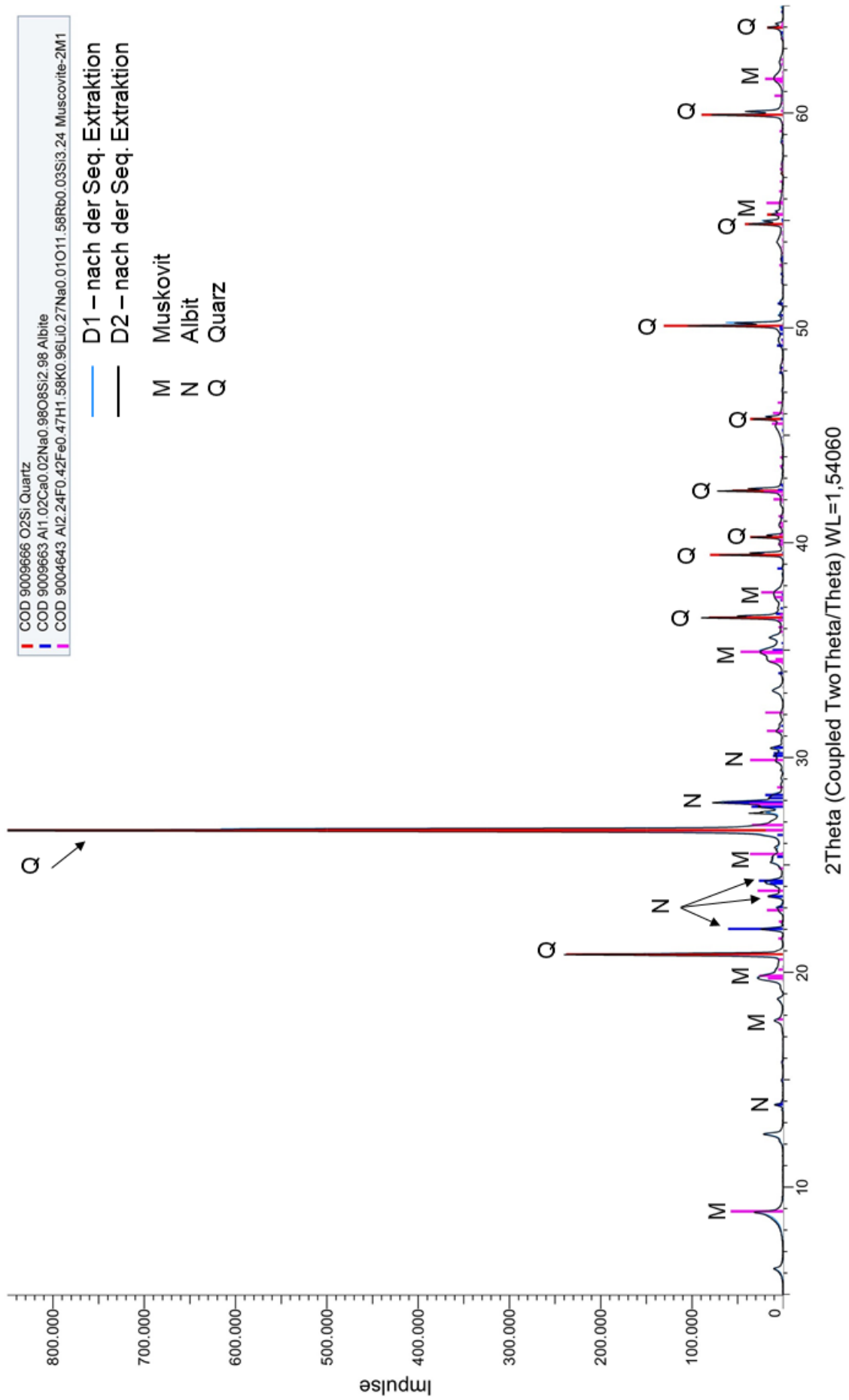
Probe Nr. 8 - nach der Sequentiellen Extraktion



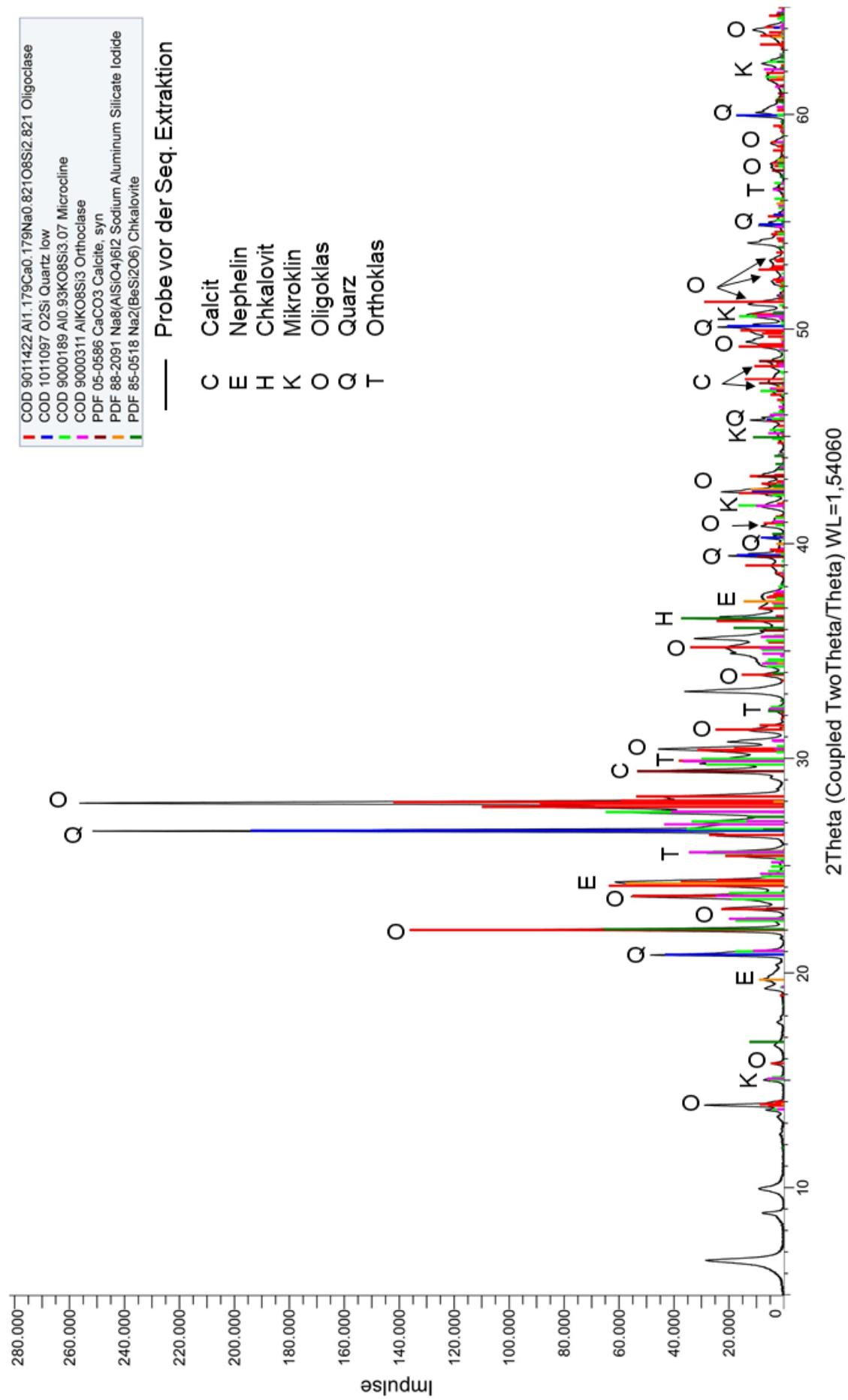
Probe Nr. 19 - Ausgangsmaterial



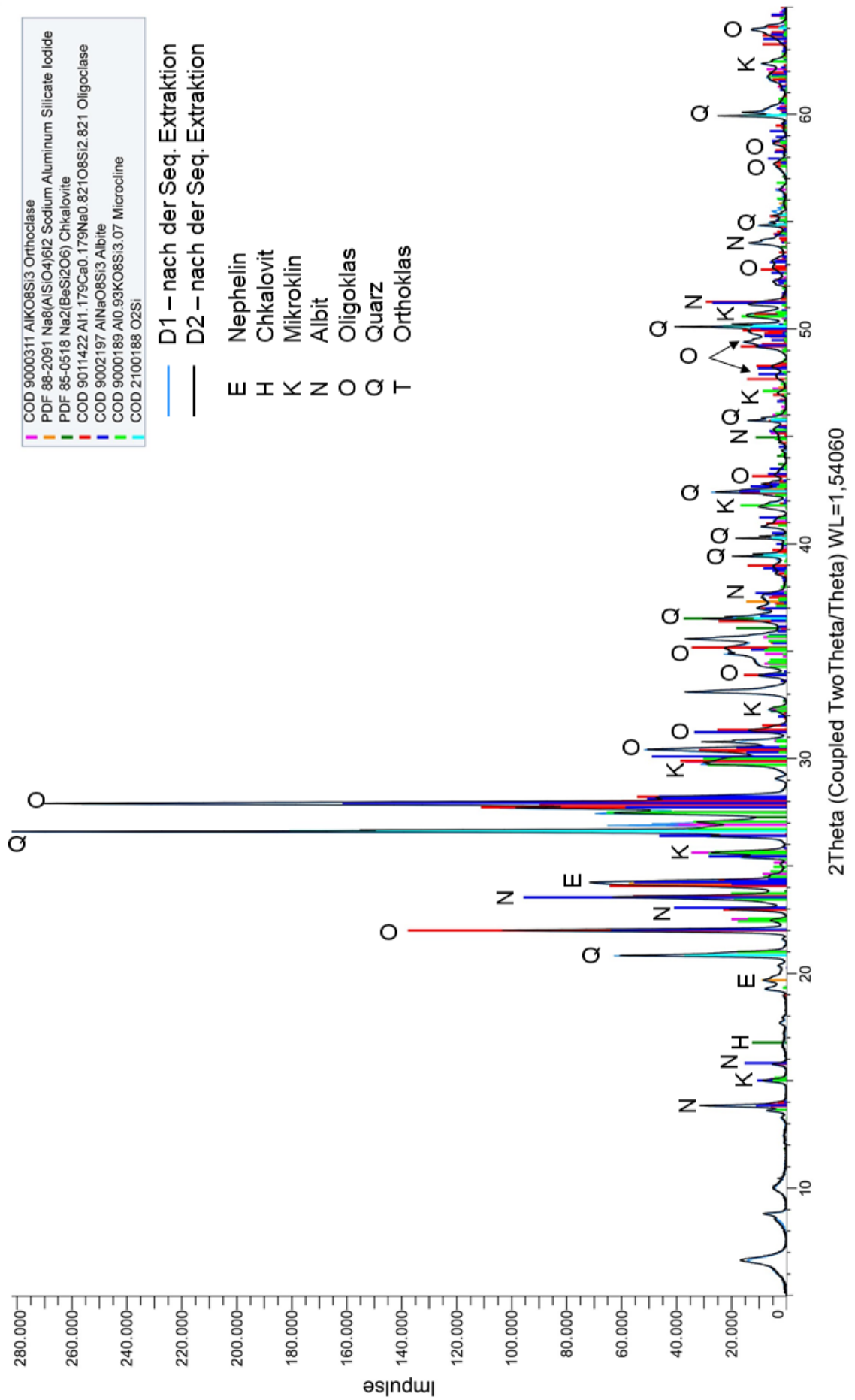
Probe Nr. 19 - nach der Sequentiellen Extraktion



Probe Nr. 23 - Ausgangsmaterial



Probe Nr. 23 - nach der Sequentiellen Extraktion



G ICP-MS Messergebnisse des Gesamtaufschlusses

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Li	38	47	54	50	48	33	44	74	14	2,5	12	5,2	1,5	8,7	3,8	13	3,3	20	70	38	24	23	43
Cd	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	<0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,3	1,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1
Ba	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	1980	nm	nm	190	2960	nm	230	170	120	90	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Hf	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	3	nm	nm	<0,1	<0,1	nm	1	<0,1	<0,1	<0,1	2	nm	nm	nm	nm	nm
Tl	1,9	1,7	1,7	1,4	1,2	0,6	0,6	0,5	0,9	0,4	0,2	0,8	0,0	0,4	0,2	0,1	0,0	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Pb	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	6,3	nm	nm	0,5	15	nm	1,6	0,8	0,5	5,1	515	nm	nm	nm	nm	nm
Bi	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	10	0,0	0,0	<0,1	<0,1	0,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,7	0,1
Th	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	3	nm	nm	1	<0,1	nm	2	<0,1	<0,1	<0,1	5	nm	nm	nm	nm	nm
U	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	3	nm	nm	<0,1	<0,1	nm	3	<0,1	1	1	3	nm	nm	nm	nm	nm
Be	0,53	1,3	2,0	2,3	2,2	1,7	2,1	2	0,0	0,0	<0,1	nm	0,0	<0,1	<0,1	nm	nm	1	1,9	1,1	0,8	0,7	1,4
Sc	2,4	8,0	11	11	11	8,4	12	10,7	1,0	0,1	1	<0,1	0,1	2,0	<0,1	<0,1	<0,1	4	11	4,4	2,4	2,1	20
Cr	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	83,3	nm	nm	29,6	38,7	nm	45,0	85,1	25,2	52,1	2020	nm	nm	nm	nm	nm
Co	2,8	9,1	12	12	12	10	14	12,6	1,9	0,1	1,7	1,4	0,3	4,9	3,5	0,6	1,0	29,8	16	7,3	3,6	7,1	19
Ni	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	45	nm	nm	10	5	nm	17	9	2	27	126	nm	nm	nm	nm	nm
Cu	5,8	14	14	23	10	29	41	19,8	6,2	1,2	11,9	6,7	4,1	9,4	13,5	4,7	3,1	214	79	41	18	28	26
Zn	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	67	nm	nm	17	20	nm	23	24	56	40	475	nm	nm	nm	nm	nm
Ga	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	14,6	nm	nm	1,0	<0,1	nm	2,5	<0,1	<0,1	<0,1	5,6	nm	nm	nm	nm	nm
Rb	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	91,9	nm	nm	7,0	2,3	nm	16,1	2,8	1,7	1,4	14,6	nm	nm	nm	nm	nm
Sr	2334	1227	795	339	233	328	516	726	263	301	437	384	47	1560	1450	1030	2980	1080	217	94	66	55	156
Zr	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	109	nm	nm	10,1	2,0	nm	20,6	2,2	1,1	2,1	32,1	nm	nm	nm	nm	nm
Nb	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	52,2	nm	nm	1,2	nm	nm	nm	nm	nm	nm	8,6	nm	nm	nm	nm	nm
Mo	1,3	2,9	1,2	1,1	2,0	1,5	1,7	8,4	7,6	0,9	7,6	7,1	1,0	20,7	19,5	7,1	12	424	18	25	11	12	12
Sn	0,77	1,6	2,6	3,2	3,5	2,3	2,9	2,7	0,5	0,1	0,3	0,2	0,1	0,7	0,5	0,2	0,2	8,7	3,2	1,6	0,9	1,1	1,5
Sb	2,4	2,2	2,4	2,7	2,3	1,4	2,0	16	0,1	0,0	1,4	0,1	0,0	1,1	1,2	0,7	0,7	7,2	1,7	0,5	0,4	0,3	0,7
Cs	1,7	3,8	7,5	8,7	8,4	5,7	8,2	7,5	0,9	0,2	0,9	0,4	0,1	0,9	0,4	0,3	0,2	1,1	11	6,0	2,9	2,3	1,7
V	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	84	nm	nm	7,9	2,6	nm	66	3,7	3,0	6,8	54	nm	nm	nm	nm	nm
Ge	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	1,0	nm	nm	0,1	nm	nm	0,2	0,2	<0,1	0,1	3,3	nm	nm	nm	nm	nm

Einheit

ppm

nm

nicht gemessen

H ICP-MS Messergebnisse der verdünnten Eluate der Sequenziellen Extraktion, Teil 1

Einheit ppb

Probe	Durchgang	Li	Cd	Ba	Hf	Ta	Tl	Pb	Bi	Th	U	Be	Sc	Cr	Co	Ni
1	A1	13,2	0,04	48	<0,1	<0,1	<0,1	2,4	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	0,3	1,2	4,2
	A2	13,8	<0,1	51	<0,1	<0,1	0,1	3,1	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	0,1	0,2	1,3	5,1
	S1	15,1	0,16	144	<0,1	0,10	0,3	20,8	0,1	1,9	2,7	0,6	3,4	5,5	3,7	25,9
	S2	13,5	0,14	121	<0,1	<0,1	0,2	15,5	0,1	1,7	2,4	0,3	2,9	4,4	3,1	344,7
	R1	16,2	<0,1	80	<0,1	<0,1	0,4	3,9	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	0,1	0,5	0,9	31,4
	R2	16,6	<0,1	97	<0,1	<0,1	0,5	6,5	<0,1	<0,1	0,7	<0,1	0,1	0,6	0,9	105,4
4	O1	7,7	2,92	388	<0,1	1,36	0,8	45,9	0,2	0,7	1,4	0,2	1,9	8,4	10,8	218,3
	O2	2,1	<0,1	3	0,61	1,10	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,0	<0,1	0,3	0,2	0,2	1,2
	A1	4,9	0,02	63	0,10	<0,1	0,1	2,2	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	<0,1	0,2	1,1	4,2
	A2	5,4	<0,1	71	<0,1	<0,1	0,1	2,9	0,1	0,2	0,5	<0,1	<0,1	0,3	1,1	3,5
	S1	7,0	0,51	887	0,10	<0,1	0,3	31,5	0,6	7,1	2,6	2,1	15,0	8,8	10,4	20,9
	S2	5,3	0,44	681	<0,1	<0,1	0,3	24,7	0,5	5,6	2,3	1,4	11,8	6,8	8,4	57,4
8	R1	4,0	0,12	599	<0,1	<0,1	0,4	4,3	<0,1	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,6	2,8	73,5
	R2	4,9	0,15	725	<0,1	<0,1	0,6	6,4	<0,1	<0,1	0,2	0,1	0,1	0,6	3,2	102,6
	O1	7,3	0,11	527	<0,1	1,88	0,2	10,8	0,1	0,1	1,4	0,7	0,5	10,5	7,6	182,5
	O2	7,1	0,14	602	<0,1	2,57	0,4	13,7	0,1	0,3	1,3	0,4	1,1	9,8	7,3	498,6
	A1	5,8	0,14	92	0,10	<0,1	1,3	3,9	<0,1	<0,1	0,2	0,1	0,1	0,9	1,7	10,9
	A2	6,1	0,17	74	<0,1	<0,1	0,1	2,8	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	0,9	1,8	8,6
19	S1	9,9	0,58	167	<0,1	<0,1	0,3	60,6	0,5	3,7	1,7	2,3	10,4	17,6	6,3	25,1
	S2	7,3	0,44	201	<0,1	<0,1	0,2	48,7	0,3	2,6	1,3	2,0	7,7	13,7	4,8	47,4
	R1	4,8	<0,1	1197	<0,1	<0,1	0,4	5,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	1,0	2,0	16,2
	R2	6,0	0,11	778	<0,1	<0,1	0,6	8,2	<0,1	0,1	<0,1	0,1	0,1	1,5	2,7	73,1
	O1	6,6	<0,1	8701	0,11	2,47	0,3	17,5	0,1	0,1	0,9	0,2	0,3	28,7	2,9	62,7
	O2	6,3	0,42	6639	<0,1	2,06	0,3	19,5	0,1	0,1	1,0	0,3	0,5	36,7	2,9	277,5
23	A1	10,7	<0,1	189	<0,1	<0,1	0,2	6,3	<0,1	<0,1	0,2	0,1	0,1	2,5	1,1	2,5
	A2	8,6	<0,1	156	<0,1	<0,1	<0,1	2,5	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	2,1	0,8	1,8
	S1	15,4	0,52	2162	0,11	<0,1	0,3	91,6	0,3	4,1	1,9	2,5	11,5	42,1	20,9	29,6
	S2	10,6	0,34	1452	<0,1	<0,1	0,3	59,5	0,2	2,5	1,3	1,6	7,3	26,1	16,9	192,3
	R1	7,3	<0,1	1543	<0,1	<0,1	0,5	7,0	<0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	4,5	3,4	30,9
	R2	5,7	<0,1	1630	<0,1	<0,1	0,7	11,7	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,1	7,3	3,5	58,2
23	O1	10,9	1,26	2175	<0,1	3,95	0,7	26,5	<0,1	0,3	0,7	0,4	0,2	112,6	5,0	127,7
	O2	6,4	0,14	1895	<0,1	4,22	0,5	26,7	0,1	0,3	0,7	0,3	0,3	84,1	2,7	206,9
	A1	3,4	<0,1	495	<0,1	<0,1	0,1	3,7	<0,1	0,0	0,1	<0,1	<0,1	0,3	0,6	1,7
	A2	3,4	<0,1	506	<0,1	<0,1	<0,1	2,6	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,4	0,6	1,4
	S1	4,1	0,34	868	<0,1	<0,1	0,3	77,7	0,1	1,0	0,4	1,4	4,2	27,6	9,4	15,9
	S2	3,8	0,35	812	<0,1	<0,1	0,2	70,7	0,1	1,0	0,4	1,5	4,1	19,3	6,9	12,9
23	R1	7,1	<0,1	1764	<0,1	<0,1	0,5	48,7	<0,1	<0,1	0,4	0,8	0,1	43,3	6,6	38,0
	R2	7,4	<0,1	1790	<0,1	<0,1	1,0	42,4	<0,1	<0,1	0,2	0,5	0,1	47,2	6,1	108,9
	O1	6,5	<0,1	1169	0,12	2,83	0,3	12,0	<0,1	0,2	0,5	0,2	0,6	63,0	2,5	82,7
	O2	6,1	1,12	1206	0,10	2,83	0,3	14,9	<0,1	0,1	0,8	0,2	0,3	94,3	2,6	266,6

H ICP-MS Messergebnisse der verdünnten Eluate der Sequenziellen Extraktion, Teil 2

Einheit ppb

Probe	Durchgang	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Cs	V	Ge	As
1	A1	4,2	1,7	<0,1	3,0	7820	0,5	0,1	2,3	<0,1	0,2	<0,1	1,7	<0,1	<5
	A2	4,9	0,9	<0,1	3,0	7904	0,6	<0,1	2,5	0,1	0,3	<0,1	1,6	0,1	<5
	S1	142,6	303,8	0,1	6,0	4553	0,7	0,2	0,7	0,1	0,7	0,5	9,5	0,2	<5
	S2	148,2	236,5	0,1	4,6	4313	0,5	0,2	0,8	0,1	0,2	0,4	8,5	0,2	<5
	R1	43,5	69,1	<0,1	4,6	4821	0,1	0,1	0,5	<0,1	0,1	0,1	5,8	0,1	<5
	R2	48,6	80,9	<0,1	4,5	5328	0,1	<0,1	0,6	<0,1	0,1	0,1	6,5	0,1	<5
	O1	240,1	618,7	0,1	4,6	9110	1,3	4,0	9,4	2,8	1,2	0,6	7,2	0,1	16,2
	O2	0,3	1,6	<0,1	<0,1	20	0,6	12,6	0,1	1,1	0,2	0,1	0,1	<0,1	<5
4	A1	6,5	1,9	0,1	13,0	1114	0,6	0,0	0,7	0,1	0,3	0,1	2,0	<0,1	<5
	A2	7,2	0,8	0,1	13,7	1221	0,5	<0,1	0,7	0,1	<0,1	0,1	2,1	0,1	<5
	S1	118,2	198,1	0,3	15,7	1007	0,7	0,4	0,7	0,1	1,0	1,9	18,2	0,2	5,0
	S2	94,9	143,9	0,2	12,7	860	0,7	0,4	0,4	<0,1	0,4	1,6	14,2	0,1	4,3
	R1	64,3	138,0	0,1	7,5	273	0,1	<0,1	0,3	<0,1	0,2	0,3	10,9	0,1	6,5
	R2	65,2	105,0	0,1	8,3	352	0,1	<0,1	0,4	<0,1	0,3	0,3	13,6	<0,1	6,0
	O1	215,2	122,2	0,1	14,3	55	1,2	5,5	2,9	3,0	1,3	2,8	8,1	0,1	19,9
	O2	201,0	105,8	0,1	13,0	54	2,4	23,8	3,0	3,8	1,5	2,2	7,8	0,1	17,3
8	A1	10,1	4,3	<0,1	15,3	1693	1,2	0,2	2,9	0,2	0,6	0,2	1,4	0,1	<5
	A2	9,3	1,3	0,1	14,3	1693	0,5	<0,1	2,9	0,1	0,2	0,2	1,4	<0,1	<5
	S1	92,2	183,1	0,3	8,2	1118	0,9	0,4	1,2	0,1	0,9	1,5	21,1	0,2	6,0
	S2	85,2	153,9	0,2	6,4	873	0,7	0,1	0,4	<0,1	0,6	1,2	15,6	0,2	4,8
	R1	57,9	138,5	0,1	5,8	342	0,2	0,1	0,6	<0,1	0,3	0,3	9,2	0,1	7,2
	R2	61,4	137,9	0,1	7,5	429	0,4	0,1	0,8	<0,1	0,4	0,4	12,3	<0,1	5,9
	O1	172,9	145,5	0,2	6,3	219	1,1	17,7	8,6	3,3	0,8	1,8	15,6	0,1	5,2
	O2	175,8	90,7	0,2	5,9	237	1,7	20,9	11,7	4,1	1,2	1,7	15,9	0,1	5,2
19	A1	5,0	1,6	0,1	3,4	569	0,6	0,1	8,7	0,1	0,5	0,1	3,9	<0,1	<5
	A2	6,7	1,2	0,1	2,9	479	0,6	<0,1	7,1	0,1	1,0	0,1	3,1	0,1	<5
	S1	247,1	214,4	0,3	13,7	702	0,8	0,4	2,2	<0,1	1,1	4,8	17,7	0,2	<5
	S2	225,4	241,2	0,3	9,2	478	0,6	0,3	1,0	<0,1	0,6	3,2	10,8	0,3	<5
	R1	90,6	200,6	0,2	10,0	175	0,9	0,1	3,0	<0,1	0,3	1,1	9,5	<0,1	<5
	R2	69,2	97,0	0,0	9,0	204	0,2	0,1	2,8	<0,1	0,3	1,0	8,5	0,2	<5
	O1	567,8	213,3	0,2	11,1	75	1,2	20,5	92,0	4,5	0,8	6,6	12,4	<0,1	<5
	O2	358,0	135,8	0,1	6,1	56	0,8	22,0	62,4	7,1	0,8	4,4	7,4	<0,1	<5
23	A1	2,8	14,1	<0,1	1,9	63	0,5	0,1	2,5	<0,1	0,3	0,1	1,7	<0,1	<5
	A2	3,6	12,6	<0,1	2,0	66	0,5	0,1	2,1	0,1	0,1	<0,1	1,3	0,1	<5
	S1	92,0	3990,5	0,2	4,8	68	0,4	0,2	1,1	<0,1	0,8	1,0	20,1	0,1	10,4
	S2	77,8	3709,8	0,3	4,5	73	0,4	0,4	0,5	0,1	0,8	0,9	14,3	0,2	9,4
	R1	159,3	727,0	0,3	4,6	40	0,1	0,1	1,6	<0,1	0,1	0,8	26,5	0,1	8,8
	R2	140,3	808,1	0,1	4,5	35	0,1	0,1	2,0	<0,1	0,3	0,7	31,5	0,3	10,2
	O1	183,5	313,8	0,1	2,1	15	2,3	21,0	17,1	12,4	0,8	0,8	42,3	<0,1	<5
	O2	244,3	497,8	0,1	2,2	36	1,4	23,2	24,1	12,5	0,8	0,8	37,4	0,1	3,4

I ICP-MS Messergebnisse der Restfeststoffe der Sequentiellen Extraktion

Einheit ppm

nm nicht gemessen

	Durchgang 1					Durchgang 2				
	1	4	8	19	23	1	4	8	19	23
Li	131	69	<0.1	88	44	143	71	<0.1	81	44
Cd	0,55	0,22	<0.1	0,15	0,03	0,78	0,00	<0.1	0,00	0,00
Ba	168	368	21957	1794	668	172	361	19856	1620	691
Hf	1,9	3,4	0,11	2,8	2,6	2,1	3,4	0,11	2,9	2,6
Ta	0,78	1,1	<0.1	1,0	0,42	0,75	1,1	<0.1	0,97	0,40
Tl	0,34	0,72	<0.1	0,6	0,45	0,34	0,71	<0.1	0,57	0,44
Pb	12	10	1,8	22	28	15	10	1,8	21	30
Bi	0,12	0,22	<0.1	0,21	0,06	0,13	0,24	<0.1	0,20	0,06
Th	6,7	11	0,18	9,2	4,7	7,2	11	0,26	8,8	4,8
U	4,6	3,7	nm	2,9	1,2	4,9	3,7	<0.1	2,7	1,2
Be	1,6	2,7	<0.1	2,1	1,2	1,7	2,8	<0.1	2,0	1,2
Sc	6,5	11	<0.1	9,9	18	7,0	11	0,01	9,6	18
Cr	51	70	0,24	101	94	54	72	0,25	107	108
Co	5,4	11	<0.1	13	15	5,7	11	<0.1	12	15
Ni	52	53	nm	48	37	52	68	0,10	60	30
Cu	33	27	0,11	33	16	27	27	0,17	102	16
Zn	150	94	0,71	88	284	99	88	1,4	83	285
Ga	11	18	<0.1	15	13	12	18	0,03	15	13
Rb	79	135	0,15	110	76	84	137	0,21	105	76
Sr	108	87	4,7	74	133	106	85	6,1	72	134
Zr	66	111	0,12	92	89	73	114	0,25	100	91
Nb	9,1	14	<0.1	14	5,6	9,5	14	0,06	14	5,7
Mo	0,41	0,75	<0.1	10	7,5	0,43	0,77	0,02	12	8,9
Sn	387	138	0,43	110	69	435	134	0,58	150	79
Sb	0,33	1,3	nm	0,98	0,34	0,37	1,3	<0.1	0,96	0,35
Cs	4,4	9,2	<0.1	11	1,2	4,6	9,3	<0.1	10	1,2
V	54	nm	0,08	82	107	57	90	nm	81	110
Ge	0,81	2,1	nm	1,7	1,5	0,81	1,8	nm	1,5	1,4
As	3,7	15	nm	8,9	6,3	4,9	16	<0.1	8,6	6,5

9 Eidesstattliche Erklärung

Mit meiner Unterschrift erkläre ich, dass die hier vorliegende Hausarbeit mit dem Titel „CRM-Analyse von Gesteinen des Norddeutschen Beckens für die Co-Nutzung tiefengeothermischer Anlagen“ selbstständig und nur unter Verwendung der im Literaturverzeichnis aufgeführten Quellen erarbeitet worden ist. Die Stellen meiner Hausarbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Arbeiten oder Werken entnommen sind, habe ich in allen Fällen unter Angabe der Quelle als Entlehnung an der entsprechenden Stelle kenntlich gemacht. Dasselbe gilt sinngemäß für Tabellen, Karten und Abbildungen, auch solche, die aus Internetquellen stammen.

Halle, den 14.05.2024

Ort, Datum

Unterschrift