

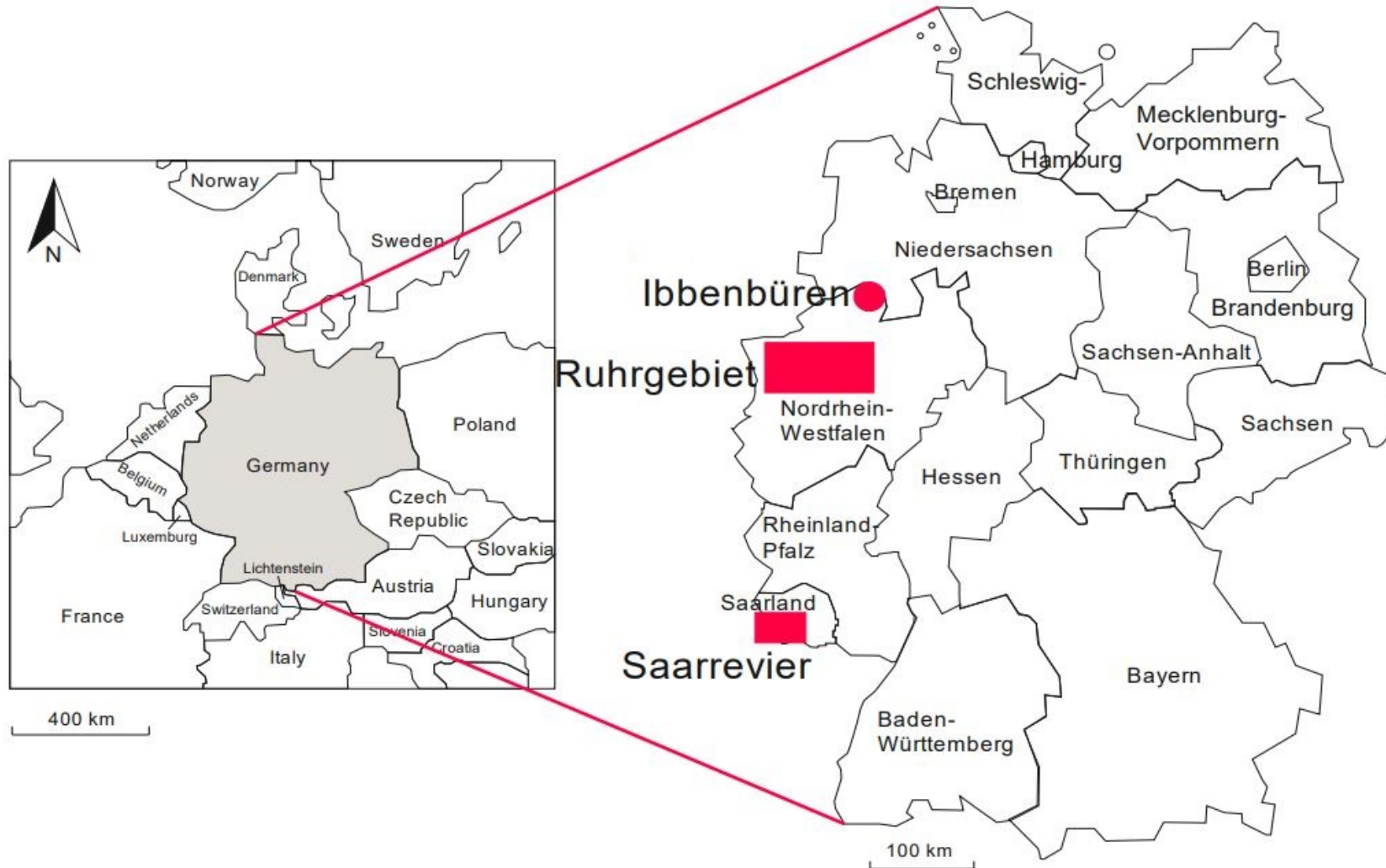
Kritische Rohstoffe in Grubenwässern des Steinkohlebergbaus

Prof. Dr. Georg Wieber, Dipl.-Geol. Peter Quensel
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

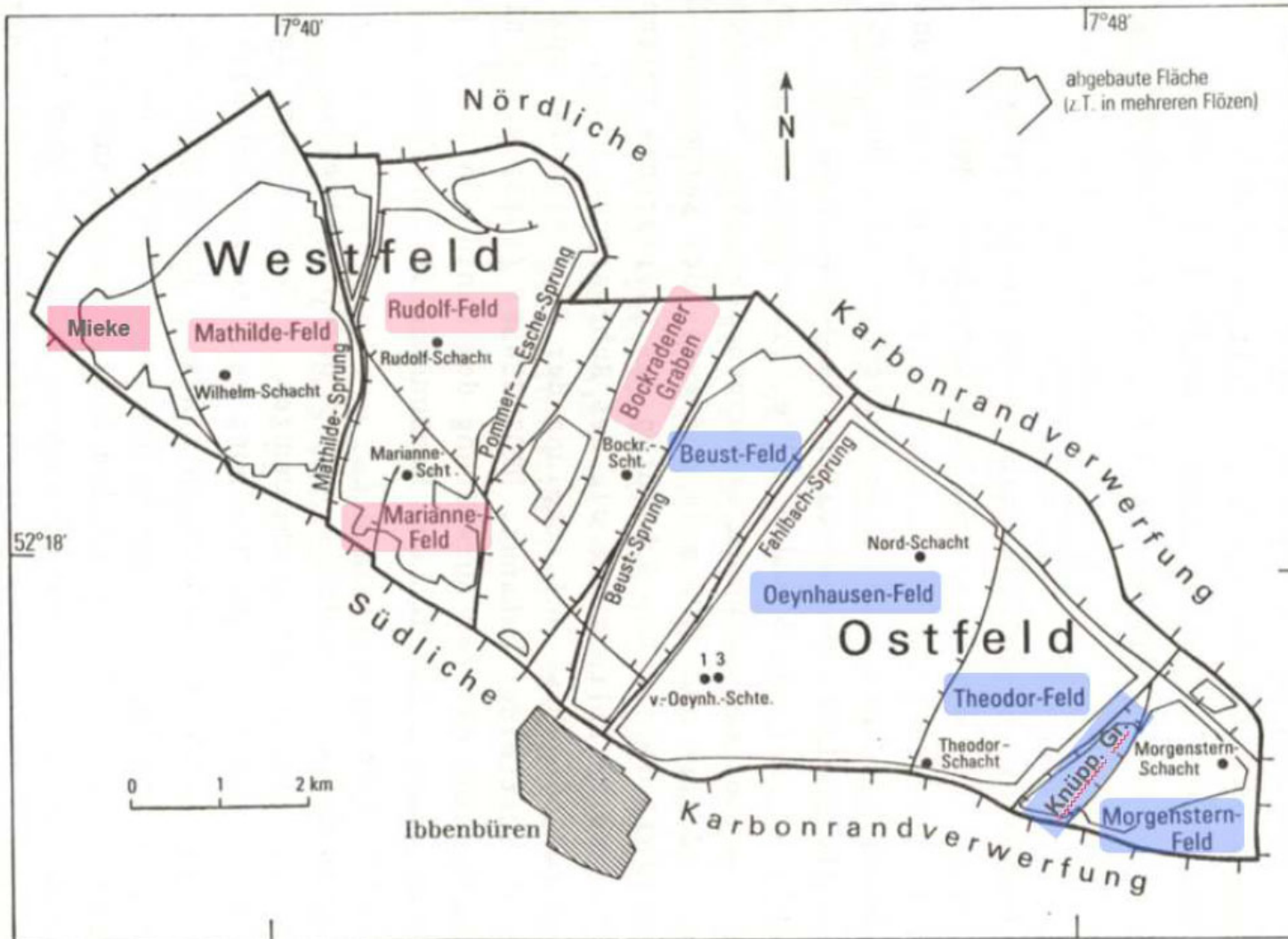
18.10.2023



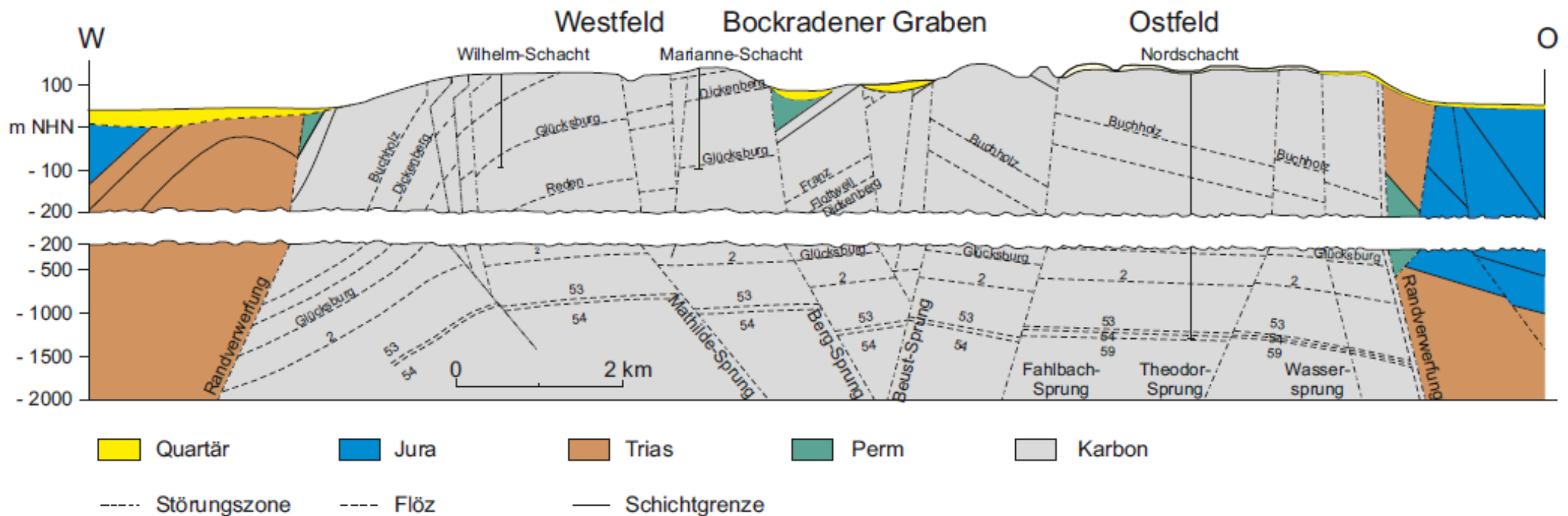
Steinkohlereviere RAG



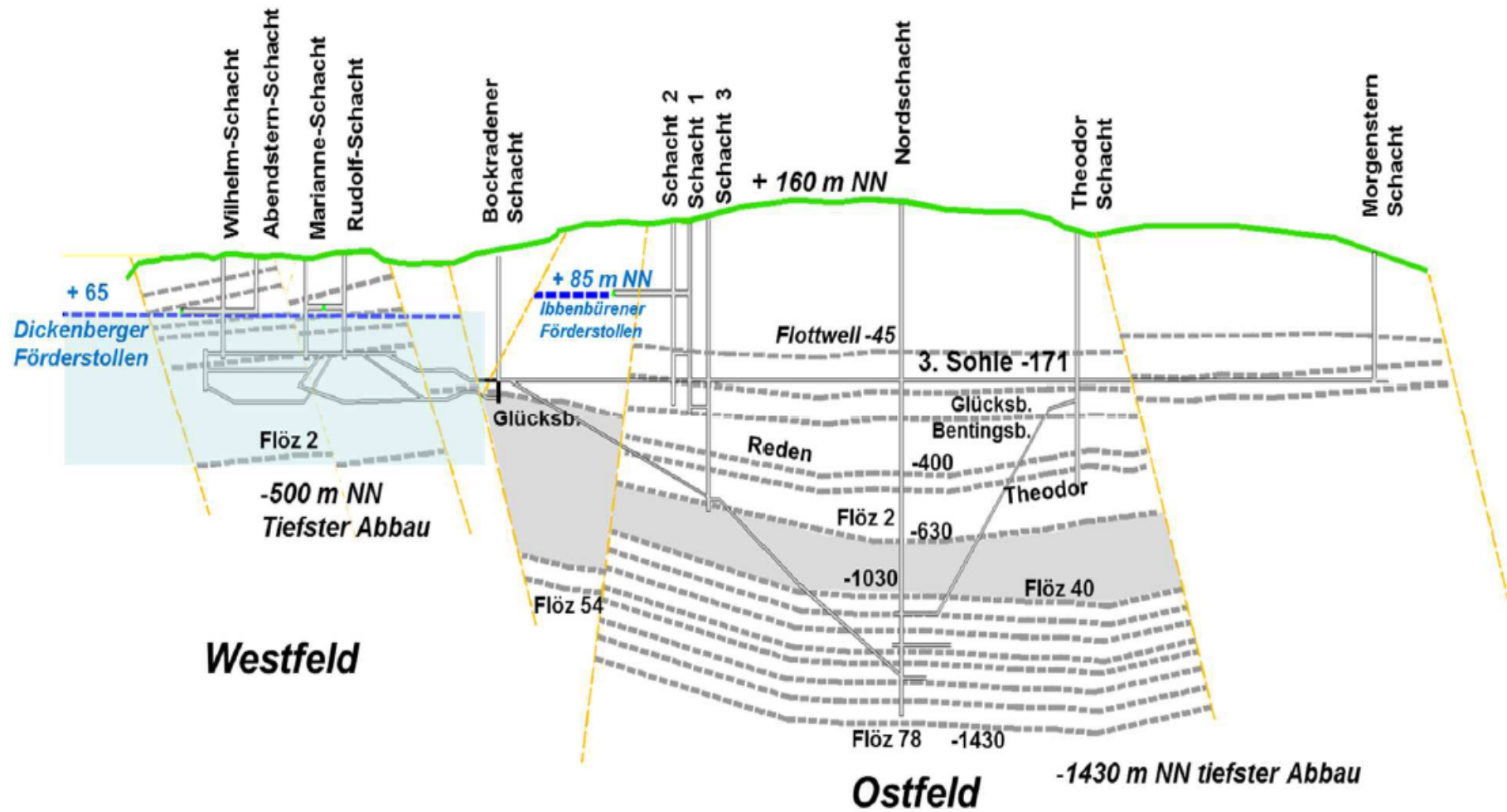
Anthrazitbergwerk Ibbenbüren



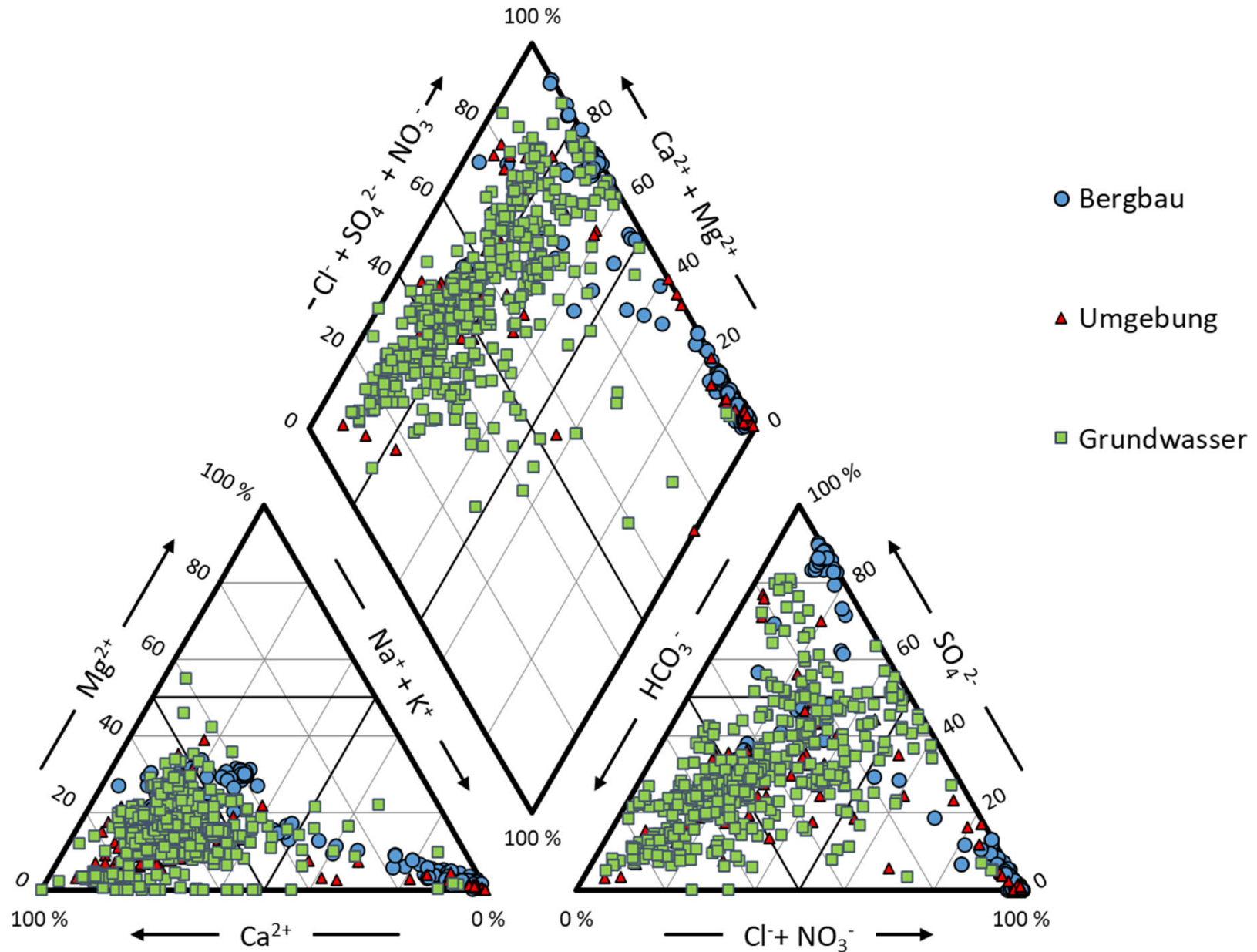
Lithiumkonzentrationen



Querprofil



Auswertung Ibbenbüren



Dickenberger Stollen



Kritische Rohstoffe



Kritische Rohstoffe 2020				
Antimon	Gallium	Lithium	Phosphor	Tantal
Baryt	Germanium	Magnesium	Phosphorit	Titan
Bauxit	Hafnium	Metalle der Platingruppe	Scandium	Vanadium
Beryllium	Indium	Naturkautschuk	Seltene Erden*	Wismut
Borat	Kobalt	Natürlicher Graphit	Siliciummetall	Wolfram
Flusspat	Kokskohle	Niob	Strontium	

Quelle: Europäische Union, 2020

* Schwere Seltene Erden = Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Scandium und Yttrium.

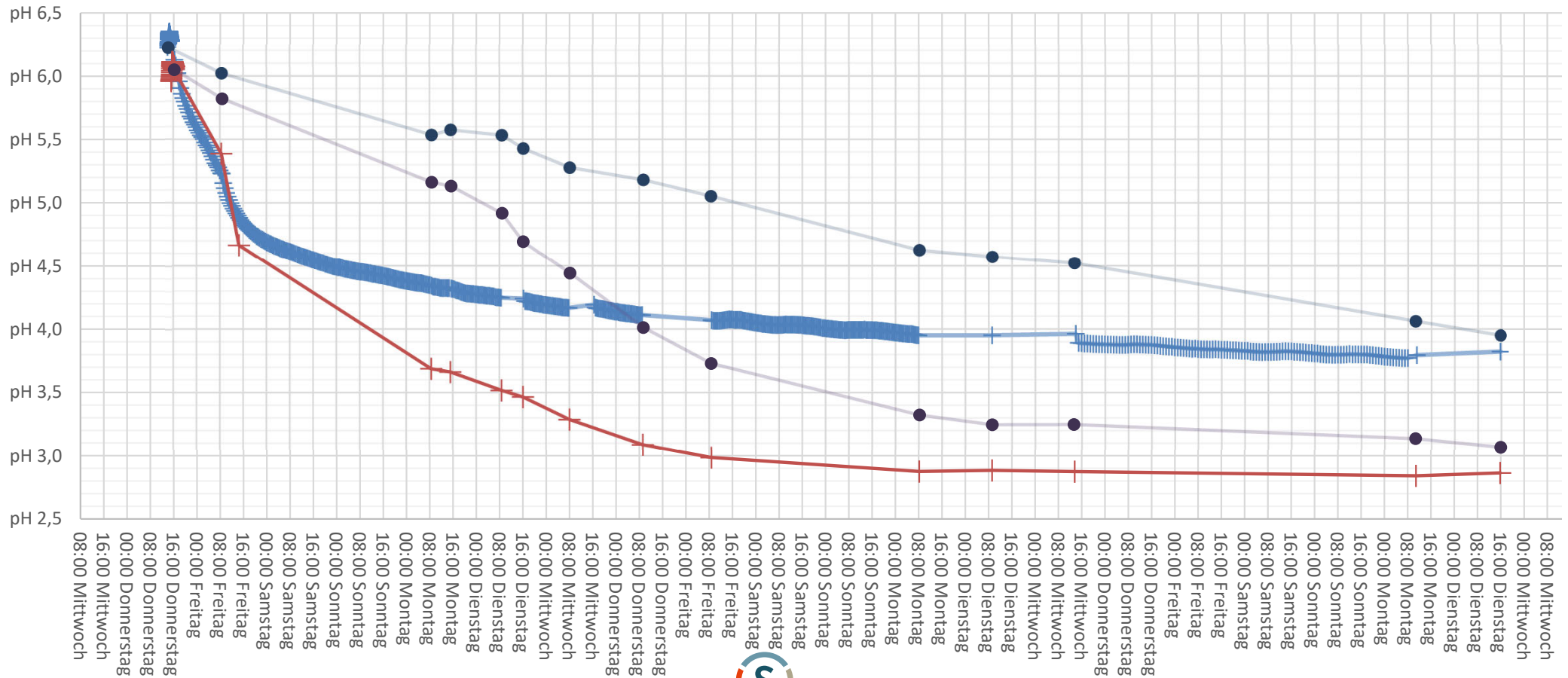
Leichte Seltene Erden = Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium und Europium

pH-Wert Änderungen



Probe Amtsnummer 86331

- + filtriert, ohne Kühlung, im offenen Behälter
- + unfiltriert, ohne Kühlung, im offenen Behälter
- filtriert gekühlt, im verschlossenen Behälter
- unfiltriert gekühlt, im verschlossenen Behälter



Seltene Erden



Tabelle 3, REE gemessen mit ICP-MS, im Vergleich dazu Ergebnisbericht Wasseranalytik LGB (Amtsnummer 8521, Probennummer W210907_001)

	Probe 1a [µg/L]	Probe 1b [µg/L]	LGB W210907_001 [mg/L]	LGB W210907_001 [µg/L]
Lanthan (La)	1,8	1,8	0,00206	2,1
Cer (Ce)	5,4	5,3	0,00590	5,9
Praseodym (Pr)	0,9	0,8	0,00090	0,9
Neodym (Nd)	4,4	4,3	0,00440	4,4
Promethium (Pm)	0,8	0,8	---	---
Samarium (Sm)	1,5	1,4	0,00150	1,5
Europium (Eu)	0,5	0,5	0,00060	0,6
Gadolinium (Gd)	2,9	2,9	0,00240	2,4
Terbium (Tb)	0,5	0,5	0,00053	0,5
Dysprosium (Dy)	2,8	2,7	0,00310	3,1
Holmium (Ho)	0,5	0,5	0,00060	0,6
Erbium (Er)	1,3	1,3	0,00140	1,4
Thulium (Tm)	0,2	0,2	0,00015	0,2
Ytterbium (Yb)	0,8	0,8	0,00090	0,9
Luthetium (Lu)	0,1	0,1	0,00010	0,1
Yttrium (Y)	21,3	21,2	0,01941	19,41

Probe 1a

Grubenwässer mit Niederschlag

Probe 1b

Grubenwässer ohne Niederschlag

Summe 44,01 µ/L

Sorptionsversuche



Smektitische Tone aus dem Westerwald

Sorptionsversuche wurden an:

- nicht modifizierten Tonen
- mit Säure aktivierten Tonen
- mit Na aktivierten Tonen

bei pH-Werten von:

- pH 3
- pH 4,5
- pH 6 durchgeführt.

Die Desorption erfolgte mittels Ammoniumacetat.

Adsorptionsversuche an Westerwälder Tone



		Ausgangslösung	Überstand nach Adsorption			Differenz Ausgangslösung - Überstand nach Adsorb.			Ausbeute Adsorption [%]		
		pH 3 - Null	n-Ton pH 3	H+-Ton pH 3	Na-Ton pH 3	n-Ton pH 3	H+-Ton pH 3	Na-Ton pH 3	n-Ton pH 3	H+-Ton pH 3	Na-Ton pH 3
mg/L	Li	0,3	0,3	0,3	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	50,0
	Al	0,7	4,2	26,9	0,0	-3,5	-26,2	0,7	-500,0	-3746,4	100,0
	Fe	8,7	0,0	0,2	0,0	8,7	8,5	8,7	100,0	97,4	100,0
	Ca	254	300,8	189,0	144,8	-46,8	65,0	109,3	-18,4	25,6	43,0
	K	16,7	20,5	11,7	12,2	-3,8	5,0	4,6	-22,6	29,9	27,2
	Mg	125	104,3	91,5	54,5	20,8	33,5	70,5	16,6	26,8	56,4
	Na	227	172,5	161,3	990,0	54,5	65,8	-763,0	24,0	29,0	-336,1
µg/L	La	1,8	29,1	14,3	0,0	-27,3	-12,5	1,8	-1516,7	-695,8	100,0
	Ce	5,6	64,7	39,8	0,2	-59,1	-34,2	5,4	-1054,5	-609,8	96,0
	Pr	0,9	8,9	4,2	0,0	-8,0	-3,3	0,9	-883,3	-366,7	100,0
	Nd	4,5	37,3	18,2	0,0	-32,8	-13,7	4,5	-728,3	-305,0	100,0
	Pm	0,9	9,5	4,5	0,0	-8,6	-3,6	0,9	-958,3	-400,0	100,0
	Sm	1,5	9,6	4,2	0,0	-8,1	-2,7	1,5	-540,0	-180,0	100,0
	Eu	0,5	3,3	1,4	0,0	-2,8	-0,9	0,5	-560,0	-170,0	100,0
	Gd	3,1	11,3	5,2	0,0	-8,2	-2,1	3,1	-262,9	-66,9	100,0
	Tb	0,5	1,4	0,7	0,0	-0,9	-0,2	0,5	-185,0	-35,0	100,0
	Dy	2,9	8,3	4,0	0,0	-5,4	-1,1	2,9	-184,5	-37,1	100,0
	Ho	0,5	1,3	0,6	0,0	-0,8	-0,1	0,5	-155,0	-20,0	100,0
	Er	1,6	4,2	3,3	0,0	-2,6	-1,7	1,6	-162,5	-106,3	100,0
	Tm	0,1	0,4	0,2	0,0	-0,3	-0,1	0,1	-275,0	-125,0	100,0
	Yb	0,9	2,7	1,4	0,0	-1,8	-0,5	0,9	-200,0	-50,0	100,0
	Lu	0,1	0,4	0,2	0,0	-0,3	-0,1	0,1	-275,0	-50,0	100,0
Y	16,7	40,9	24,3	0,6	-24,2	-7,6	16,1	-144,8	-45,5	96,4	

- Ton gibt Ionen ab
- Ton nimmt Ionen auf
- Na-Ton: vollständige SEE-Adsorption + Abgabe Na-Ionen
- H⁺-Ton + n-Ton: Überlagerungen aus geogenem Hintergrund

Ausbeute nach Adsorption pH 3



		Adsorption			Desorption			Recovery [%]		
		xg/L pro g Ton			xg/L pro g Ton			[%]		
		n-Ton pH 3	H+-Ton pH 3	Na-Ton pH 3	n-Ton pH 3	H+-Ton pH 3	Na-Ton pH 3	n-Ton pH 3	H+-Ton pH 3	Na-Ton pH 3
mg/L	Li	0,000	0,000	-0,006	0,000	0,000	0,000	0	0	0
	Al	0,140	1,049	-0,028	0,000	0,000	0,000	0	0	0
	Fe	-0,348	-0,339	-0,348	0,000	0,000	0,000	0	0	0
	Ca	1,870	-2,600	-4,369	9,660	0,775	11,986	- 516,51	29,81	274,36
	K	0,151	-0,200	-0,182	0,712	0,142	0,683	- 471,65	71,00	375,33
	Mg	-0,830	-1,340	-2,818	2,909	0,354	2,967	350,51	26,40	105,28
	Na	-2,180	-2,630	30,511	0,833	0,466	5,298	38,22	17,70	17,27
µg/L	La	1,092	0,501	-0,072	2,863	0,012	0,113	- 262,15	- 2,32	157,03
	Ce	2,362	1,366	-0,215	4,655	0,026	0,165	- 197,07	- 1,87	76,69
	Pr	0,318	0,132	-0,036	1,122	0,005	0,026	- 352,77	- 3,53	71,97
	Nd	1,311	0,549	-0,180	5,004	0,019	0,158	- 381,69	- 3,39	87,68
	Pm	0,345	0,144	-0,036	0,386	0,000	0,009	- 111,99	-	26,17
	Sm	0,324	0,108	-0,060	1,420	0,005	0,061	- 438,18	- 4,31	102,07
	Eu	0,112	0,034	-0,020	0,459	0,000	0,028	- 409,37	-	141,33
	Gd	0,326	0,083	-0,124	1,557	0,005	0,057	- 477,62	- 5,61	45,59
	Tb	0,037	0,007	-0,020	0,151	0,000	0,005	- 408,87	-	23,56
	Dy	0,214	0,043	-0,116	0,777	0,002	0,028	- 363,25	- 5,41	24,37
	Ho	0,031	0,004	-0,020	0,128	0,000	0,005	- 412,93	-	23,56
	Er	0,104	0,068	-0,064	0,361	0,005	0,014	- 346,87	- 6,85	22,08
	Tm	0,011	0,005	-0,004	0,026	0,000	0,000	- 232,74	-	-
	Yb	0,072	0,018	-0,036	0,133	0,000	0,007	- 184,25	-	19,63
	Lu	0,011	0,002	-0,004	0,016	0,000	0,000	- 148,11	-	-
	Y	0,967	0,304	-0,644	3,957	0,033	0,290	- 409,16	- 10,72	44,99

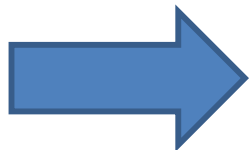
• Recovery: $\frac{\text{Desorption}}{\text{Adsorption}} * 100 \%$

Kobalt



Tab. 3.2: Parameter mit Geringfügigkeitsschwellenwerten gemäß Datennacherhebung und Neuauswertung 2014: Gesamtzahl der Messstellen, prozentuale Flächenabdeckung der ausgewerteten Hydrogeochemischen Einheiten und die auf die Gesamtfläche Deutschlands bezogenen flächengewichteten Mittel der 90. Perzentilwerte (Nationaler Basiswert) sowie die GFS-Werte nach LAWA 2004

Parameter		Gesamtzahl Messstellen	Flächenabdeckung (in %)	Nationaler Basiswert (flächengewichteter 90. Perzentil [$\mu\text{g/l}$])	GFS LAWA 2004 (in $\mu\text{g/l}$)
Antimon	Sb	14192	72%	0,17	5
Arsen	As	24136	97%	3,21	10
Barium	Ba	16456	97%	175	340
Blei	Pb	24082	93%	1,05	7
Bor	B	22194	96%	116	740
Cadmium	Cd	24272	87%	0,3	0,5
Chrom	Cr	24067	94%	1,75	7
Fluorid	F	16014	89%	269	750
Kobalt	Co	15073	82%	2	8
Kupfer	Cu	20747	96%	5,44	14
Molybdän	Mo	13538	84%	1,34	35



Kobalt



Tabelle 1: Originale Hydrochemie (ausgewählte Elemente) der Wässer aus dem Dickenberger Stollen gemessen mittels ICP-MS und IC.

	Ca	K	Mg	Na	Cl	NO₃⁻	SO₄²⁻
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Dickenberger Stollen - original	264	11,3	108	178	127	20,8	1504
	Co	Ni	Zn	Al	Mn	Fe	TS
	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Dickenberger Stollen - original	161	235	875	2,58	9,51	16,6	477

Schema Flüssig – Flüssig - Extraktion



Variante 1:

Flüssig – flüssig Extraktion mittels Cyanix272

Keine signifikante Änderung der Co und Ni Konzentrationen, aber Fe, Zn u.a.

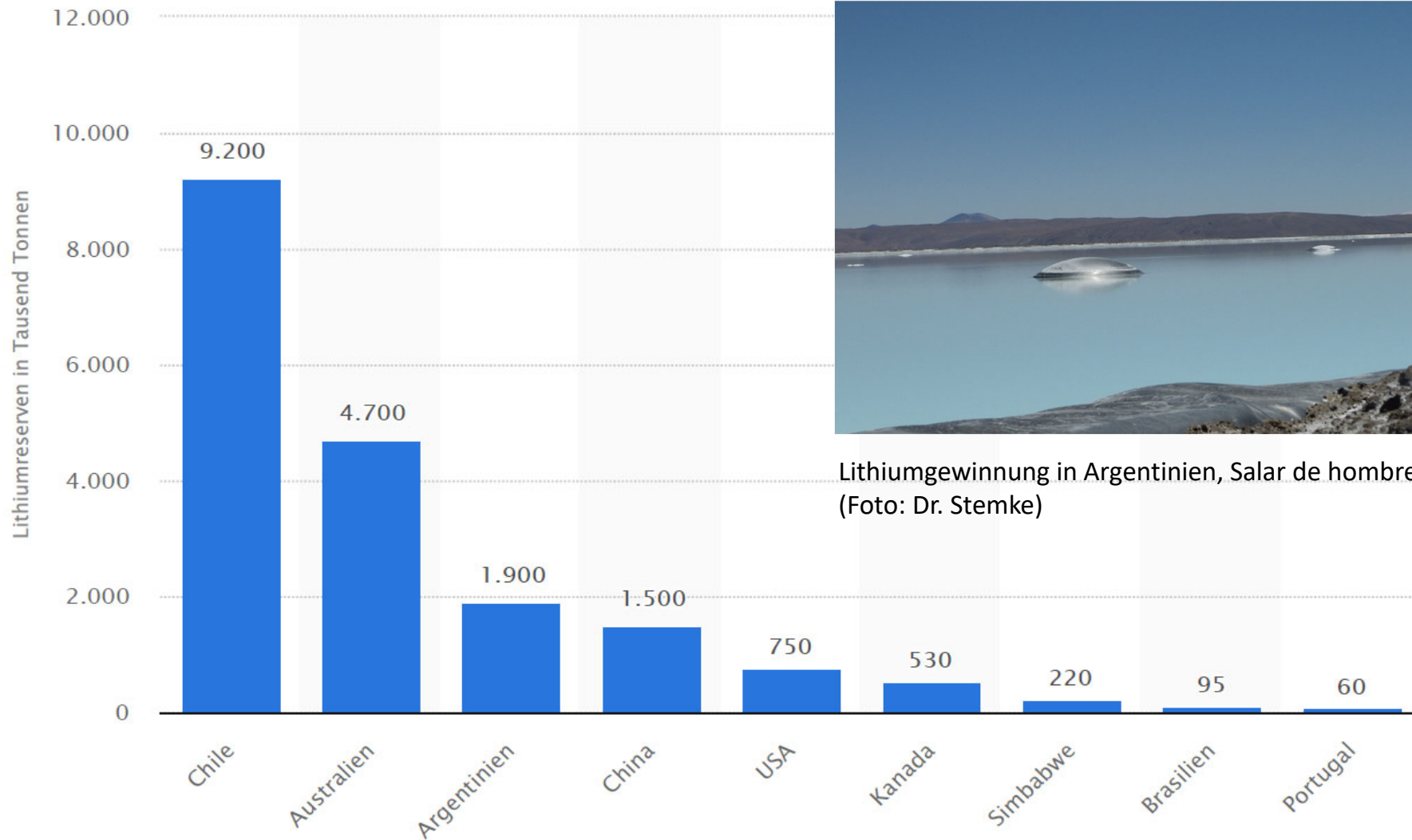
Variante 2:

Vorentfernung von Konkurrenzionen, Anhebung pH

➤ Starke Ausfällungen rötlicher Phasen

Neben Fe-Fällung auch Verringerung von Co, Ni, Zn, Al, Mn

Lithiumgewinnung



Lithiumgewinnung in Argentinien, Salar de hombre muerto (Foto: Dr. Stemke)

© Statista 2021

Lithiumkonzentrationen



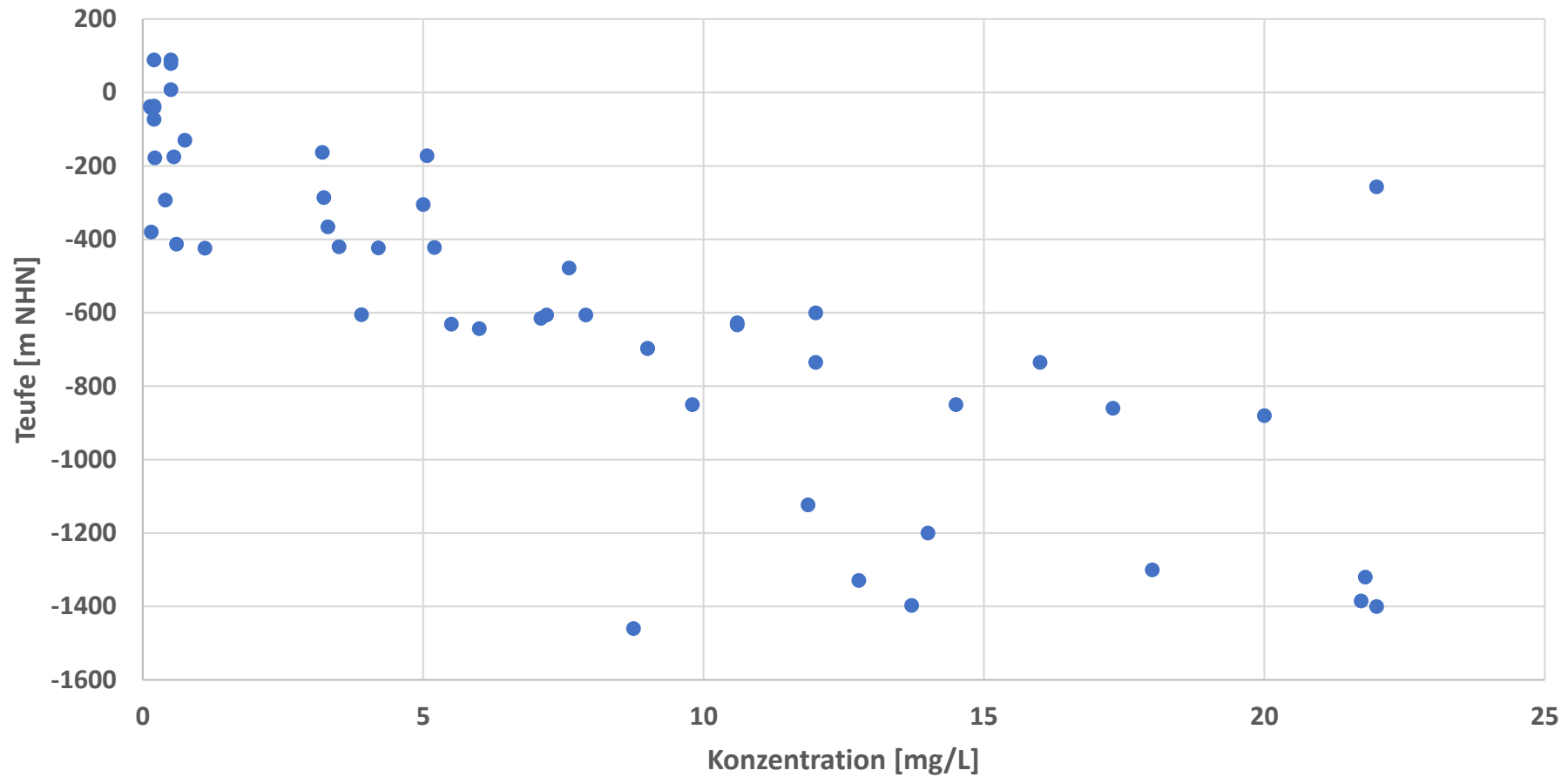
	Lithium ($\mu\text{g/l}$)	Literatur
Flusswasser	0,1 bis 400 Mittelwert: 23	Wedepohl (1978)
Meerwasser	190	Merkel & Sperling (1998)
Totes Meer	17.600	Ratner & Ludner (1964)
Thermalwässer	häufig: 2.000 – 5.000	Merkel & Sperling (1998)
Solen und Formationswässer	40 – 100.000 Mittelwert: 26.000	Merkel & Sperling (1998)
Solen Oberkarbon Ruhrgebiet	76.200	Käss (1964)
Oberrhein graben Tiefengrundwässer	200.000	Grimmer (2020)

Lithium Ibbenbüren



Tiefenabhängige Verteilung

Li



Lithiumgehalte Grubenwässer Ibbenbüren



Teufenbereich (m NN)	Anzahl der Analysen	Min. (mg/L Li)	Max. (mg/L Li)	Arithmetischer Mittelwert (mg/L Li)
> -250	11	0,10	3,2	0,81
-250 bis -500	10	0,15	7,6	5,2
-500 bis -750	12	3,9	16	8,5
-750 bis -1000	4	9,8	20	15,4
< -1000 m NN	3	14	22	18

Lithiumfrachten



Dickenberger Stollen

Abflussmenge im Mittel:	8,1 m ³ /min
Lithiumkonzentration im Mittel:	0,6 mg/L
Jahresfracht im Mittel:	~2.750 kg/a

Ostfeld (Prognose)

Abflussmenge im Mittel:	4,46 m ³ /min
Lithiumkonzentration im Mittel:	0,6 mg/L
Jahresfracht im Mittel:	~1.500 kg/a

Summe Frachten ~4.300 kg/a

Lithiumextraktion



Extraktion von Lithium mittels eines Sorbens auf MnO-Basis

Batch-Experimente zur Sorptionskinetik

Maximale Verringerung der Lithiumkonzentrationen im Sorptionseleuat um ca. 12,5%

Maximale Lithiumbeladung des Sorbens von 1,7 mg/g

Mit zunehmender Dauer der Versuche weitere geochemische Reaktionen

Untersuchungen zeigen, dass Li-Extraktion generell möglich ist. Zur Optimierung werden derzeit weitere Versuche geprüft

Ruhrgebiet



	Einheit														
	Mittelwert														
Al	mg/l	n.n.	k.A.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	k.A.	n.n.	n.n.	0,22	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
B	mg/l	0,81	2,04	1,67	1,86	0,68	2,15	1,74	0,47	2,44	0,92	1,97	1,22	2,49	1,7
Be	mg/l	n.n.	0,000052	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	k.A.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Co	mg/l	n.n.	0,048	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	k.A.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Li*	mg/l	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	k.A.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.
Mg	mg/l	65,07	1298,57	337,24	302,5	43,83	311,96	496,01	33,81	461,58	51,89	287,01	89,89	798,97	395,13
P	mg/l	0,041	0,19	0,035	0,11	0,12	0,094	0,06	0,16	0,09	0,076	0,043	2,8	2,51	2,65
Sr	mg/l	8,31	374,89	48,92	96,13	1,37	52	117,65	1,73	60,5	5,63	20,13	16,92	254,8	112,68
V	mg/l	n.n.	0,0018	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	k.A.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Eu*	mg/l	n.n.	k.A.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	k.A.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,11	n.n.
Ga*	mg/l	n.n.	k.A.	n.n.	14,9	0,0101	0,169	k.A.	0,0265	n.n.	0,109	0,167	n.n.	29,2	0,417
Gd	mg/l	n.n.	0,000097	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	k.A.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

* Es liegt nur eine Wasseranalyse vor
n.n. = nicht nachgewiesen
k.A. = keine Angaben

Publikationen



- Wieber, G.; Stemke, M. (2022): Kritischer Rohstoff Lithium: Gehalte und Potentiale in den Grubenwässern des stillgelegten Anthrazitbergwerkes in Ibbenbüren. Krefeld (Scriptum online).
- Stemke, M.; Wieber, G. (2022): Closure of German Hard Coal Mines – Effects and legal Aspects of Mine Flooding. – Mine Water and the Environment; doi:10.1007/s10230-021-00842-7.
- Wieber, G.; Stemke, M. (2021): Grundlagen des Wasseranstiegs in stillgelegten deutschen Steinkohlengruben. bbr 04-2021, S. 48-53.
- Stemke, M.; Wieber, G. (2021): Utilisation of mine water from abandoned mines - example “anthracite mine Ibbenbüren”, Germany. Proceedings IMWA-Tagung Wales.
- Wieber, G.; Stemke, M. (2019): Pump Tests In Deep Ore Mine Shafts For The Evaluation Of A Possible Geothermal Use. – In: Khayrulina, E.; Wolkersdorfer, Ch.; Polyakova, S.; Bogush, A.: Mine Water –Technological and Ecological Challenges. – p. 375 – 379; Perm, Russia (Perm State University).
- Wieber, G.; Stemke, M.; Wonik, T.; Enzmann; F.; Kersten, M. (2019): Stratification Dynamics and Geothermal Potential of a Deep Shaft in the Flooded Wolf Mine, Siegerland/Germany. Mine Water Environ (2019) 38:325-334 DOI 10.1007/s10230-019-00602-8

Publikationen



- Wieber, G.; Scheffer, E.; Stemke, M. (2019): Grubenwässer des ehemaligen Braunkohlebergbaus im Westerwaldrevier. Tagungsband 19. Altbergbaukolloquium Leoben.
- Wieber, G. & Scheffer, E. (2019): Die Hydrogeologie der ehemaligen Braunkohlegrube Alexandria im Westerwaldrevier, Rheinisches Schiefergebirge. – In: Mainzer geowiss. Mitt. 47: S. 147-162, 10 Abb., 3 Tab., Mainz (ISSN 0340-4404).
- Campos, J.A.; Barbosa, P.M.; Brandão, L.; Camargo de Azevedo, A.; Casanova, M.; Cord, A.; Gerner, N.; Giese, E.C.; Händel, F.; Jager, N.; Jessen, G.H.; Lepenies, R.; Marchezini, V.; Pujoni, D.; Salma, A.; Sánchez, A.S.; Schierz, A.; Stemke, M.; Ussath, M.; Val, P.; Whaley-Martin, K.; Yamamoto, F.Y.; Zorzal-Almeida, S. (2019): A new vision of sustainable management in mining and post-mining landscapes. Hrsg.: Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina e.V. Nationale Akademie der Wissenschaften, Halle (Saale). ISBN: 978-3-8047-4026-6.

Glückauf

und

vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit

