

Untersuchungen zur Geochemie des Zinks

KARL HANS WEDEPOHL

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Göttingen

(Received 19 February 1952)

ABSTRACT

A spectrochemical method for the determination down to $10^{-4}\%$ Zn in numerous rocks and minerals has been developed. By means of fractionated distillation the separation of Zn occurring in silicates and spinells from Zn in ZnS-bearing rocks has been made possible.

The result of 130 analyses confirms the figures given by CLARKE-WASHINGTON (1924) (0.004% Zn) and the unpublished results by V. M. GOLDSCHMIDT (1938) ($\leq 0.004\%$ Zn) for the abundance of Zn in the lithosphere.

GLIEDERUNG

	Seite
Einleitung	93
Methodik der Analyse	96
Anreicherungsverfahren	98
Apparatur	99
Probenvorbereitung	100
Gang der Analyse	101
Aufnahme der Eichkurven	101
Modifizierungen	103
Methodik einer Trennung des als Sulfid vorkommenden Zinks von dem in Silikaten vor-	
handenen	103
Auswertung	105
Der Zinkgehalt der Minerale magmatischer Entstehung	106
Geochemische und kristallographische Zusammenhänge	110
Der Zinkgehalt der Eruptivgesteine	114
1. Basische Gesteine	115
2. Intermediäre Gesteine	118
3. Saure Gesteine	119
Ergebnisse der Eruptivgesteinsanalysen	122
Der Zinkgehalt der Sedimentgesteine	124
Verwitterungserscheinungen und Mobilisation des Zn-Gehaltes	124
Transport des Zinks	128
Vorwiegend pelitische Sedimente	128
Vorwiegend psammitische Sedimente	132
Vorwiegend chemische und biogene Sedimente	133
Ergebnisse der Sedimentgesteinsanalysen	136
Zinkbilanz der oberen Lithosphäre	137
Zusammenfassung	139
Literatur	140

EINLEITUNG

Untersuchungen über die geochemische Verteilung des technisch und chemisch bedeutenden Elementes Zink sind selten. Die Zahl zuverlässiger Analysen auf Zink an Mineralen und Gesteinen in den wichtigen Größenordnungen von 10^{-1} — 10^{-4} Gew.-% ist nicht groß. Zu einer allgemeinen Diskussion über die Häufigkeit und das geochemische Verhalten eines Elements sind Analysen notwendig, die weder an regional

noch genetisch einseitig ausgesuchten Proben durchgeführt sind. Die Untersuchungen dürfen sich nicht wegen der Nachweisbarkeitsgrenze eines analytischen Verfahrens nur auf bestimmte Gesteinstypen und Minerale beschränken. Ergebnisse sind für die oben erwähnten Probleme wertlos, wenn die Unterschiede im Gehalt des Untersuchungselements bei verschiedenen Gesteinstypen geringer als die möglichen Fehler sind. Hoffentlich trägt die folgende Arbeit dazu bei, einige dieser Mängel zu beheben und Lücken zu schließen. Sie stellt nicht den Anspruch, die geochemische Verteilung des Zinks vollständig zu erfassen.

Zunächst seien die wichtigsten Arbeiten, die sich mit dem Problem befassen oder analytische Daten liefern, in ihrer Reihenfolge referiert. Eine breitere Darstellung ist nötig, um die weitere Verwendbarkeit vorhandener Werte im Zusammenhang mit der Zuverlässigkeit der Bestimmungsverfahren und der Probenwahl zu diskutieren.

Die ersten Angaben kritischer Analytiker finden sich in der Zusammenstellung von Gesteins- und Mineralanalysen 1880—1914 von CLARKE [1]. Nur eine geringe Zahl der aufgeführten Gesteine (30 von 2000) ist im Zinkgehalt erfaßt, und zwar sind es die mit mehr als 0,01 % Zn. Die relativ hohen Zinkwerte von Dioriten, Porphyren, Graniten, Monzoniten usw. sind verständlich, wenn man feststellt, daß die Gesteine fast ausschließlich von Lagerstätten oder aus ihrer Nähe stammen. Zusätzliche Angaben von größeren Konzentrationen in ihnen nachgewiesener Sulfide bestätigten die Vermutung, daß die Erzkörper die analysierten Gesteine beeinflusst haben. Die von CLARKE zitierten Analytiker bestimmen das Zink nach HILLEBRAND [2] in der Ammoniumsulfidfällung der mit Soda aufgeschlossenen Substanz in Einwagen von 90—300 g. — Die späteren Analysen der Hillebrand-Schule sind nach Verfahren durchgeführt, die in den Puffersubstanzen modifiziert wurden, z. B. um eine bessere Zink-Mangan-Trennung in der Sulfidfällung zu erreichen [3]. Erfahrungsgemäß fallen die Werte nach diesen chemisch-analytischen Methoden bei Spurenelementen zu niedrig aus. Die Ergebnisse leiden außerdem unter den grundsätzlichen Fehlermöglichkeiten großer Einwagen. HILLEBRAND weist darauf hin, daß Spurenanalysen auf Zink durch den Zinkgehalt der Glasgeräte (manchmal 3—10 % Zn) beeinflusst werden können.

Der erste Durchschnittswert für den Zinkgehalt der Eruptive und Sedimente, der nicht allein auf bergmännischen und lagerstättenkundlichen Schätzungen (VOGT [4]) beruht, wird von CLARKE und WASHINGTON (1924) in „The Composition of the Earth's Crust“ [5] gegeben. Dieser Wert richtet sich hauptsächlich nach: Analysen der Mischproben von Missourieruptiven, silurischen und karbonischen Kalken nach ROBERTSON [6], von 235 Mississippischlammproben, 51 Roten Tonen (Challenger), 52 landnahen tonigen Ablagerungen und 329 amerikanischen Eruptiven nach HILLEBRAND, CLARKE und STEIGER [7]. Zur Berechnung des Durchschnitts sind ferner Untersuchungsergebnisse von VERNADSKY, DE LAUNAY, BEYSLAG, VOGT, LINDGREN und WASHINGTON (zitiert: [9], S. 20) benutzt. Der von CLARKE und WASHINGTON berechnete Wert der Zinkkonzentration in den Eruptiven ist 0,004 %. Nach den Schätzungen der beiden Autoren machen die Eruptive 95 % der Erdkruste, d. h. der äußeren 16 km Erdschale, aus.

G. BERG verändert den Wert von 0,004 % nur nach allgemeinen vergleichenden Überlegungen auf 0,006 % [8], bzw. 0,0057 [9]. Diesen nicht auf neue Analysen gestützten Wert und die oben erwähnten 4 CLARKESchen Durchschnittsproben findet man in späteren Zitaten immer wieder.

IDA und WALTER NODDACK [10a] diskutieren 1930 die aus der Literatur bekannten Ergebnisse. Sie halten nach ihren eigenen seit 1922 ausgeführten 1600 Mineralanalysen und einer Analyse des Durchschnitts von 110 häufigen Eruptiven verschiedener Erdteile auf Spurenelemente eine Zinkkonzentration von 0,02 % für die mittlere der Erdkruste. 1934 geben dieselben Verfasser 0,007 an [10b].

VERNADSKY bezieht 1930 in seine geochemischen Betrachtungen [11] zum ersten Male betont die Biosphäre ein. Nach dem derzeitigen Stand der physiologischen Untersuchungen über Spurenelemente gibt er die Konzentration von Zink in Organismen in der Größenordnung von 0,1—0,01 % an. Diese Anreicherung weist auf die Bedeutung des Elements im organischen

Leben hin und lenkt die Aufmerksamkeit auf die geochemische Untersuchung von organogenen Sedimenten.

Die bisherigen Daten sind fast ausnahmslos mit Hilfe gravimetrischer analytischer Verfahren an großen Probeneinwagen gewonnen. — NODDACKs arbeiteten wahrscheinlich röntgenspektroskopisch mit vorausgehender Anreicherung. — Die Werte der folgenden Arbeiten sind größtenteils mittels Kolorimetrie und optischer Spektralanalyse erhalten worden. Die Nachweisbarkeit ist damit unter Verwendung geringer Substanzmengen gestiegen. Auch die Fehlergrenze läßt sich je nach den Ansprüchen des Analytikers gegenüber den alten Verfahren senken.

DAS von HELLMUT FISCHER [12a] 1926 vorgeschlagene Verfahren zur Mikrobestimmung von Zink mit Diphenylthiocarbazon (Dithizon) wird von ihm und Mitarbeitern bis 1936 [12b] zu einer spezifischen quantitativen Methode ausgearbeitet. Die Nachweisgrenze liegt bei 10^{-2} bis 10^{-3} % Zn und kann durch extraktive Anreicherung eventuell gesteigert werden. Gute Bestimmungen sind wegen der in Gesteinen zu erwartenden Gegenwart vieler Elemente durch mehrere Vorsichtsmaßnahmen verhältnismäßig umständlich. Mit Fehlern von ± 10 % ist zu rechnen.

GOLDSCHMIDT zitiert in seinen älteren geochemischen Arbeiten [13a—13c] neben physikalisch-chemischen und strukturtheoretischen Überlegungen über das geochemische Verhalten von Zink die bisher erwähnten Werte. Erst 1938 bezieht er sich im 9. Band [13d] seiner geochemischen Verteilungsgesetze auf seine eigenen und seiner Mitarbeiter (NILS H. BRUNDIN, H. HÖRMANN) bisher unveröffentlichten analytischen Untersuchungen. Die Werte von Mineralen, Eruptiven, Sedimenten und Meteoriten sind optisch-spektralanalytisch nach der Kohlenbogenmethode gefunden. Die Auswertung beruht wahrscheinlich auf halbquantitativen Abschätzungen nach Vergleichsaufnahmen bekannter Konzentrationen. Als Ergebnis gibt GOLDSCHMIDT $\leq 0,004$ % Zn in der Erdkruste an.

OTTEMANN veröffentlicht 1941 Analysenergebnisse [14] mit 20 Zinkwerten von Graniten und gesteinsbildenden Mineralen des Oberharzes nach einer sehr zuverlässigen und empfindlichen, aber komplizierten und kostspieligen Methode. Die leichtflüchtigen Elemente werden aus 3-g-Proben im elektrisch auf 1200° C geheizten Quarzrohr ausgetrieben. Auf Grund fraktionierter Destillation werden die Elemente im Wärmegradienten längs des Rohrendes getrennt. Die Sublimate untersucht er gravimetrisch und spektralanalytisch.

Die Spurenelementuntersuchungen von SANDELL und GOLDICH [15] an einer größeren Zahl amerikanischer Eruptive berücksichtigen neben 7 anderen Elementen das Zink. Sie erhalten im Durchschnitt für 25 basische Gesteine 0,013 % und für 29 saure 0,0063 % Zn, was im Mittelwert der Erdkruste etwa 0,008 % Zn entspricht. Alle Analysen sind nach der von SANDELL modifizierten Dithizonmethode ausgeführt. Dabei kann man Zn, Cu und Pb in einem Aufschluß bestimmen.

Die Probenauswahl richtet sich bei SANDELL und GOLDICH nach petrographisch und chemisch sorgfältig untersuchten Gesteinen. Der nach diesen Analysen ermittelte Durchschnittswert der Eruptive berücksichtigt nicht die Massenanteile der verschiedenen Gesteinstypen, sondern ist einfach das Mittel der untersuchten Proben.

LUNDEGÄRDH [16] faßt seine mannigfaltigen Untersuchungen über den Zinkgehalt schwedischer eruptiver, sedimentärer und metamorpher Gesteine in 3 Arbeiten 1946—1949 zusammen. Seine Resultate sollen im Zusammenhang mit den eigenen Analysen wie mit denen von OTTEMANN, SANDELL und GOLDICH später diskutiert werden. Die Angabe des mittleren Fehlers von ± 15 —25 % für das von ihm angewandte Verfahren erscheint zu günstig, wenn man bedenkt, daß die Werte durch Bestimmung der Absoluttransparenz gewonnen worden sind. Erfahrungsgemäß sind derartige Methoden bei komplexen Substanzen, wie sie die Gesteine und viele Minerale mit ihren wechselnden Alkaligehalten darstellen, schlechter reproduzierbar. Außerdem wird auf die bei Absolutintensitätsmethoden unumgängliche genaue Einwage verzichtet und die Intensität erniedrigendes NaCl den Proben beigemischt.

HEIDE und SINGER [17] veröffentlichen 1950 nach der Dithizonmethode mit einem Fehler von ± 10 % gefundene Cu- und Zn-Konzentrationen verschiedener Proben eines Muschelkalk-Röt-Profiles.

Eine Reihe weiterer, über die Literatur verstreuter Werte und Einzelheiten schon zitierter Arbeiten werden im Zusammenhang mit den eigenen Untersuchungen in den folgenden

Abschnitten erwähnt. Als für die Mikroanalyse auf Zink seltener angewandt, aber doch gebräuchlich, verdienen unter anderem noch folgende Methoden erwähnt zu werden: Spektralanalyse mit dem Lösungsfunken [18], polarographische [19] und chemische Verfahren (Sammelreferat [20]).

Diese Zusammenfassung läßt wohl erkennen, daß eine Reihe von Fragen in der Untersuchung der geochemischen Verteilung des Zinks ungelöst ist und Widersprüche in der Literatur zu einer Nachprüfung auffordern.

METHODIK DER ANALYSE

Die folgenden Untersuchungen sollen dazu dienen, ein relativ einfaches, gut reproduzierbares Verfahren zu finden, mit dem man möglichst sichere Werte von Zinkkonzentrationen in Mineralen und Gesteinen verschiedenster Zusammensetzung erhält. Keineswegs darf eine große Zahl von Analysen durch Mängel in der Methodik erkauft werden. Die Annahme, bei einer großen Zahl einen guten Mittelwert zu erhalten, ist in diesem Falle irrig, da man wegen vorliegender systematischer Fehler nicht mit statistischen Schwankungen um den wahren Wert rechnen darf. Mit dem Vorsatz, auf die Zuverlässigkeit des Verfahrens möglichst große Sorgfalt zu verwenden, kann man vielleicht etwas zur Klärung der oben zitierten unbefriedigend großen Differenzen zwischen den Resultaten der verschiedenen Autoren tun. Viele Dinge lassen sich auch durch eine kleinere, aber sorgfältig ausgewählte Zahl von Proben belegen.

Das Verfahren: Alle Untersuchungen werden optisch-spektralanalytisch mit der Anregung im Kohlebogen durchgeführt [21b]. Die damit verbundenen Anreicherungsmöglichkeiten, die MANNKOPFF und PETERS in ihrer grundlegenden Arbeit [21a] anführen, sind für die geochemische Spurenanalyse sehr gut ausnutzbar.

Grundsätzlich haben die spektralanalytischen Verfahren unter anderem folgende Vorteile, die ihre Verwendung an dieser Stelle rechtfertigen: Absolute Eindeutigkeit des Nachweises bei Verwendung von Linien ohne Koinzidenz; spätere Kontrolle zurückliegender Analysen an Hand der photographischen Platten; gleichzeitige Aufnahme vieler begleitender Elemente und ihre Abschätzmöglichkeit. Ausbaufähigkeit für Spezialprobleme (fraktionierte Destillation, Steigerung des Anreicherungseffektes durch Kombination mit chemischen Methoden).

Die quantitative, leitprobenfreie Methode beruht auf dem relativen Intensitätsvergleich der Linien des Untersuchungs- und eines Zusatzelementes. Die Intensitäten erhält man durch photometrische Messung der Schwärzungen der betreffenden Linien und zusätzlicher Intensitätsmarken auf der photographischen Platte, nach denen eine Schwärzungskurve gezeichnet wird. Die den relativen Intensitäten zugeordneten Konzentrationen entnimmt man einer vorher nach gestuften Eichproben aufgenommenen sogenannten Haupteichkurve [22]. Das Zusatzelement wird allen Proben in Form einer stöchiometrisch bekannten Verbindung in ständig gleicher Konzentration beigemischt. Die Intensitätsmarken für jede Platte sind mit einem in die Optik abgebildeten Eisenbogen hergestellt, dessen Lichtbündel durch einen rotierenden, logarithmisch eingeteilten Sektor gestuft wird.

WEBB, GOOS [24] und KOCH [25] halten nach eingehenden Untersuchungen grundsätzlich die Verwendung des Sektors für gerechtfertigt, während das in der Anleitung zur chemischen Spektralanalyse von SEITH und RUTHARD [26] bestritten wird. Es gibt Bedingungen, unter denen sich Intermittenzeffekt und Abweichung vom BUNSEN-ROSCOE'schen Reziprozitätsgesetz kompensieren. Als ausreichende Drehfrequenz wird $n = 250$ angenommen.

Voruntersuchungen. Die wichtigsten Daten des verwandten apparativen Aufbaus sind aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen: Die Proben werden aus spektralreinen [27]

Kohlekathoden (5-mm-Siemens-Plania „E“ mit 25 mm tiefer Bohrung, die 1 mm Durchmesser hat) verdampft. Die Abbrandphasen zu je 30 sec sind mit dem *Hilger*-Autokollimationspektrographen (E 1) unter Abbildung der Lichtquelle auf den Spalt aufgenommen. — Eingangsspannung des Bogenkreises 200 V, Stromstärke 6—7 A, Elektrodenabstand 10 mm. Abbildung mit 3facher Vergrößerung auf den Spalt (Quarzlinse $f = 45$ cm). Die Bogenachse wird durch ein Reversionsprisma senkrecht zum Spalt gestellt, um bei allen Aufnahmen dasselbe Niveau innerhalb der Bogensäule (1 mm über der Kathode) abzubilden. Der Glimmschichteffekt ergibt in Richtung der Bogenachse einen zum Photometrieren ungeeigneten starken Intensitätsabfall. Bei Verwendung eines Reversionsprismas stört dagegen nur der schwächere Intensitätsabfall zum Bogenmantel hin. Man photometriert das dem Bogenkern entsprechende Konzentrationsmaximum. Die Spaltbreite ist 0,01 mm. Mit Hilfe einer vergrößerten Kontrollabbildung gelingt es, unter gleichzeitiger Überwachung und Regulierung der Stromstärke die Bedingungen während der Aufnahme konstant zu halten.

Zur photographischen Aufnahme der Spektren werden Perutz Silbereosinplatten benutzt. Die Schwärzungen sind mit dem Zeiß-Spektrallinienphotometer (0,23 mm Spaltbreite, 30fache Vergrößerung der Linie auf den Spalt) ausgemessen. Das durch die von der Schicht befreite Platte fallende Licht ergibt einen Galvanometeraussschlag von $E_0 = 300$ Skalenteile.

In den ersten Untersuchungen wird:

- a) die geeignete Zinklinie,
- b) das Bezugselement und die Bezugslinie ausgewählt,
- c) die Nachweisgrenze festgestellt.

a) Die empfindlichste Linie (Grundlinie) von Zink liegt bei 2138,5 Å im kurzwelligen Ultraviolett im Bereich der Absorption der Platten und beginnender Absorption des Quarzes. Die Linie 3345,02 Å des charakteristischen Triplets (3345,0 Å, 3302,6 Å, 3282,3 Å) hat im ultravioletten Bereich die nächstgrößte Intensität und ist störungsfrei. Die eventuell störende Ca-Linie 3345,51 Å wird bei der Dispersion des *Hilger*-Spektrographen gut getrennt. Allerdings liegt die Zinklinie 3345,02 Å mitten in dem etwa 9 Å breiten Bereich besonders starker CN-Banden. Eine Untergrundkorrektur ist deshalb unbedingt notwendig. Da die Linie halb über einer Bande und halb über dem Zwischenraum zwischen 2 Banden liegt, wird als Untergrundschwärzung ein Mittelwert von Maximum und Minimum einiger benachbarter Banden gewählt. Zur Korrektur subtrahiert man nach Umrechnung über die Schwärzungskurve die Untergrundintensität von der Intensität Linie plus Untergrund. Von einer umständlichen Transformation der Schwärzungskurve z. B. nach SEIDEL oder KAISER [28] wird abgesehen, weil der Absolutfehler des Verfahrens das nicht rechtfertigt.

b) Das Bezugselement wird nach dem Prinzip weitgehender Ähnlichkeit zum Zink im chemischen Verhalten und in den physikalischen Konstanten (Ionisationsspannung, Siedepunkt des Elements und analoger Verbindungen) ausgesucht. Sehr wichtig ist, daß das Element eine Linie mit mittlerer Empfindlichkeit aber weitgehend ähnlicher Anregungsspannung wie Zn 3345,02 Å in der Nähe dieser Linie hat (über den Abstand Bezugslinie—Untersuchungslinie siehe „Plattenfehler“ bei PREUSS [29] und KAISER [30]). Das durchschnittliche Vorkommen des Bezugselementes in Gesteinen muß mindestens 2 Zehnerpotenzen unter der Durchschnittskonzentration von Zink liegen. Diesen Bedingungen genügt weitgehend das Cadmium mit seiner Linie 3252,525 Å:

	Zn	Cd
Ionisationsspannungen	9,37 eV	8,9 eV
Anregungsspannungen der verwendeten Linien	7,7 eV	7,7 eV
Siedepunkte (oder Sublimationspunkte)	906° C	767° C
Siedepunkte (oder Sublimationspunkte) (Sulfid)	1000° C	980° C
	(1178° C?)	
Siedepunkte (oder Sublimationspunkte) (Oxyd)	1400° C	1390° C

Ähnliche Ionisationsspannungen sorgen für die Einstellung ähnlicher Konzentrationsgradienten beider Elemente in Richtung der Bogenachse. Die Ähnlichkeit der Anregungsspannungen ist nötig, um bei wechselnden Anregungsbedingungen gleiche Relativkonzentrationen in der abgebildeten Schicht der Bogensäule zu haben. Diese Bedingungen ändern sich bei der Verschiedenartigkeit geochemischer Proben erheblich. Es liegen nicht die von KAISER [28b]

definierten „Proben gleicher Art“ vor. Die Konzentration des Elements mit der niedrigsten Ionisationsspannung — in unserem Falle meistens Kalium — bestimmt weitgehend die Bogen-temperatur. Hohe Alkalikonzentrationen erniedrigen die Bogentemperatur stark. Die Molekülbanden verschwinden hierbei. Bei Gleichheit der Anregungsspannungen ihrer Analysenlinien reagieren Zink und Cadmium also auf Anregungsänderungen gleich. — Die Ähnlichkeit der effektiven Siedepunkte äußert sich in nur geringen Differenzen der Siedezonen der beiden Elemente in der Kohle. Auf die Fehler bei größeren Differenzen durch die Phasenverschiebung von Schwankungen hat R. MANNKOPF [61] hingewiesen. Beispiele sind von E. KRAMER bearbeitet worden [31].

Als Durchschnittskonzentration von Cadmium geben RANKAMA und SAHAMA [32] 1949: 0,000015 % für die Erdkruste an. Da die Linie 3252,525 Å bei gleicher Konzentration mehr als 10mal schwächer als die Zinklinie 3345,02 Å ist, stört das in den Proben ursprünglich schon vorhandene Cd das Verfahren nicht.

Die Cadmiumlinie liegt zwischen den Titanlinien: 3252,85 Å und 3251,81 Å, von denen die langwellige bei hohen Titankonzentrationen höchstens die Untergrundmessung auf der einen Seite der Cd-Linie verhindert.

Zur Aufstellung der Schwärzungskurve jeder Platte wird die logarithmisch in ihrer Intensität abgestufte Fe-Linie 3306,36 Å benutzt, die günstig mitten zwischen der Zn- und der Cd-Linie liegt.

c) Zur Festlegung der Nachweisgrenze werden Proben abgestufter Konzentration hergestellt. Eichsubstanz ist vorher analysierter Hemimorphit — $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ — in pulverisiertem, zinkfreiem Dörentruer Quarz. Bei der Verwendung von Zn oder ZnO als Eichsubstanz liegt beim Abbrand ein stärkerer Anreicherungseffekt vor. Das Volumen gefüllter Kathodenbohrung, aus dem das Zink der ersten 30 sec Abbranddauer stammt, ist erheblich größer, als bei ähnlichen Aufnahmen mit Hemimorphit, Angaben über die Nachweisbarkeitsgrenze, die mit ZnO gewonnen sind, lassen sich nicht mit den unter Bedingungen geochemischer Proben erhaltenen vergleichen, in denen das Zn hauptsächlich an Silikate gebunden vorkommt.

Grundsätzlich ist festzustellen: Eichproben müssen aus chemisch den Untersuchungsproben möglichst ähnlichen Substanzen hergestellt werden, um keine verkehrten Vorstellungen über die Empfindlichkeit der Methode in ihrer geochemischen Anwendung zu haben und eine Fehlerquelle [31] auszuschalten.

Zur Herstellung der Eichproben ist ein 15 min dauerndes [23] Durchmischen der gut pulverisierten Substanzen in der Achatreibschale ausreichend. Die niedrigen Konzentrationen gewinnt man durch Verdünnen höherer.

In unserem Falle ergibt sich $2 \cdot 10^{-2}$ % Zn als untere Grenze der bei Verwendung von Silbereosinplatten nachweisbaren Konzentration. Zu ähnlichen Werten kommen KONISHI und TSUGE [32], die grundsätzliche Untersuchungen über die Verwendbarkeit spektralanalytischer Methoden zu agrikulturchemischen Bestimmungen anstellen.

Anreicherungsverfahren

Eine Nachweisbarkeit von $2 \cdot 10^{-2}$ % Zn ist für die vorgesehenen geochemischen Untersuchungen allerdings zu gering. Die Empfindlichkeit muß durch ein Anreicherungsverfahren gesteigert werden.

Gute Erfolge mit der Anreicherung leichtflüchtiger Elemente durch fraktionierte Destillation hatten bisher ROSE und BÜSE [34] 1936, OTTEMANN [14] 1940 und PREUSS [35].

Im Prinzip beruhen alle diese Verfahren auf der Konzentrationssteigerung der leichtflüchtigen Elemente im Bogengas gegenüber der eingewogenen Probe, indem man die Heiztemperatur unterhalb der effektiven Siedepunkte der Hauptkomponenten hält. Während beim gewöhnlichen Kohlebogenverfahren der Probenraum samt der Probe abbrennt, ist bei diesen Methoden der geheizte Probenraum und der Anregungsbogen lokal getrennt. Der Anreicherungsgrad richtet sich nach der Vergrößerung der Substanzmenge (von 30 mg durchschnittlich auf 1–3 g).

OTTEMANN erhält als Grenzkonzentration 0,00001—0,00005 % Zn (entgegen seiner Abschätzung S. 152) und PREUSS 0,0001 % Zn. Allerdings wird der Vorteil großer Empfindlichkeit mit einem erheblichen Aufwand von Apparaturen erkauft. OTTEMANNS Verfahren, das auf Erfahrungen von BÖSE aufbaut, ist in der Einleitung bereits geschildert worden. Er benötigt außer der Heizvorrichtung und 2 Spektrographen eine Hochvakuumanlage, da er die abdestillierenden Gase gleichzeitig im Entladungsrohr untersucht. Das auftretende Fluor zerstört fast bei jedem Experiment die Pt-Elektroden. Außerdem wird für jede Analyse ein neues 60 cm langes Quarzrohr benötigt.

PREUSS benutzt einen Kohlerohrfen an Stelle des Quarzrohres. Die abdestillierenden leichtflüchtigen Elemente werden von durchgeleitetem Spülgas (CO_2 , N_2 , Ar) in den Anregungsbogen transportiert. Als Nachteil seien erwähnt: Umständliches Reinigen der großen Kohlerohrteile bei 3000°C , große Gasmengen des Spülgases erleichtern die Bandenbildung. Als mittlerer Fehler des Durchschnitts von 10 Aufnahmen werden 50 % angegeben.

Um der Forderung nach einem möglichst einfachen Verfahren in Aufbau und Durchführung gerecht zu werden, ist für unsere Zwecke eine neue Methode ausgearbeitet worden.

Apparatur

Das Prinzip der Heizung des Probenrohres mit einem zweiten Bogen ist 1947 durch MANNKOPFF erprobt worden. Auf dessen Vorschlag hin soll es zur Anreicherung für die zu entwickelnde Analysenmethode angewendet werden.

Die Werkstatt des Göttinger Instituts baute für diesen Zweck das in Abb. 1 dargestellte Bogenstativ. In Voruntersuchungen werden die günstigsten Elektrodenformen und -anordnungen gesucht.

Es gilt vor allem, die Störung des den Untergrund der Aufnahmen wesentlich erhöhenden diffusen Lichtes des Heizbogens weitgehend auszuschalten. Als besonders günstig stellt sich dabei eine horizontale Anbringung des die Probe enthaltenden Kohlerohrs heraus. Bei dieser Anordnung steht der Heizbogen nicht mehr senkrecht unter dem Analysenbogen. Die Konvektion der unteren Bogensäule reicht dann nicht in die obere und kann so kein weiteres CN-Gas zur Bandenbildung liefern. Außerdem hat sich eine Asbestblende mit einer Öffnung von $[8,8\text{ mm}]^2$ direkt vor den Analysenbogen gestellt, zur Abschirmung des Streulichtes als sehr günstig erwiesen.

Die Abmessungen der Kohlen lassen sich aus Abb. 2 entnehmen. Die zentral gebohrte Kohle A reicht für die durchschnittlich benötigten Abbrandzeiten von weniger als 6 min aus. Für längere Analysen muß die exzentrisch gebohrte Kohle B verwandt werden, da der Heizbogen nach 7—8 min die Wand zur Bohrung durchbrennt. — Ausgangsmaterial für das Rohr und die Heizbogenkathode sind 10 mm starke Homogenkohlen „513 EK“ von Ringsdorf und

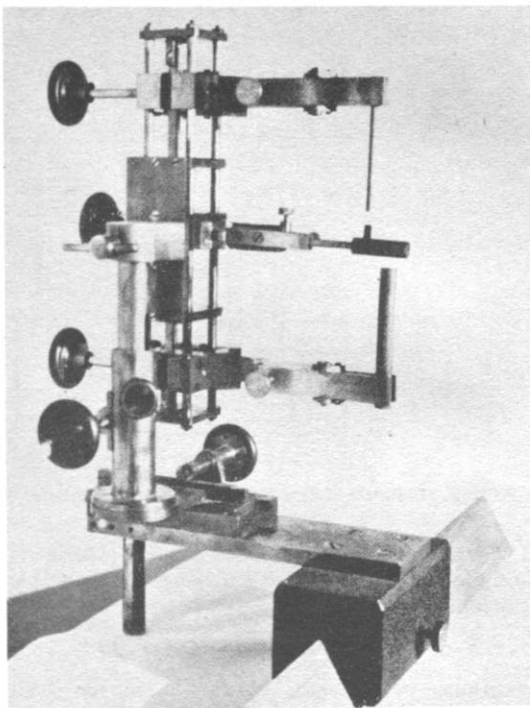


Abb. 1. Bogenstativ für Anreicherungsverfahren mit fraktionierter Destillation der Proben.

für die Rohrhalterung und die Analysenbogenanode 5-mm-Siemens-Plania-Homogenkohlen. Das auf das Probenrohr aufgesetzte Kathodenröhrchen ist aus Siemens-Plania-Kohlerohr hergestellt. Der Konus wird mit einem Bleistiftspitzer angedreht, so daß es sich in die Heizrohrbohrung drücken läßt. Der Konus der Halterungskohle ist durch stärkeres Abglühen beim letzten Reinigen erhalten worden. Wenn man die in der Skizze vorgeschriebenen Maße sorgfältig einhält, ist dieses Destillationsrohr dicht. Die Reinigung der Einzelteile geschieht nach den von MANNKOFF [27] gesammelten Erfahrungen; sie wurde durch Untersuchung von Stichproben auf Cd

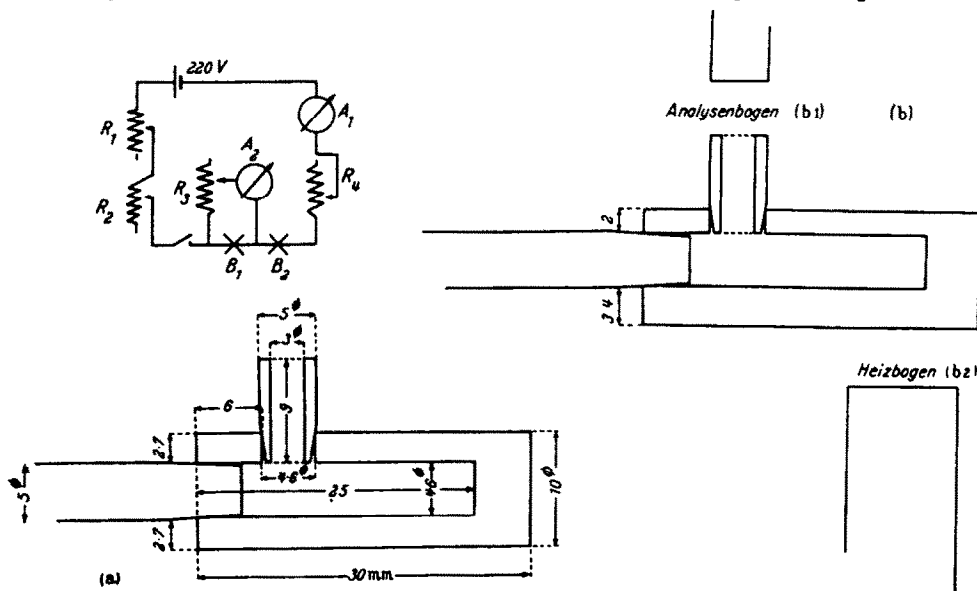


Abb. 2. Schaltbild der Apparatur. Maßstäbliche Skizzen der verwendeten Kohlelektroden.

und Zn überprüft. Wegen des relativ niedrigen Materialwertes und der einfachen Herstellung kann für jede Analyse ein neues Heizrohr benutzt werden, ein Vorteil gegenüber älteren Methoden.

Probenvorbereitung

Aufnahmen von 30-sec-Abbrandphasen der früher erwähnten Eichmischungen zeigen im Destillationsverlauf ein zeitliches Nacheinander des im Bogen erscheinenden Cd aus dem CdS und des Zn aus dem Zinksilikat. Das Zink erscheint erst in den Spektren der Phasen mit schon stark abnehmender Cd-Intensität, bzw. völligem Verschwinden der Cd-Linien. Die effektiven Siedepunkte von Cd und Zn müssen einander stärker genähert werden. Hier wird die anfangs bei Auswahl des Zusatzelementes gestellte Forderung nach ähnlichen Siedepunkten analoger Verbindungen und ähnlichen chemischen Reaktionen verständlich. — Wenn man von der Ausgangssubstanz einen Flußsäure-Schwefelsäure-Aufschluß macht und die Elemente als Sulfate vorliegen, kommt man der Forderung weitgehend nahe. Die Zersetzungstemperatur der Sulfate und anschließende Reduktion zu den Elementen verläuft bei Cd und Zn ähnlich. Die noch bestehende kleine Differenz stört nicht erheblich. Man kann sie durch Aufnahme des Gesamtabbrandes auf ein Spektrum ausschalten. Im Grunde kann man das durch wesentlich längere Aufnahmen bei der Verwendung von Sulfid und Silikat auch. Allerdings berücksichtigt man dann eine erhebliche Fehlerquelle nicht, die bei der großen Differenz der effektiven Siedepunkte besteht: Aus pyrometrischen Messungen geht ein Anstieg der Temperatur der Kohle mit der Zeit hervor, bei gleicher Stromstärke. Also unterliegt das früher angeregte Cd ungünstigeren Bedingungen, als das später angeregte Zn. In umgekehrter Richtung wirkt die Alkaliverdampfung, die bei dem später destillierten Zink schon größer ist als beim Cadmium. Bei Verwendung der Sulfate liegt die Hauptalkaliverdampfung erst hinter deren effektivem Sieden. Das Zn-Cd-Verhältnis fällt bei großen Differenzen der effektiven Siedepunkte zu hoch aus. Der Aufschluß

der Proben hat obendrein den Vorteil, daß das Zusatzelement jetzt in Lösung volumetrisch zugegeben werden kann. Die zur Analyse erforderliche Substanzmenge kann dadurch auf 1—2 g erniedrigt werden. Bei vorsichtiger Behandlung reichen auch 0,7 g. In fester Form hätte man zu dieser Menge nicht ohne große Fehler die erforderlichen 0,130 % CdS (= 0,1 % Cd) zumischen können. Zur eingewogenen Analysesubstanz wird die gewichtsmäßig gleiche Menge CdSO₄-Lösung (1 mg/cm³) aus einer 2-cm³-Bürette zugegeben (auf 10⁻² cm³ ablesbar, auf 10⁻³ cm³ abschätzbar). Der Ablesefehler fällt damit unter die allgemeine Fehlergrenze. — Das Abbrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure wird vorsichtshalber bei jedem Aufschluß einmal wiederholt. Die zur Trockene eingedampfte Probe muß in der Achatreibschale homogenisiert werden.

Gang der Analyse

Zur Heizung und Anregung der nach den vorigen Erläuterungen vorbereiteten Probe wird die in Abb. 2 dargestellte Schaltung benutzt. Die beiden Bögen sind hintereinandergeschaltet. Zum Analysenbogen liegt der Schiebewiderstand R_3 (34 Ω) parallel, so daß der Analysenbogen mit niedrigerer Stromstärke (6–7 A), als der Heizbogen (10,5 A) betrieben werden kann. A_1 zeigt die Stromstärke im Heizbogen, A_1 — A_2 die im Analysenbogen an. Zur Kompensation des mit steigender Temperatur niedriger werdenden Widerstandes der Kohlen sind die Widerstände R_1 (12,8 Ω) und R_2 (15 Ω) regulierbar. Alle übrigen Daten entsprechen den unter der gewöhnlichen Bogenmethode aufgeführten. Der Abbrennvorgang wird durch ein stark absorbierendes Glas beobachtet; der Endpunkt der Zn-Verdampfung kann mit einiger Erfahrung am fortgeschrittenen Abbrand des Kathodenröhrchens vorausgesagt werden. Sicherheitshalber wird danach immer noch eine 1min-Kontrollaufnahme gemacht. Bei Einwiegen von etwa 300 mg ist nach rund 5 min alles Cd und Zn verdampft. Während des Abbrandes wird der Heizbogen durch einen Horizontaltrieb unter dem Kohlerohr hin- und herbewegt, um ein gleichmäßiges Erhitzen zu ermöglichen. Die Konvektion darf dabei nicht in die des Analysenbogens übergehen; bei Gegenwart höherer Alkalikonzentrationen im Dampf springt sonst der untere in den oberen Bogen über und die Analyse ist unterbrochen. Während der 5-min-Heizdauer brennt das Kathodenröhrchen gerade völlig ab und der Analysenbogen hilft selbst mit, die letzten Reste Zink aus der Probe herauszuheizen. Eine Verwendung längerer Kathodenröhrchen empfiehlt sich nicht, weil sich die leichtflüchtigen Elemente darin zu Beginn der Aufnahme kondensieren.

Als Nachweisgrenze werden bei nicht sehr hohen Alkalikonzentrationen (kleiner als 5 %) praktisch 10⁻⁴ % Zn erreicht.

Folgende Überlegung bestätigt die Beobachtung:

	Anreicherung
Verwendung einer mehr als 10fachen Substanzmenge	Faktor 10
Aufnahme des gesamten Abbrandes auf ein Spektrum (bei gewöhnlichen Verfahren verteilt man den Abbrand einer Kathodenfüllung auf mindestens 10 Spektren)	Faktor 10
Durch den Flußsäure-Schwefelsäure-Aufschluß	Faktor 2
Resultierende Anreicherung (durchschnittlich)	1:200

An dieser Stelle muß diskutiert werden, ob die Nachweisbarkeit hinreichend und eine eventuelle Steigerung sinnvoll ist. Nach den bisher bekannten Untersuchungen liegt die Allgegenwartskonzentration für Zink nicht sehr weit unter 10⁻⁴ % Zn. Dagegen ist aber bei Analysen unter 0,0001 % Zn — wenn sie nicht unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen geschehen — mit Fehlern durch die Zinkgehalte des Zimmerstaubes zu rechnen.

Eine eigene Analyse von Zimmerstaub, der sicherlich feinverteilte Reste einer Zinkfarbe enthielt, ergibt 0,3 % Zn. PREUSS ([35], S. 14) stellt in ursprünglich reinstem Kohlepulver nach 2½monatigem Ausbreiten auf einer offenstehenden Glasplatte 0,0003 % Zn fest.

Aufnahme der Eichkurven

Es werden Eichmischungen mit den anfangs erwähnten Substanzen in den Stufen 0,3; 0,1; 0,03 . . . 0,001 % Zn und 0,1 % Cd unter Verwendung gleicher Chemikalienmengen, wie zu den Gesteins- und Mineralproben, aufgeschlossen. Die Sulfatlösungen nimmt man mit Zn-freiem

Quarzpulver auf, trocknet und homogenisiert sie. Die obere der in Abb. 3 dargestellten Eichkurven ist nach Meßwerten von etwa 50 Analysen gezeichnet. Man braucht zur Fehlerrechnung diese größere Zahl von Meßpunkten. Die mittleren Fehler der Einzelmessung, die nach KAISER [36] einen übersichtlichen Maßstab für die Güte eines Verfahrens darstellen, sind für jeden Konzentrationswert als Ordinatenstrecke abgetragen.

Es ergibt sich als mittlerer Fehler der Einzelmessung: $f = \frac{\sqrt{\sum \Delta^2}}{n-1} = \pm 28\%$ und als mittlerer Fehler des Durchschnitts von je 2 Analysen: $f/\sqrt{2} = \pm 20\%$.

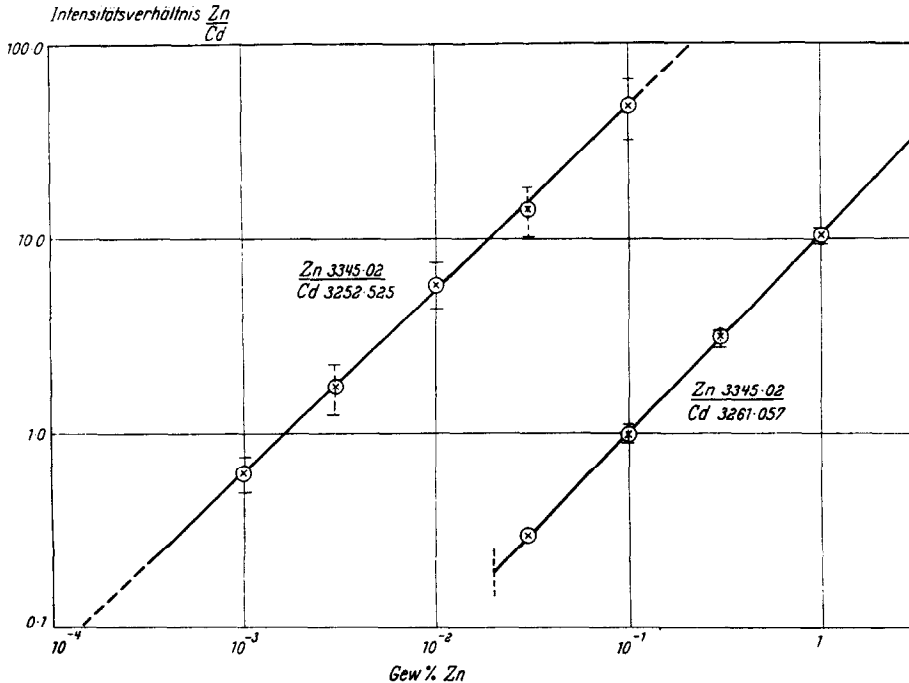


Abb. 3. Eichkurven für die Intensitätsverhältnisse: Zn 3345,02 Å/Cd 3252,525 Å und Zn 3345,02 Å/Cd 3261,057 Å.

Intensitätsverhältnis		
Zn 3345,02 Cd 3252,525	Zn 3345,02 Cd 3261,057	Gew.-% Zn
—	10,4	1
48,0	0,99	10 ⁻¹
5,47	—	10 ⁻²
0,62	—	10 ⁻³

Grundsätzlich werden nämlich von jeder Mineral- und Gesteinsprobe 2 Analysen gemacht.

Damit hat das Verfahren Fehler in der gleichen Größenordnung, wie das gleichzeitig von AHRENS, SHAW und JOENSUN in Chicago ebenfalls auf Vorschlag von R. MANNKOPFF entwickelte. Es übertrifft allerdings dessen Nachweisgrenze. Diese Autoren benutzen als Destillationsgefäß einen Graphittiegel. Da sie den Heizbogen unter dem Tiegel anbringen und seine Konvektion in den Abbildungsbogen kommt, müssen sie die Entstehung von CN-Banden durch Tränken des Tiegeldeckels mit Li₂CO₃ hemmen. Hierunter leidet die Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Elementen mit Linien hoher Anregungsspannung und die Reproduzierbarkeit, die nach ihren Worten vielfach nicht sehr gut ist (besonders bei Bestimmung von Karbonaten).

Grundsätzlich ist bei Anreicherungsverfahren dieser Art mit einem höheren Fehler zu rechnen, als bei gewöhnlichen Kohlebogenmethoden, weil die Zahl der Quellen nicht-systematischer Fehler viel größer geworden ist. Von den nach KAISER [30] eingeteilten 4 Fehlergruppen sind besonders Probenfehler (durch Kombination mit chemischen Methoden) und Lichtquellenfehler betroffen. Die Wanderung des Bogens auf dem verhältnismäßig großen Rand des Kathodenröhrchens ist wesentlich ungünstiger, als die Stabilität der Säule auf einer zugespitzten 5-mm-Kohle mit 1 mm Bohrungsquerschnitt.

Modifizierungen

Geochemische Proben haben in ihrer Zusammensetzung eine große Variationsbreite. Für einige extreme Fälle müssen kleine Änderungen am Analysengang vorgenommen werden:

1. Proben mit hohen Alkaligehalten (Größenordnung gewöhnlicher Granite)

Es wird ohne Asbestschirm gearbeitet, da der Alkaligehalt die Bandenentwicklung schon stark hemmt. Das Kathodenröhrchen darf nur 7 mm lang sein. Es brennt bei der erniedrigten Temperatur langsamer ab. Da die Brenndauer meist 6 min zur völligen Verdampfung des Zinks überschreitet, wird das Kohleröhr *B* benutzt. Die Stromstärke wird im Analysenbogen bis auf 8–8,5 A erhöht. Die größtmögliche Substanzmenge muß eingefüllt werden.

2. Proben mit sehr hohen Alkaligehalten (Salze, Salztone . . .)

Mit der gewöhnlich vorbehandelten Substanz erhält man bei diesen Proben wegen der ungünstigen Anregungsbedingungen keine photometrierbare Intensität der Linien. Die störenden Alkalien und Erdalkalien werden deshalb durch eine Sulfidfällung von Zn und Cd getrennt. Die Fällung wird in der heißen, auf 200 cm³ verdünnten Lösung mit $p_H = 3,5$ vorgenommen. Dabei wirkt sich das teilweise noch als Hydroxyd vorhandene Al und Fe⁺⁺⁺ günstig aus. Der Niederschlag wird mit schwach essigsauerm Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, getrocknet, vom Filter abgenommen und aus Kohle *A* im Bogen verdampft.

3. Proben mit hohem Zn-Gehalt (Pflanzenaschen, Minerale)

Mit 0,130 % CdS (= 0,1 % Cd) gemischt, können sie aus der gewöhnlichen Kathode nach dem eingangs beschriebenen Verfahren verdampft werden. — Die Intensitätsgleichheit von Zn 3345,02 Å und Cd 3552,523 Å liegt etwa bei 10⁻³ % Zn. Bei 10⁻¹ % Zn wird wegen des großen Wertes des Intensitätsverhältnisses die Benutzung dieser Linie ungünstig, während die Cd-Linie 3261,057 Å hier mit der Zn-Linie intensitätsgleich ist. Allerdings hat diese eine Anregungsspannung von 3,78 eV und eignet sich nur für Proben mit K₂O-Konzentrationen bis 3,5 % (oder Na₂O 8 %). Die höheren Zinkwerte treten fast ausschließlich in alkalifreien Erzen auf, so daß konstante Bedingungen verhältnismäßig leicht eingehalten werden können. Hierauf muß besonders sorgfältig geachtet werden. — Die in Abb. 3 dargestellte untere Eichkurve für dieses Linienpaar ist nach 20 Meßwerten gezeichnet. Der mittlere Fehler der Einzelmessung liegt bei 10 %. Die Fehler der einzelnen Abbrandphasen (Schwankungen um den Mittelwert) liegen etwas höher, was bei der Differenz der Anregungsspannungen zu erwarten ist.

Wenn das in diesen Abschnitten beschriebene Verfahren mit seinen Varianten in dieser Form zur praktischen Anwendung übernommen wird, soll damit nicht gesagt sein, daß es keine Verbesserungsmöglichkeiten mehr gibt. Es ist jetzt für den hier vorgesehenen Zweck wohl in Empfindlichkeit und mittlerem Fehler ausreichend. Über geochemische Untersuchungen hinaus eignet es sich sicher auch zur Analyse organischer Proben.

METHODIK EINER TRENNUNG DES ALS SULFID VORKOMMENDEN ZINKS VON DEM IN SILIKATEN VORHANDENEN

Die oben erwähnte Schwierigkeit, CdS und Zinksilikat gleichzeitig zu verdampfen, läßt sich zu einem Trennungsvorgang auf Grund fraktionierter Destillation ausnutzen.

Es werden pulverisierte Gesteinsproben mit zugemischten 0,13 % CdS verwandt. Die Apparatur ist im Grunde dieselbe, wie zur Analyse. Bei der Erhitzung der Probe steigt die Temperatur im Destillationsrohr mit der Zeit von Zimmertemperatur beim Zünden bis auf rund 2000° C an, wenn man das Kohlerohr als Anode eines mit 8 A betriebenen Heizbogens benutzt. Die fortschreitende Destillation wird durch Spektralaufnahme von 30-sec-Abbrandphasen verfolgt.

Gleichzeitig muß die mittlere Außentemperatur des Verdampfungsrohres pyrometrisch gemessen werden. Nach 2 min ist die Innentemperatur auf etwa 1850° C bei einer Außentemperatur von 1250° C angestiegen. Die Messung wird durch spektralen Nachweis von Sn bei Erreichen des Siedepunktes von SnO₂ ermöglicht. Die hohe Differenz Außen-Innentemperatur läßt sich wohl durch das Zusammenwirken von Heizbogen und JOULscher Wärme des Stromes von 8 A einerseits und Wärmeverlust durch Strahlung und Konvektion andererseits erklären*.

Mit ansteigender Rohrtemperatur verdampfen bei Erreichen ihrer effektiven Siedepunkte nacheinander das zugemischte CdS, eventuell vorhandenes ZnS und das in Silikaten vorkommende Zink der Untersuchungssubstanz. Dieses Nacheinander soll zur geochemischen Trennung benutzt werden.

Bei der bisher verwendeten Schaltung ist der Temperaturanstieg mit der Zeit zu steil, so daß sich die Bereiche fraktionierter Destillation überschneiden. Man muß also die mittlere Heizinnentemperatur auf die Größenordnung der Siedepunkte von Cadmium und Zink, auf etwa 1000° C erniedrigen. Mit dem direkten Heizbogen erreicht man das nicht, da seine Stromstärke nicht beliebig herabgesetzt werden kann, ohne Abreißen und unregelmäßigen Brand zu verhindern. Es wird also unter dem freien Ende des Destillationsrohres quer zu seiner Längsrichtung ein horizontal liegender, gesonderter Kohlebogen angebracht, dessen Anode mit dem Heizrohr verbunden ist. Dieser Bogen heizt durch seine Konvektion. Durch Änderung des Abstandes läßt sich die Heiztemperatur beliebig variieren.

Allgemein wird ein Abstand von 1 cm eingehalten. Am anderen Ende des Destillationsrohres heizt der Anregungsbogen mit abbrennendem Kathodenröhrchen die Probe immer stärker; ein Kathodenröhrchen, das länger als 9 mm ist, verzerrt das Ergebnis, weil sich in ihm die Destillate zunächst kondensieren. Der Innentemperaturanstieg mit der Zeit ist bei diesen niedrigen Heiztemperaturen erheblich geringer, da kein Strom durch das Rohr fließt. Beim Siedepunkt des Magnesiums (1100° C) sind Innen- und Außentemperatur etwa gleich. Die Stromstärke im Anregungsbogen ist wieder 7 A, die im Heizbogen durchschnittlich 5 A. Für diesen Zweck ist der Widerstand R_3 parallel zum Heizbogen geschaltet. Die übrigen Daten sind dieselben wie zur Analyse.

Anfangs wird durch folgende Probenkombination:

CdS und metallisches Zink,	CdS und Hemimorphit,
Zn allein,	CdS und Willemit,
CdS und ZnS,	CdS, ZnS und Willemit,
CdS und Gahnit (ZnAl_2O_4)	

festgestellt, daß die Sulfide im Rohr reduziert werden und elementar abdestillieren. Das Erscheinen von Cd im Spektrum entspricht also etwa einer Röhrinnentemperatur von 760° C, das des als Zinkblende vorliegenden Zinks einer von etwa 900° C. Das Zn der Silikate erscheint jeweils nach Erreichen der Zersetzungstemperaturen der Silikate. Die Reaktionen nach dem Schmelzen der Silikate sind in ihren Einzel-

* Mit Außentemperatur ist immer eine mittlere Temperatur der ungleichmäßig erhitzten Außenwand der Destillationskohle gemeint

heiten nicht untersucht worden. ZnO sublimiert bei etwa 1400° C ab. Das im Gahnit vorkommende Zn erscheint ebenso spät wie das der Silikate. Dasselbe ist dann von Zink zu erwarten, das in den Magnetiten der Gesteine vorkommt.

Auswertung

Von den anfangs angeführten Proben bekannter Zusammensetzung und Konzentration werden Diagramme hergestellt, in die die Brennzeit als Abszisse und die geschätzte Intensität von Cd und Zn als Ordinate eingetragen ist. Man erhält dann eine Intensitäts-Zeit-Kurve von Zink und eine von Cadmium für jede Mineralkombination. Den einzelnen Diagrammen wird die Außentemperatur-Zeit-Kurve überlagert, um eine Kontrolle für irgendwelche Unstetigkeiten im Abbrandverlauf zu haben. Die Diagramme werden mit denen unter gleichen Bedingungen aufgenommener Gesteine verglichen, um deren Anteile der in Frage kommenden Komponenten abzuschätzen. Sind Zn und Cd als Sulfid vorhanden, so liegen die beiden Intensitätsmaxima nahe zusammen (30 sec Zwischenraum). Die Intensitätskurve des Zn der Silikate schneidet die Cd-Kurve bei schon stark abgeklungener Cd-Intensität, oder es sind überhaupt beide Kurven getrennt. Kommt Zink als Zinkblende und im Silikat vor, so hat die Intensitätskurve 2 Maxima. Als ein Beispiel dieser Art ist der Destillationsverlauf einer Lias- ϵ -Probe von Echte in seinen Spektren in Abb. 4 dargestellt. Das Cd-Maximum liegt in den ersten 30 sec des Abbrandes, das des Zn aus ZnS im 2. Spektrum. In Spektrum 3 ist die Zn-Intensität sehr schwach, in 4 und 5 fehlt sie vollständig, um dann wieder langsam anzusteigen. Das Maximum des aus dem Silikat stammenden Zinks erhält man meistens nur durch Ersatz des indirekten Heizbogens durch den direkten. Im abgebildeten Beispiel liegt dieses Maximum im 10. Spektrum. — Zum Vergleich von Destillationsverfahren und Abbrand einer Probe aus der gewöhnlichen 5-mm-Kathode sind 3 Spektren des Bogenverfahrens mit derselben Substanz, deren Linienspektrum auffällt (Spektren 1a—3a), beigelegt.

Das Verhältnis ZnS zu silikatisch vorkommendem Zn kann man nur abschätzen. Wegen des Temperaturanstiegs hat das später verdampfende Zn günstigere Anregungsbedingungen, als das frühere; seine Intensität darf deshalb nicht so hoch bewertet werden, wie die des Zn aus der Zinkblende. Die untere Grenze der Trennungsmöglichkeit liegt etwa bei 0,001 % Zn. Gewöhnliche Granite, die ohnehin durch ihren Alkaligehalt die Intensität erniedrigen, können also nicht mehr untersucht werden. Die Empfindlichkeit eines solchen Verfahrens läßt sich natürlich durch größeren apparativen Aufwand, z. B. durch Vergrößerung des Destillationsgefäßes, steigern. Allerdings wird ein Bogen dieses vergrößerte Rohr nicht mehr gleichmäßig heizen. Die Benutzung von Bläseraustanzen, die bei niedriger Temperatur gasförmige Zersetzungsprodukte liefern, wirkt sich bei vergrößertem Volumen sicher günstig aus.

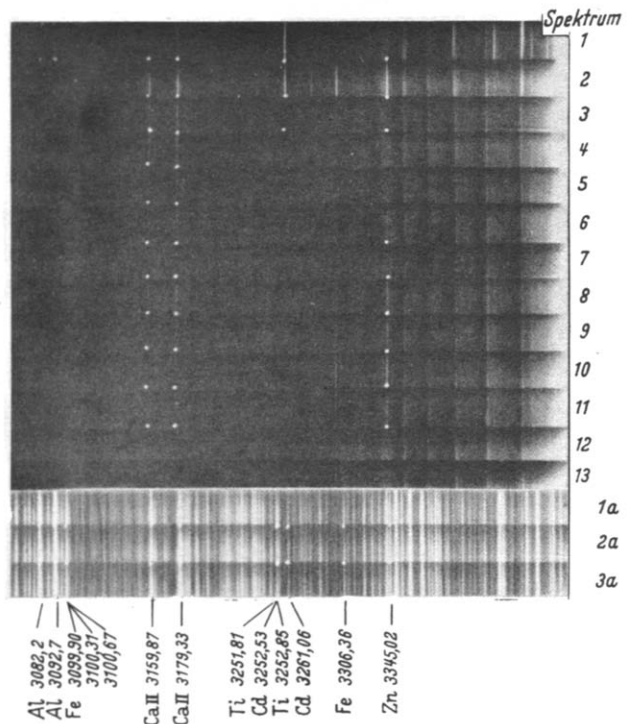


Abb. 4. Destillationsverlauf der Schieferprobe des Lias ϵ , Echte bei Northeim (Hann.) (Spektrum 1—13). Belichtung je 30 sec. Gewöhnliche Spektralaufnahme derselben Probe (Spektrum 1a—3a). Belichtung je 30 sec.

Es erscheint möglich und anregenswert, derartige Apparaturen zu verbessern. Ähnliche Verfahren werden sich zu geochemischen Untersuchungen vielfach verwenden lassen. In dieser Arbeit soll mit der Trennungsmethode festgestellt werden, ob die Zinkblende außerhalb der Lagerstätten am Zinkgehalt der Gesteine wesentlich beteiligt ist.

DER ZINKGEHALT DER MINERALE MAGMATISCHER ENTSTEHUNG

Die Analysen werden an Mineralen ausgeführt, die größtenteils durch Auslese unter dem Stereomikroskop oder durch Trennung mit Bromoform aus gepulverten, grobkörnigen Eruptivgesteinen gewonnen worden sind.

Leider ist die Technik der Herstellung monomineralischer Präparate für geochemische Untersuchungen vor allem bei feinkörnigen Gesteinen noch nicht sehr vollkommen. In unserem Falle sind z. B. von Graniten Biotitkonzentrate durch Schweretrennung mit Bromoform im Scheidetrichter hergestellt worden. Wenn man die von PILLER [38] angegebenen Zahlen benutzt, muß man durchschnittlich mit einem Schwermineralgehalt von etwa 10 % des Biotitkonzentrates rechnen.

Ein kleiner Teil des Untersuchungsmaterials stammt von monomineralischen Anreicherungen und Lagerstätten. Es wird zunächst nur auf gesteinsbildende Mineralien außerhalb metamorpher Serien Wert gelegt. Analysen aus der Literatur sind je nach Güte des verwendeten Bestimmungsverfahrens neben den eigenen zitiert und zur Vergrößerung des Überblicks verwertet. (Sie sind mit * und Namen des Autors versehen.)

Die Minerale sind in der Reihenfolge der Ausscheidung aus dem Magma in 3 Gruppen eingeteilt:

- a) Entmischung im flüssigen Zustand,
- b) Früh-, Haupt- und Spätkristallisation,
- c) pegmatitische, pneumatolytische und hydrothermale Phase.

a) In ihren Untersuchungen über die Geochemie des Rheniums zitieren I. und W. NODDACK [39] eine Analyse der Mischung von 35 Magnetkiesen, 10 primären Pyriten, 8 Pentlanditen und 4 Nickelpyriten von verschiedenen bekannten Vorkommen. Die meisten Magnetkiese stammen aus Norwegen. Einen Vergleich irdischer und kosmischer Vorkommen sollen Troilitanalysen ermöglichen. Um die chalkophile Tendenz des Zinks zu zeigen, sind Werte von Meteoreisen beigelegt. Aus der Gesamtanalyse der irdischen primären Kiese geht hervor, daß die Affinität des Zinks zu Schwefel geringer ist, als die von Eisen, Nickel, Kobalt und Kupfer.

	% Zn
1.* Durchschnittsmischung 57 magmatischer Sulfide irdischer Vorkommen (I. und W. NODDACK)	0,85
2.* 5 Troiliteinschlüsse großer Eisenmeteoriten (I. und W. NODDACK [10a]) . . .	0,153
3.* 3 Troilite von Corrizatillo, Russel Gulch Toluca (V.M. GOLDSCHMIDT [13d]) je	0,20
4.* Troiliteinschlüsse im Meteoreisen von Cañon Diablo (V. M. GOLDSCHMIDT [13d])	0,60
5. Iron shale vom Meteoreisen von Cañon Diablo	0,0029
6.* 16 Meteoreisen verschiedener Herkunft (I. und W. NODDACK [10a])	0,0115

In der Größenordnung stimmen irdische und kosmische Entmischungsbildungen gut überein.

b) Im Übergang von den liquidmagmatischen Genesen zu den frühen silikatischen Ausscheidungen stehen Chromite, Picotite und Magnetite.

	% Zn
7. Fördererz von Kiruna (Schweden) (Magnetit-Apatit-Lagerstätte mit durchschnittlich 65 % Fe)	0,0006
8.* Ilmenit-Magnetit-Konzentrat aus basischen Gesteinen von Minnesota (E. B. SANDELL)	0,03—0,04
9. Titanomagnetitkonzentrat (mit Chromitkomponente) aus Feldspatbasalt Hoher Hagen	≤ 0,02
	(Abschätzung)

GOLDSCHMIDT hat nach seinen Untersuchungen schon darauf hingewiesen, daß ein Teil des Zinks der Eruptive in den oxydischen Eisenerzen zu suchen ist.

Die analysierten Olivine zeigen in ihrem Zinkgehalt eine auffallende Konstanz:

	% Zn
10. Olivin von Nordre Björkedal, Söndmøre (Norwegen)	0,0046
11. Olivinfels Nysäter bei Grua (Norwegen) (Kontakt-pneumatol. Lagerstätte des Nordmarkit im nördlichen Oslogebiet)	0,0041
12. Olivin Aetna (Feldspatbasalt)	0,0051
13. Olivinknolle aus dem Melilithbasalt des Westberges bei Hofgeismar	0,0052
14. Olivinknolle I aus dem Feldspatbasalt des Hohen Hagen bei Dransfeld	0,0065
15. Olivinknolle II	0,0050

Die Analysen 14 und 15 zeigen, daß die Unterschiede innerhalb eines Aufschlusses genau so groß sind, wie die zwischen den verschiedenen Vorkommen. Die Schwankungen um einen Mittelwert von $D = 0,0051$ % Zn sind nicht viel größer als die durch den Fehler der Bestimmung zu erwartenden.

Die untersuchten Pyroxene haben keinen erheblich höheren Maximalwert, aber eine andere Variationsbreite. Dies ist wohl auf die, mit den Olivinen verglichen, weit größeren Unterschiede in den Hauptkomponenten zurückzuführen:

	% Zn
16. Diallag aus dem Gabbro des Radautales bei Harzburg	0,0044
17. Pyroxen aus Blue ground, De Beers Mine, Kimberley	0,0019
18. Augit, Monte Rosso (Ätna) (Feldspatbasalt)	0,0079
19. Diopsid aus dem Melilithbasalttuff des Westberges bei Hofgeismar	0,0016

Ein auffallender Anstieg der Durchschnittskonzentration an Zink ist in der Hornblende-Gruppe festzustellen:

	% Zn
20. Amphibolit von Häverstad (Norwegen)	0,0066
21. Hornblende, Skudesundsskjär Barkevik (Langesundfjord) (basaltische Hornblende — „Barkevikit“)	0,052
22.* Amphibol aus dem Devils' Slide-Granit, New England (Fe-reich, aus der Riebeckitreihe) (GOLDICH [15a])	0,16
23.* Hastingsit-Hornblende (ähnlich basalt. Hornblende) aus dem Plagioklasgranit 11 km SSO Norrtälje, Zentral-Roslagen, Schweden (LUNDEGÄRDH)	0,04
24.* Gemeine Hornblende (mit Biotit) vom Mellingeholm-Gabbro-Massiv, Zentral-Roslagen, Schweden (LUNDEGÄRDH [16b])	0,03
25.* Hornblende (Mg-reich) (mit etwas Magnetit und Serpentin) aus verändertem Peridotit, Grovstanäs-Massiv, Zentralschweden (LUNDEGÄRDH [16b])	0,025

Der höchste Zn-Wert entspricht der eisenreichsten, der aufgeführten Hornblenden. Die Analyse 21 stellt mit $D = 0,052$ den Durchschnittstyp dar.

Anreicherungen von der gleichen Größenordnung findet man im Zinkgehalt der Biotite:

	% Zn
26. Biotit aus Granit von Hauzenberg (Bayerischer Wald)	0,038
27. Biotit aus Steinberggranit, Marktredwitz (Fichtelgebirge) Redwitzitkontakt in der Nähe	0,017
28.* Biotit aus Brockengranit (Harz) (OTTEMANN [14])	0,022
29.* Biotit aus Wurmberggranit (Harz) (teilweise chloritisiert) (OTTEMANN [14]) . .	0,0055
30.* Biotit aus Town-Mountain-Granit Texas, (SANDELL und GOLDICH [15a]) . . .	0,037
31.* Biotit aus porphyrischem Ganggestein (Llanit) Babyhead, Texas (SANDELL und GOLDICH [15a])	0,11
32.* Biotit des Eruptivs von Jamestown, Colorado (J. M. BRAY [40])	0,193
33. Biotit aus Jöl, südlich Sarpiborg	0,0072
34. Biotit aus Pegmatit an der unmittelbaren Grenze zum Amphibolit, Håverstad (Norwegen)	0,026

Im Durchschnitt haben diese meist aus Graniten stammenden Biotite einen Zinkgehalt von $D = 0,051\%$.

Die Feldspäte haben mindestens um eine Größenordnung tiefer liegende Werte. Die Feldspat-Mischkristallreihe zeigt eine Abnahme des Zinkgehaltes vom Anorthit zum Albit. Die Analysenergebnisse des Orthoklas (Sanidin) liegen über denen des Albit:

	% Zn
35. Bytownitfels vom Itälheimsklar bei Nöredal (Norwegen).	0,0026
36. Labrador aus dem Gabbro Radautal bei Harzburg	0,0018
37. Labradorfels (nordisches Geschiebe) idiomorpher Labrador. Möglicherweise durch Verwitterung verändert	0,0005
38.* Albit aus dem Wurmberggranit (Harz) (OTTEMANN [14])	0,0001
39.* Albit aus dem Granit von den Sommerklippen (Harz) (OTTEMANN [14]) . . .	0,00007
40. Sanidin aus dem Drachenfelstrachyt	0,00075
41. Orthoklas aus dem Steinberggranit (Fichtelgebirge), Marktredwitz	0,0002
42.* Orthoklas aus Schluchseegranit (Schwarzwald) (OTTEMANN [14])	0,00046

Im Orthoklas des Wurmberggranits (Harz) konnte OTTEMANN kein Zink nachweisen. Die Angaben von LUNDEÅGRDH für Feldspäte und Quarz lassen sich nicht verwerten, weil er nur eine obere Grenze der möglichen Konzentration im Bereich von 0,0005 bis 0,0015% Zn angibt. Da die Feldspäte die weitaus häufigsten Minerale sind, wurde auf diese Abschätzungen zugunsten der oben zitierten genaueren Werte verzichtet.

OTTEMANNs Analysen des Plagioklas und Diälag von Harzburg scheinen, verglichen mit den eigenen Werten der analogen Minerale, an stark verändertem Material ausgeführt zu sein. (Er weist unter anderem Schwefel, Arsen und Chlor im Diälag nach.) Sie fallen auch aus der Reihe der nach den bisherigen Kenntnissen zu erwartenden Ergebnisse heraus. Mit anderen, von OTTEMANN an gleichen oder ähnlichen Proben durchgeführten Untersuchungen herrscht wesentlich bessere Übereinstimmung.

Die Zinkwerte von Muskoviten liegen in derselben Größenordnung wie die von Orthoklasen:

	% Zn
43. Muskovitschiefer von Guttenstein (Kärnten)	0,0011
44. Pegmatit-Muskovit (feinschuppig) von Mattkär-Kimito (Finnland)	0,0002
45. Pegmatit-Muskovit Fazenda-Caracol-Romeo, Minas Geraës (Brasilien) . . .	0,00085

ERÄMETSÄ [41] bestätigt durch seine Untersuchungen an finnischen Muskoviten die Ergebnisse. Er findet in Phlogopiten weniger und in Muskoviten erheblich weniger Zink als in Biotiten.

Der Zinkgehalt von Quarz liegt häufig unter der Nachweisbarkeitsgrenze der analytischen Verfahren:

	% Zn
46.* Quarz des Wurmberggranits (Harz) (grau, mit Einschlüssen), (OTTE-MANN [14])	0,0008
47. Quarz von Dörentrop (sedimentäres Vorkommen)	0,0000

c) Eine Reihe der zuletzt genannten Minerale gehört thermisch schon in den Bereich der pegmatitischen, pneumatolytischen und hydrothermalen Bildungen. Die Schwerpunkte der 3 Phasen, die in dieser Reihenfolge hintereinander liegen, haben spezifische Mineralparagenesen. Als Untergrenze der pegmatitisch-pneumatolytischen Phase gibt H. SCHNEIDERHÖHN [42] 400–350° C an.

Zu den oben erwähnten Mineralen der Spätkristallisation: Orthoklas, (Biotit), Muskovit und Quarz treten unter anderem als typische Pegmatitminerale: Topas, Turmalin, Lithiumglimmer und Beryll. Der Zinkgehalt ist auch in diesen Paragenesen noch relativ niedrig:

	% Zn
48.* Turmalin vom Wurmberg (Harz) (OTTEMANN [14])	0,003
49.* Turmalin Thale (Harz) (OTTEMANN)	0,0001
50.* Turmalin vom Königskopf (Harz) (OTTEMANN [14])	0,0011
51.* Turmalin vom Sonnenberg (Harz) (OTTEMANN [14])	0,0013

Lokale Varietäten können nach RANKAMA und SAHAMA ([32], S. 710) einen höheren Zinkwert haben. Nach Abschätzung von OTTEMANN haben 2 von BÖSE [34] untersuchte Berylle von Australien und Brasilien einen Zinkgehalt in der Größenordnung von 0,005–0,001 %. Eigene Abschätzungen an Spektralaufnahmen von Lepidolithen von S. Diego, Rozena (Mähren) und Hebron (Maine) ergeben eine obere Grenze von 0,001 % Zn. Der Magnetit des Pegmatits von Aspö, südlich Runmarö (östliches Zentralschweden), hat nach LUNDEGÅRDH [16b] 0,003–0,005 % Zn. Wenige Pegmatitlagerstätten führen etwas Zinkblende.

Mit ausklingender Feldspatbildung ist der Höhepunkt der pneumatolytischen Phase erreicht. Charakteristisch sind Topasierungen, Turmalinisierungen, Bildungen von Lithiumglimmer/Serizit und Zinnsteinimprägnationen des Nebengesteins (Greisenbildung). Das Zink tritt hier zum ersten Male in größeren Konzentrationen auf. Bei der Greisenbildung geht es höchstwahrscheinlich in den Zinnwaldit, zum Teil in den Spodumen. Eine Durchschnittsmischung von 24 meist erzgebirgischen Greisen hat 0,16 % Zn (Zusammensetzung der Mischung siehe v. ENGELHARDT, „Geochemie des Bariums“ [43], S. 204.)

	% Zn
52. Zinnwaldit von Zinnwald	0,005
53.* Spodumen von S. Diego (Californien) (W. T. SCHALLER, „Mineralchemie“: DOELTER [44])	0,36

Zinnstein hat gewöhnlich nur Zinkgehalte in der Größenordnung von 0,001 % Zn (Abschätzung an Spektralaufnahmen von Zinnsteinen von 5 verschiedenen Lagerstätten). Als Zinkblende liegt das Zink in den Greisen nicht vor, wie durch fraktionierte Destillation des Analysenmaterials festgestellt wird. Somit liegt der Schluß nahe, daß die größere Zinkmenge im Zinnwaldit zu suchen ist, der durchschnittlich $\frac{1}{3}$ des Gesteins ausmacht. Lepidolith führt analog Muskovit nur sehr geringe Zinkmengen.

Treffen die in der pneumatolytischen Phase zusammen mit HCl , H_2S usw. abdestillierenden gasförmigen Schwermetallverbindungen (Halogenide) auf Karbonatgesteine, so kommt es zur Bildung kontaktpneumatolytischer Lagerstätten und Skarne. Der Zinkgehalt der Gase bildet jetzt zum ersten Male in der magmatischen Abfolge in größerem Maße eigene Minerale. Das Gleichgewicht $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{ZnS} + 2\text{HCl}$ verschiebt sich nach rechts, sobald sich HCl mit Karbonaten umsetzen kann. Als Beispiele derartiger Bildungen können Lagerstätten im Oslogebiet, in Idaho, Neu-Mexiko und Ostsibirien gelten. Rezente Fumarolen lassen eine direkte Beobachtung der Mineralbildung aus den heißen, vulkanischen Dämpfen zu. In Fumarolenablagerungen des Stromboli im Thyrenischen Meer findet man Zn , Sn , Pb , Bi und Cu in löslichen Verbindungen ([32], S. 188).

% Zn

54. Schlammvulkan Insel Vulcano (Probe mit einem Wassergehalt von 50 %) . . 0,0029

Eingehende Untersuchungen der Fumarolentätigkeit im „Tal der 10000 Dämpfe“ in Alaska liegen von ZIES [45] vor. Pb , Zn und Sn werden nahezu in allen Inkrustationen gefunden. Mehrere Tonnen gut kristallisierten Magnetits wurden vor 1923 in Reaktion zwischen Eisen- und Schwermetallhalogeniddämpfen mit Wasserdampf gebildet. Dieser Magnetit enthält 0,47 % Zn . 1923 ließ die Fumarolentemperatur nach und fiel unter den Kondensationspunkt des Wassers. Die sauren Gase gingen in Lösung, aller Magnetit wurde zersetzt und an seiner Stelle bildeten sich Pyrit, Hämatit, Bleiglanz, Zinkblende und weitere Minerale aus.

% Zn

55.* Bimsstein aus dem „Tal der 10000 Dämpfe“ (Durchschnitt von 2 Proben) [32] 0,0062

Von den Druck-Temperatur-Verhältnissen der pneumatolytischen Phase bis herunter zu Normalbedingungen kann man die Bildung von Zinksulfid verfolgen. Der Schwerpunkt liegt im hydrothermalen Bereich in der Zink-Blei-Silber-Formation, nachdem von der Gold-Silber- über die Kies-Kupfer-Formation ein Anstieg zu verfolgen ist. Die Pyrite der Kiesformation enthalten schon bemerkenswerte Zinkkonzentrationen, die aber größtenteils in feinkristallinen Zinkblendeverwachsungen vorliegen.

% Zn

56.* Schwefelkies von Tharsis (Rio Tinto Bez.) (polarographische Betriebsanalyse der Duisburger Kupferhütte) 1,72
 57.* Schwefelkies von Rio Tinto (s. oben!). 2,95

Der Zinkblendeanteil nimmt von der Zink-Blei-Silber- bis zur oxydischen Formation wieder stetig ab. In der hydrothermalen Phase kommen als wirtschaftlich wichtige Zinklieferanten die Gänge und die metasomatischen Bildungen in Frage. Das Vorkommen des Zinks in Lagerstätten kann hier nur gestreift werden. Mit den hiermit zusammenhängenden mannigfaltigen Problemen befaßt sich die spezielle Literatur. Ebenso kann die Geochemie der selbständigen Zinkminerale nur untergeordnet behandelt werden.

GEOCHEMISCHE UND KRISTALLOGRAPHISCHE ZUSAMMENHÄNGE

Verfolgt man die Konzentrationsabnahme und -zunahme von Zink in den Mineralen der magmatischen Folge, so bestätigt sich zunächst die Feststellung von GOLDSCHMIDT [13a], daß das Zink ein chalkophiles Element ist. Sein Charakter zeigt sich eigentlich erst in der hydrothermalen Phase. Der Zinkgehalt irdischer und

kosmischer Magnetkiese ist relativ niedrig. Er müßte 3% (gegenüber 0,85%) ausmachen, wenn das Zink-Schwefel-Verhältnis in diesen Sulfiden nur dasselbe sein sollte wie im Durchschnitt der Gesteine.

Nach den GOLDSCHMIDTSchen Theorien über Abfangen und Tarnen muß das Zink mit einem Ionenradius von $r = 0,83 \text{ \AA}$ bevorzugt in Mineralen von Fe^{2+} ($0,83 \text{ \AA}$), Cr^{2+} ($0,83 \text{ \AA}$), Co^{2+} ($0,82 \text{ \AA}$), Ti^{2+} ($0,80 \text{ \AA}$), Mg^{2+} ($0,78 \text{ \AA}$), Ni^{2+} ($0,78 \text{ \AA}$) und Mn^{2+} ($0,91 \text{ \AA}$) eingebaut werden. Die Analysen haben gezeigt, daß das Vorkommen von Zink häufig nicht in einem bestimmten Verhältnis zu dem dieser Elemente steht. Neben den Ionengrößen und Ladungen spielt in der geochemischen Tendenz der Elemente der bevorzugte Bindungstyp eine erhebliche Rolle. H. NEUMANN [46] hat in einer detaillierten Untersuchung darauf aufmerksam gemacht, daß das Zink in den meisten Strukturen, in denen es zu den Hauptkomponenten gehört, die Koordinationszahl 4 hat. Würde man Zink, Sauerstoff und Schwefel als Ionen annehmen, so ist das Kation-Anion-Verhältnis in einem Fall 0,63, im anderen 0,48. Es fällt damit gegenüber diesen beiden in der Gesteinsbildung wichtigsten Anionen im Falle reiner ionarer Bindung mitten in den Bereich der Radienverhältnisse, die die Koordinationszahl 6 verlangen. Die Viererkoordination läßt sich aus der Tendenz des Zinks zu homöopolarer Bindung erklären. Die Elektronenkonfiguration des Zn ermöglicht in dessen Verbindungen höhere homöopolare Bindungsanteile, als die des Mg und Fe^{2+} . Die Viererkoordination, die sich aus den 4 an der Bindung beteiligten Elektronenpaaren ergibt, erfordert bei gleichen Winkeln zwischen den Bindungsrichtungen die tetraedrische Umgebung des Zn in der Zinkblende. Diese tritt auch bei der anderen Modifikation des ZnS, dem Wurtzit, und dem im selben Gitter kristallisierenden Zinkit (ZnO) auf. Die Atomradien bei tetraedrischer Umgebung von $\text{Zn} = 1,31 \text{ \AA}$ und $\text{S} = 1,04 \text{ \AA}$ ergeben einen Atomabstand von $2,35 \text{ \AA}$, während der Ionenabstand $2,57 \text{ \AA}$ sein würde. Bei Zn-O ist der Atomabstand $1,96 \text{ \AA}$, während der von Ionen $2,15 \text{ \AA}$ sein müßte. NEUMANN führt eine Reihe von selbständigen Zinkmineralen an, in denen das Zink in Viererkoordination vorkommt: Willemit (Zn_2SiO_4), Hemimorphit [$\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], Gahnit [$(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}) \text{Al}_2\text{O}_4$] usw. Ausnahmen sind vor allem der dem Kalzit isotype Smithonit und der Saukonit aus der Montmorillonitgruppe. Später soll auf diese beiden Minerale gesondert eingegangen werden. Die den häufigen gesteinsbildenden Fe-Mg-Mineralen (wie Olivin, Pyroxen, Amphibol ...) isotypen Zinkstrukturen zeichnen sich durch Unbeständigkeit aus. Nur selten, und dann unter außergewöhnlichen metamorphen Bedingungen, bilden sich isotype Strukturen mit höherem Ersatz des Fe^{2+} - Mn^{2+} durch Zn^{2+} . Diese Bedingungen scheinen z. B. auf der Kontaktlagerstätte Franklin Furnace—Sterling Hill (New Jersey) verwirklicht zu sein, von der einzigartige Vorkommen von Roep-perit (Zn-Olivin), Jeffersonit (Zn-Pyroxen mit 3% ZnO oder 10% (Fe, Mn, Zn) O [48]) und Zn-Amphibol (Na-Amphibol mit 3,76% Zn [49]) beschrieben werden. Häufig oder ständig wird Zn in bemerkenswerten Konzentrationen in folgenden Mineralen gefunden: Tetraedrit (bis 10% Zn), Germanit (Zinkblendestruktur), Hausmannit, Stromeyerit (CuAgS), Danalith [$(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn})_8\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$] usw., in denen es grundsätzlich in Viererkoordination auftritt.

Als Musterbeispiel kann das HgS gelten. Der Zinnabarit mit NaCl-Struktur nimmt kein Zn, der Metazinnabarit im Zinkblendetyp bis 5% Zn auf. Unter Voraussetzung ionarer Bindung würde man keinen Ersatz des Hg^{2+} ($1,12 \text{ \AA}$) durch Zn vermuten.

Diese Beispiele zeigen, daß man eine geochemische Häufung von Zn nicht grundsätzlich in Verbindungen von Kationen mit gleichem Ionenradius suchen darf.

NEUMANN geht so weit, das Zn der Gesteine wegen der oben erwähnten Tendenz zur Viererkoordination (und der Sechserumgebung des Mg^{2+} , Fe^{2+} in den meisten gesteinsbildenden Mineralen) in den Mineralen mikrokristallin anhaftender Zinkblende zu vermuten. Diese Vermutung soll in einem der folgenden Abschnitte experimentell direkt widerlegt werden. Zunächst soll ein indirekter Weg durch Kombination der Mineralanalysenergebnisse und kristallographischer Überlegungen eingeschlagen werden. Untersuchen wir unter dem Gesichtspunkt der Bindungstendenz noch einmal die magmatische Folge. Die Magnetkiese haben NiAs-Struktur; die begrenzte Neigung, in die Sechserkoordination des Fe^{2+} , Ni^{2+} hineinzugeben, ist an der relativ geringen Zn-Konzentration in diesen Verbindungen sichtbar.

Das MgO , FeO und MnO kristallisiert im NaCl-Typ. In den meisten gesteinsbildenden Mineralen kommen diese 3 Kationen in Sechserumgebung vor. Der Zinkgehalt des Magmas geht also nur begrenzt in die Oktaeder dieser Strukturen hinein, wie an den Olivin- und Pyroxenuntersuchungen sichtbar wird. Die Möglichkeit eines stabilen Zn-Feldspats ist von SCHIEBOLD [50] thermodynamisch untersucht worden. Nach seinen Abschätzungen ist die Bildungswärme der Oxyde der Feldspatkomponenten höher, als die des Feldspats, wodurch er beweist, daß diese Verbindung unter Normalbedingungen instabil ist. Die Bindung an 16 umgebende Sauerstoffatome dieser Struktur ist auch für Mg und Fe nicht stabil. Wir finden Magnesium, zweiwertiges Eisen und Zink nur in Spuren in Feldspäten, wie aus den Analysen hervorgeht. Die oben angeführten Zinkwerte zeigen außerdem, daß anorthitreiche Plagioklase und Orthoklase gegenüber albitreichen bevorzugt werden, was nach den Größenverhältnissen zu erwarten ist.

Die höchsten Zinkkonzentrationen unter den wichtigen gesteinsbildenden Mineralen haben Amphibole und Biotite. Für diese Tatsache sollen 2 mögliche Erklärungen angeführt werden. Die ältere Anschauung stellt sich die Übergänge zwischen homöopolarer und heteropolarer Bindung als Deformation der Elektronenhülle des einen Verbindungspartners durch die Ladung des anderen vor. Auf unser Beispiel angewandt: In seiner Bindung an Sauerstoff und Schwefel hat Zink — wie wir oben gesehen haben — einen so starken homöopolaren Anteil, daß die sterisch nicht erforderliche Viererkoordination bevorzugt wird. Ist das Zn^{2+} jetzt statt durch O^{2-} teilweise oder völlig durch OH^- umgeben, so ändert sich die Bindung mit der anderen Deformierbarkeit der Liganden. Nach FAJANS und JOOS [51a] wirkt ein in die Ionenhülle eindringendes Proton stabilisierend und erniedrigt damit deren Polarisierbarkeit. Der in der Elektronenhülle steckenbleibende H^+ -Kern wirkt um so verfestigender auf diese Elektronenhülle des Anions, je leichter deformierbar das ursprüngliche Ion war. Die Ionen- bzw. Molrefraktion wird von O^{2-} über OH^- , H_2O zu H_3O^+ geringer. Die größte Stufe verminderter Polarisierbarkeit liegt zwischen O^{2-} und OH^- . Der H_2O -Dipol wird als Ligand durch das Zentralatom kaum noch deformiert.

Tauscht man die Sauerstoffliganden des Zinks gegen Hydroxylgruppen aus, so wird der kovalente Anteil an der Gesamtbindung mit zunehmender OH^- -Aufnahme geringer, der ionare Charakter des Zn stärker betont. Das $Zn(OH)_2$ existiert in einer Modifikation mit Vierer- und einer mit Sechserumgebung. Das Zink liegt damit

auf der Grenze zwischen 2 Gruppen von Kationen, deren polarisierende Wirkung auf das OH^-

- a) zu gering ist,
- b) ausreicht, um eine Hydroxylbindung herbeizuführen.

BERNAL und MEGAW (zitiert bei EVANS und WELLS [51 b]) erklären diese Hydroxylbindung durch tetraedrische Symmetrie der Ladungsverteilung im OH^- -Ion. Unter welchen Bedingungen kann man die Hydroxylbindung in Kristallen mit zweiwertigen Kationen erwarten? Der tetraedrischen Symmetrie und der Valenz muß genügt werden, so daß jede OH-Gruppe an 2 andere OH-Gruppen und 2 Kationen gebunden werden kann; die jeder Kation-OH-Ion-Bindung zukommende elektrostatische Valenz muß mindestens $\frac{1}{2}$ sein.

Bei schwächer polarisierender Wirkung des Zentralatoms bleibt das OH^- ein zylindrischer Dipol, der sich nicht an einer Hydroxylbindung beteiligen kann. Beide Möglichkeiten treten in den Modifikationen des $\text{Zn}(\text{OH})_2$ auf:

Das $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ enthält Hydroxylbindungen und hat Viererkoordination. Ähnlich $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ gehört das $\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2$ zum Schichtgittertyp des CdJ_2 ([47], S. 102). Das Zink hat hier die Koordinationszahl 6. Diese Koordinationszahl 6 tritt beim Zink am deutlichsten in den Hexammin- und Hexaquoosalzen hervor.

In der Biotitstruktur ist das Verhältnis O/OH der das Fe^{++} und Mg^{++} umgebenden Oktaeder wie 2:1. Die Polarisierbarkeit der das Zn umgebenden Ionen ist geringer geworden, wodurch das Zink nach Größe und Bindungscharakter dem Fe^{++} , Mg^{++} und Mn^{++} immer ähnlicher wird. Analoges gilt für die Amphibole.

Hierin ist wohl eine Erklärung dafür gefunden, daß das Zink im Sinne des GOLDSCHMIDTSchen Tarnens im größeren Maße erst in die Biotite und Amphibole eingebaut wird. In den Amphibolstrukturen sind die Verhältnisse etwas ungünstiger, weil durchschnittlich von 5 Oktaedern nur 3 das O/OH-Verhältnis 2:1 haben.

In den Strukturen von Olivin und den Pyroxenen hätte das Zn in den Oktaedern zwar besser deformierbare Ionen in seiner Umgebung, es bekommt aber in Wechselwirkung mit leicht polarisierbaren Ionen eine andere Größe und kann Mg und Fe^{++} nicht mehr so leicht ersetzen. Vorausgesetzt, daß schwer deformierbare Strukturen, wie z. B. der sehr dicht gepackte Olivin, vorliegen.

Der isomorphe Ersatz in den begünstigten Strukturen von Mg^{++} - Fe^{++} -Mineralen ist, wie die Schwerpunktbildung der Zinkwerte zeigt, durch die magmatischen Bedingungen begrenzt. Die Variationsbreite über den Schwerpunkt hinaus scheint aber größer zu sein, als bei den für den Zn-Einbau ungünstigen Strukturen.

Die Erleichterung des Einbaus von Zink durch vorhandene OH^- -Ionen in den Oktaedern der Montmorillonit- und Kaolinitstrukturen soll im Abschnitt der sedimentären Gesteine an weiteren Beispielen besprochen werden. Im Extrem führt dies zur Bildung von eigenen Mineralen wie Saukonit.

Die Sechserumgebung des Zinks im Smithonit läßt sich wohl analog mit der geringen Deformierbarkeit der CO_3 -Gruppen erklären. Der Brechungsquotient n des Smithonits ist geringer als n des Zinkits.

Die modernere Anschauung sieht die gemischten Bindungen als Resonanzfall rein homöopolarer und heteropolarer Bindungen an. Das Auftreten von OH-Gruppen in den zu diskutierenden Silikatstrukturen bringt Atomgruppen in die Umgebung der eventuell von Zn zu besetzenden Punktlagen, deren Ladung durch die Dipolbildung gerichtet ist. Das Auftreten von Ladungsschwerpunkten kommt dem zur

Ausbildung gerichteter Bindungen neigenden Zn zugute. Die in Frage kommenden Strukturen sind nicht so dicht gepackt, wie z. B. die Olivine, und haben deshalb in ihren Oktaederzentren auch Platz für das bei Ausbildung einer homöopolaren Bindung etwas größere Zn.

Zusammenfassend kann man sagen:

1. Die den Olivinen, Pyroxenen und Feldspäten entsprechenden Zn-Strukturen sind instabil.

2. Das Magma behält seinen Zinkgehalt bis in verhältnismäßig tiefthermale Bereiche, wo sich dann selbständige Zn-Mineralen bilden. Es kristallisiert z. B. auch der dem Olivin chemisch, aber nicht strukturell analoge Willemit verglichen mit dem Bildungsbereich des Olivins bei tiefen Temperaturen. Hydrothermalsynthesen sind bei 365°/200 at [52] und 600°/1 at [53] durchgeführt worden. Unter den selbständigen Zn-Mineralen ist die Zinkblende die weitaus häufigste und in magmatischen Paragenesen typische Verbindung. An der Zahl der übrigen haben Sekundärbildungen den größten Anteil. Sie erreichen teilweise bauwürdige Vorkommen (Galmei-Kieselzinkerz mit Zinkkarbonat).

DER ZINKGEHALT DER ERUPTIVGESTEINE

Das Untersuchungsmaterial stammt teilweise aus den Sammlungen des Göttinger Mineralogischen Institutes, wurde mir von verschiedenen Seiten freundlicherweise überlassen oder ist kürzlich auf Exkursionen gesammelt worden. Die verwendeten Durchschnittsproben sind die von GOLDSCHMIDT und seinen Schülern zu vielen geochemischen Arbeiten benutzten. Ihre Zusammensetzung ist bei NOLL [55] oder von ENGELHARDT [43] aufgeführt. Die Durchschnittsproben haben den Nachteil, daß die an ihnen beteiligten Gesteinsmassive nicht ihren Massenverhältnissen entsprechend, sondern in gleichen Anteilen berücksichtigt worden sind. Deshalb hat G. v. HEVESY [54] z. B. zu seinen Untersuchungen ungleichteilige Mischungen hergestellt. Die Abschätzungen der Massenanteile sind größtenteils noch unsicher, so daß bisher noch keine idealen Durchschnittsproben von größeren Arealen hergestellt worden sind. Durchschnittsmischungen haben den grundsätzlichen Nachteil, daß ein oder wenige abnorme Bestandteile das Ergebnis verzerren können. Aus diesen Gründen wird in der vorliegenden Arbeit mehr Gewicht auf Einzelproben gelegt. Einzelanalysen sind vielfach an Material ausgeführt, das kürzlich oder zur Zeit im Institut petrographisch und chemisch untersucht worden ist. Manchmal mußten Angaben über den Mineralbestand durch Abschätzungen an Dünnschliffen ergänzt werden.

Die folgenden Abschnitte fassen die Analysenergebnisse

1. der basischen,

2. der intermediären und

3. der sauren Gesteine in der Reihenfolge Tiefengestein, Ergußgestein zusammen.

An mehreren Stellen sind Berechnungen des Gesamtzinkgehaltes aus den Zn-Konzentrationen der Mineral Komponenten eingeschaltet. Diese Rechnungen beanspruchen nur dort volle Berechtigung, wo alle Werte der Minerale von demselben Probenstück, bzw. demselben Aufschluß stammen. Nur hiermit läßt sich die Güte des Verfahrens überprüfen. Vielfach werden die Durchschnittswerte der Mineralanalysen eingesetzt, um Abschätzungen zu sammeln, wieweit man sie wirklich als Durchschnitt der gesteinsbildenden Minerale der Eruptive ansehen kann. Nach den

Erfahrungen des vorigen Abschnitts macht man bei der allgemeinen Verwendung der Werte für Olivin, Feldspäte und Quarz die geringsten Fehler. Eine größere Variationsbreite, die durch diese Rechnungen abgeschätzt werden soll, ist z. B. bei den Graniten für Biotit, Hornblende (Magnetit), bei Gabbros und Basalten für Pyroxen (Magnetit), zu erwarten.

1. Basische Gesteine

(Ultrabasische Gesteine sind schon im Abschnitt „Minerale“ aufgeführt.)

Gabbros

	% Zn
58. Durchschnitt von 11 deutschen Gabbros (NOLL) (Sachsen 3, Harz 2, Schlesien 3, Odenwald 3)	0,0078
59. Olivin-Gabbro, Radautal bei Harzburg (Durchschnitt)	0,0048
60.* Gabbro Duluth (Minnesota) (Durchschnitt von 2 Proben, SANDELL [15])	0,010
	$D_{14} = 0,0079$

Berechnung des Olivinabbro aus dem Radautal, Mineralbestand nach TRÖGER ([56], S. 158) Beispiel Molkenhaus bei Harzburg:

	% Zn
38% Labradorit (an_{55} or $_{04}$), Min.-An.-Nr. 36	0,00068
27% Diallag, Min.-An.-Nr. 16	0,0012
25% Olivin, Min. D 10—15	0,0013
3% Biotit, Min. D 26—34	0,0016
3% Orthoklas	—
4% Erz, Spinell, Min.-An.-Nr. 9	0,0006
	0,0054
Analyse 59	0,0048

Ein durchschnittlicher Gabbro enthält etwa 15 % Pyroxen mehr als ein Olivinabbro.

Die meisten folgenden Diabasanalysen stammen aus den Arbeiten von SANDELL und GOLDICH [15] (künftig mit S. und G. abgekürzt). Nähere Angaben über chemische und petrographische Untersuchungen der ausgewählten Gesteine sind dort zitiert. Die Minnesotadiabase gehören zum Keweenawan.

	% Zn	MnO	Fe ₂ O ₃	FeO
61. Diabas, Langelsheim (Harz) (verändert, reich an Kalzit)	0,055	0,14		9,75
62.* Columnar-Diabas, Grand Marais Harbor (Minnesota) S. und G.	0,016	0,24	13,5	
63.* Diabas, Taylors Falls (Minnesota) S. und G.	0,015	0,15	13,5	
64.* Diabas, Diabas Hill, Lake County (Minnesota) S. und G.	0,008	0,12	9,3	
65.* Diabas, 2,5 ml östl. Grand Marais (Ob. See) (Minnesota) S. und G.	0,012	—	—	
66.* Diabas, Endion Sill, Duluth (Minnesota) S. und G.	0,014	0,18	8,9	
67.* Diabas, Endion Sill, Duluth (Minnesota) S. und G.	0,023	0,24	14,2	
68.* Olivin-Diabas, Skrainka (Missouri) S. und G.	0,013	0,185	14,2	
69.* Diabas, Medford (New England) S. und G.	0,010	0,17	14,4	9,11
70.* Diabas, Medford (New England) S. und G.	0,012	0,18	11,5	8,37
	$D_9 = 0,0137$			

Ein Diabas im Sinne der amerikanischen Literatur ist mit unserem Diabas-Spessartit identisch [56], der durchschnittlich 50 % Labrador, 35—40 % Augit,

7 % Biotit, 6 % Olivin und Erz (Apatit) führt. Eine Abschätzung des im Labrador, Biotit, Olivin und Erz eingebauten Zn-Anteils führt zu dem Schluß, daß der Diabas-Pyroxen im Durchschnitt rund 0,015 % Zn haben wird. Die neben den Zn-Werten angeführten Mn- und Fe-Analysen sollen zeigen, daß sich eine Parallelität zwischen diesen Komponenten und dem Zinkgehalt nur grob finden läßt. Dies ist im vorigen Abschnitt begründet worden.

Bei dem Diabas von Langelshiem handelt es sich um ein stark verändertes Gestein; das mikroskopische Bild zeigt feinverteilten Kalzit im ganzen Gestein. In Kalzitgängen wird Kupferkies gefunden. Die fraktionierte Destillation der Gesteinsprobe ergibt, daß rund $\frac{1}{4}$ des Zn-Gehaltes in Form von Zinkblende vorkommt. Der SiO_2 -Gehalt liegt 10 % unter dem Durchschnitt der Diabase. Dieses Gestein wird deshalb zur Bildung eines Mittelwertes für Diabase nicht mitgerechnet.

Basalte

Da der Anteil der Basalte an den Eruptiven hoch ist, wird von diesem Gesteinstyp eine größere Anzahl von regional sehr verschiedenen Vorkommen analysiert, um einen guten Durchschnittswert zu erhalten:

	% Zn
71. Feldspatbasalt, Bramburg bei Adelebsen (Am Solling) (untere Sohle)	0,0068
72. Feldspatbasalt, Hoher Hagen bei Dransfels (10 km westlich Göttingen)	0,0074
73. Feldspatbasalt, Hoher Meißner (Hessen) (Osthang — „Schwalbental“)	0,0088
74. Basalt, Druseltal bei Kassel	0,015
75. Doleritischer Feldspatbasalt, Blaue Kuppe bei Eschwege (Hessen) (Nordbruch)	0,0038
76. Melilithbasalt, Westberg bei Hofgeismar (nördlich Kassel)	0,0049
77. Feldspatbasaltlava, Nicolosi (Ätna)	0,0062
78.* Basalt Horsehay Quarry, Shropshire (England) (F. HECHT [57])	0,024
79.* Basalt, Titterstone Clec Hill, Shropshire (England) (F. HECHT [57])	0,0080
80. Feldspatbasalt, Reydaefjordia, Eskifjord (Island):	0,012
81. Feldspatbasalt, Aden (Arabien) (olivinführend)	0,0081
82. Durchschnitt von 9 indischen Deccanbasalten (zum Teil Basaltströme) (Zusammensetzung siehe v. ENGELHARDT [43])	0,016
83. Plateaubasalt, Asotin (Washington)	0,015
84. Plateaubasalt, Steens Mountain (USA.)	0,0074
85.* Olivinbasalt, Clear Lake Area (Calif.) (S. und G.)	0,0075
	$D_{23} = 0,0121$

Da die ausgesprochenen Plateaubasalte durch die Zahl der indischen Proben hoch an der Gesamtzahl beteiligt sind und keinen wesentlich anderen Durchschnittswert haben als die insgesamt analysierten Proben, wird darauf verzichtet, ihren erheblichen Anteil an der Gesamtbasaltmasse gesondert zu berücksichtigen. Ein Vergleich eines deutschen Feldspatbasaltes (Hoher Hagen [58]) mit einem Durchschnitt von mehr als 100 Plateaubasalten ([59], S. 71) zeigt, daß auch in den chemischen Hauptkomponenten keine großen Unterschiede aufzutreten brauchen. An demselben Beispiel eines deutschen tertiären Basaltes soll der Zn-Anteil der Mineralkomponenten aufgeteilt werden:

	% Zn
36 % Andesin (39 an, 15 or), Min.-An.-Nr. 36	0,00064
30 % Pyroxen, Min.-An.-Nr. 18	0,0024
19 % Olivin (+ Zersetzungsmineral), Min.-An.-Nr. D 14/15	0,0001
12 % Erz (Magnetit-Ilmenit), Min.-An.-Nr. 9	0,0024
	0,0064
Analyse 72	0,0074

Demnach muß der Pyroxen etwas Zn-reicher sein als der in die Rechnung eingesetzte des Feldspatbasaltes vom Ätna (statt 0,008 etwa 0,01 % Zn). Eine weitere Abschätzung gilt dem von ERNST [60] untersuchten Melilithbasalt mit 30 % Olivin, 34 % Augit, 7 % Melilith, 14 % Nephelin und 7 % Magnetit. Sie ergibt, daß der Zn-Gehalt der Diopsidknolle (Analyse 19) für den des Basaltpyroxen zu niedrig sein muß. Das stimmt mit ERNSTs Ansicht über die Fremdheit dieser Diopsidknollen gegenüber dem Melilithbasalt überein. Der Augit kann aber nicht mehr als etwa 0,004 % Zn enthalten. — Am sichersten sind die Grundlagen für die Berechnung des Andesinbasaltes von Nicolosi (Ätna) (Mineralbestand der Lava von 1910 nach TRÖGER [56] vorausgesetzt).

	% Zn
58 % Plagioklas, Min.-An.-Nr. 36	0,0011
28 % Augit, Min.-An.-Nr. 18	0,0023
5 % Olivineinsprengl., Min.-An.-Nr. 12	0,0003
8 % Erz, Min.-An.-Nr. D 8/9	0,0024
	<hr/>
	0,0061
Analyse Nr. 77	0,0062

Der isländische Basalt aus dem Exkijord führt nur sehr wenig Olivin, einen durchschnittlichen Pyroxengehalt, viel Erz (etwa 15 %) und rund 50 % Labrador. Der gegenüber den vorigen Beispielen höhere Zn-Gehalt ist im Augit und Erz zu suchen. Die Zn-Konzentration entspricht der durchschnittlichen der Plateaubasalte und dem Gesamtdurchschnitt.

Ein Mittelwert von 19 Grünsteinproben der Keweenaw-Lava aus Michigan (S. und G.) stimmt ebenfalls mit dem Durchschnitt der Basalte gut überein.

LUNDEGÄRDH kommt bei den von ihm analysierten basischen Gesteinen zu ähnlichen Ergebnissen [16b], [16c]. Größere Differenzen zwischen seinen Resultaten und den von SANDELL und GOLDICH, OTTEMANN und in diesen Untersuchungen erhaltenen treten bei intermediären und vor allem bei sauren Gesteinen auf. Diese Diskrepanz muß hier ausführlicher diskutiert werden. Man kann sie vielleicht folgendermaßen deuten: Eine große Zahl der von LUNDEGÄRDH untersuchten Proben war metamorph stark verändert; mögliche Sekundärzuführen von Zink sind nicht zu übersehen. Nach sorgfältiger Überprüfung des von ihm verwandten Verfahrens kann man in Verbindung mit den bei ähnlichen Untersuchungen gemachten Erfahrungen eventuell auch einen systematischen Fehler der Methode annehmen, der sich bei sauren Gesteinen besonders auswirkt. LUNDEGÄRDH korrigiert die durch Alkalikonzentrationen erniedrigten Absoluttransparenzen mit Hilfe von Korrekturkurven, die sich aus den Ionisationspotentialen der leicht ionisierbaren Atome ergeben. Deren Anwendung ist praktisch sehr schwierig, weil die Alkaligehalte völlig unreproduzierbar in den ersten Abbrandphasen verdampfen. Ein Gleichgewicht stellt sich erst nach mindestens 1 min ein [61]. Es wird in dem erwähnten Verfahren aber die Anregung 5—20 sec nach dem Zünden des Bogens aufgenommen, um den Destillationseffekt der leichtflüchtigen Metalle kurz nach dem Zünden auszunutzen. Die Hauptalkaliverdampfung setzt aber erst bei einer Temperatur ein, die 400° über dem Zinksiedepunkt liegt, so daß anfangs ein Teil des Zn in einen heißeren Bogen mit günstigeren Anregungsbedingungen destilliert und zu hohe Analysenwerte ergeben kann. Hier liegt vielleicht eine Fehlerquelle, die sich durch Anwendung einer quantitativen Methode mit der Messung von Relativintensitäten ausschalten läßt. Absolutintensitätsmethoden ergeben mit Ausnahme der Alkaliphotometrie selbst bei homogenen und alkaliärmeren Proben als den vorliegenden einen großen Unsicherheitsfaktor. Es ist sehr schwierig, alle Aufnahmebedingungen beim Abbrand geochemischer Proben konstant zu halten.

Die Möglichkeit eines grundsätzlichen Unterschiedes im Zinkgehalt der verschiedenen Granitmassive soll hier nicht bezweifelt werden. Allerdings werden diese

Differenzen — wie später am Beispiel der amerikanischen Granite gezeigt werden soll — nicht so hoch angenommen.

Wenn man einmal die gut untersuchten amerikanischen Verhältnisse zugrunde legt ([59], S. 107), muß man zu einer Durchschnittsberechnung der basischen Gesteine die Durchschnitte von Basalten, Gabbros, Diabasen (und Periodotiten) im Verhältnis 12:1:1:(0,025) berücksichtigen. Der Durchschnitt der basischen Gesteine ist demnach:

$$D_{46} = 0,0118 \% \text{ Zn.}$$

2. Intermediäre Gesteine.

Alkalibetonte Tiefen- und Ergußgesteine

Diese Gesteinsgruppe ist hauptsächlich an Durchschnittsproben untersucht worden, um mit einer geringen Analysenzahl einen Überblick zu bekommen:

	% Zn
86.* Syenit, Cook County (Minnesota) S. und G.	0,022
87. Trachyt, Drachenfels (Siebengebirge)	0,0015
88. 22 Nephelinsyenite (Durchschnitt siehe [43]) (Brasilien 5, USA. 7, Kanada 2, Portugal 3, Norwegen 4, Siebenbürgen)	0,0023
89. 10 deutsche Phonolithe (Durchschnitt siehe [43]) (Eifel 2, Hessen 5, Kaiserstuhl 2, Hegau)	0,0014
	$D_{34} = 0,0026$

Da der amerikanische Syenit, gemessen an den anderen Werten, sehr hoch liegt und kein Vergleichswert da ist, wird auf eine massenanteilmäßig gerechtfertigte höhere Bewertung des Syenits gegenüber Trachyt und Phonolith verzichtet.

Die Berechnung des Mineralbestandes bestätigt die Analyse des Drachenfelstrachytes. Dieser Rechnung liegt die von TRÖGER [56] angegebene und von KORITNIG für Biotit und Apatit korrigierte [62] Zusammensetzung zugrunde:

	% Zn
75% Sanidin, Min.-An.-Nr. 40	0,00057
11% Plagioklas (an ₁₀ , or ₇), Min.-An.-Nr. 38	0,00002
10% Diopsid, Min.-An.-Nr. 19	0,00016
0,5% Biotit, Min.-An.-Nr. D 26—34	0,00026
4% Titanit, Erz (2% angenommen), Min.-An.-Nr. D 8/9	0,00060
	0,0016
Analyse Nr. 87	0,0015

Kalkbetonte Tiefen- und Ergußgesteine

	% Zn
90.* Diorit, Williams Quarry, Little Falls Morrison County (Minnesota) S. und G.	0,010
91. Durchschnitt von 14 Andesiten, Methana (Halbinsel im Saronischen Golf, Griechenland) (Zusammensetzung [43])	0,0025
92. Durchschnitt von 6 Andesiten, Aegina (Insel im Saronischen Golf, Griechenland) (Zusammensetzung [43])	0,0025
93.* Augit-Andesit Clear Lake Area (Californien) S. und G.	0,0055
94.* Olivin-Andesit Clear Lake Area (Californien) S. und G.	0,0070
Durchschnitt dioritischer Gesteine:	$D_6 = 0,0040$

Zur Berechnung des Durchschnitts werden die Mischungen der griechischen Andesite nur als je 2 Proben gezählt, weil alle Komponenten von relativ kleinen Vorkommen stammen. Chemisch entsprechen sie dem von TRÖGER [56] zitierten typischen Andesit der Anden und werden deshalb gegenüber den Varietäten Augit-

Andesit, Olivin-Andesit doppelt bewertet. Der Diorit von Minnesota wird in der Berechnung nicht berücksichtigt, weil er, wie die Analyse von BURR [15] zeigt, eine gabbroide Zusammensetzung hat. Außerdem überwiegen die Andesite in ihrem Massenanteil die Diorite weit.

3. Saure Gesteine

Granite

Wegen ihrer Wichtigkeit im Gesamtbestand der Eruptive der Erdkruste sind die Granite in einer größeren Zahl von Einzelproben untersucht worden. Außerdem eignen sie sich wegen ihrer Grobkörnigkeit gut zur Abtrennung von Mineralkomponenten. Die Werte von SANDELL und GOLDICH werden wiederum berücksichtigt und diskutiert:

	% Zn	% FeO	% Biot.
95. Durchschnitt von 14 deutschen Graniten (Zusammensetzung [55]) (Odenwald 2, Vogesen, Bayer. Wald 2, Fichtelgebirge 3, Erzgebirge 2, Schlesien, Sachsen 2)	0,0017		
96. Brockengranit, Durchschnitt von Schierke (Harz)	0,0019	2,71	7
97.* Brockengranit, Baugrube auf dem Brockengipfel (OTTEMANN)	0,0034		
98. Granit, Henneberg bei Schmiedebach, Saaletal (Thüringen)	0,0008		
99. Kösseinegranit, Nähe Wunsiedel (Fichtelgebirge)	0,0013		
100.* Waldsteingranit, Epprechtstein (Fichtelgebirge) (OTTEMANN)	0,0005		
101.* Eibenstockgranit, Unterblauental (Erzgebirge) (OTTEMANN)	0,0008	1,23	7,2
		(Normalfaz. [62])	
102. Lithionitgranit, Eibenstock	0,0011		
103.* Granit, Schellerhau, Kahleberg im Altenberger Massiv (Erzgebirge) (OTTEMANN)	0,0029		
104. Biotit-Muskovit-Granit, Hauzenberg (Bayer. Wald)	0,0005		
105. Pyroxen-Granit Aardab (Norwegen)	0,0030		
106. Hornblendegranit, Teufelsberg (Odenwald) [(+) 26 % gem. Hornbl.]	0,0085	3,11	13 (+)
Europäische Granite D_{25}	0,0020		
107.* Granit, 7 Meilen östlich Malmo, südlich Aitkin County (Minnesota) S. und G.	0,005	6,72	
108.* Granit, nördlich Kanabec County (Minnesota) S. und G.	0,009		
109.* Granit, südlich Fish Lake, Pierz. Morrison County (Minn.) S. und G.	0,007		
110.* Granit, Nähe Mine Lamotte (Missouri) S. und G.	0,0085		
111.* Granit, Nähe Holladay Mountain (Missouri) S. und G.	0,0025		
112.* Granitgang (der den Diabas von Skrainka schneidet — Analyse Nr. 68) (Missouri) S. und G.	0,0015		
113.* Granit, Graniteville (Missouri) S. und G.	0,0015	3,58	
114.* Granit, Town Mountain (Zentraltexas) S. u. G.	0,007	3,29	16,1
115.* Granit, Petrick Quarry (Zentraltexas) S. und G.	0,012	2,74	10,0
116.* Granit, Granite Mountain (Zentraltexas) S. und G.	0,009	2,12	7,3
117.* Sixmile-Granit, Cassadey (Zentraltexas) S. und G.	0,005	1,74	7,7
118.* Bear Mountain Granit (Zentraltexas) S. und G.	0,004	0,36	1,3
119.* Aplit-Granit, Petrick Quarry (Zentraltexas) S. und G.	0,0015	0,50	1,7
120.* Granit, Devil's Slide, New Hampshire (New England) (mittelkörnig) S. und G.	0,008	1,47	(+)
[(+) 5% Hornblende, Analyse Nr. 22]			
Amerikanische Granite D_{14}	0,0058		

Schon im Überblick macht sich ein Unterschied zwischen den Werten für europäische und amerikanische Granite bemerkbar. Für beide Gruppen sollen an Beispielen Vergleiche des Mineralbestandes in Verbindung mit dessen Zinkgehalt angestellt werden:

	% Zn
Brockengranit (Gipfel), Analyse Nr. 97:	
Feldspat und Quarz (OTTEMANN, S. 162)	0,002
7 % Biotit (nach KORITNIG [62]) (Zn-Gehalt des Biotits: Analyse Nr. 28) . . .	0,0015
	<u>0,0035</u>
Analyse Nr. 97	0,0034

Der Hornblendegranit vom Teufelsberg im Odenwald hat die höchste Zinkkonzentration der untersuchten deutschen Gesteine, stellt aber keinen Normaltyp dar. Er führt 26 % gemeine Hornblende und 13 % Biotit. Wenn man die Durchschnitts-Zn-Werte für Biotit und Hornblende einsetzt, bekommt man einen um den Faktor 2 zu hohen Wert. Von einem Teil der amerikanischen und wenigen deutschen Proben liegen ausführliche chemische und petrographische Untersuchungsergebnisse vor. Die vorhandenen FeO-Werte und Biotitgehalte sind neben den Zinkanalysen angeführt.

	% Zn
Town Mountain — Granit, Analyse Nr. 114:	
28,8 % Quarz, Analyse Nr. 46	0,00022
19 % Orthoklas, Analyse D 41/42.	0,00006
36,1 % Plagioklas (an ₂₈), Analyse Nr. 38	0,00030
16,1 % Biotit, Analyse Nr. 30	0,0060
	<u>0,0066</u>
Analyse Nr. 114	0,007

Wenn von den anderen Texasgraniten einige bei 10 % und 7 % Biotit und sonst etwa gleichem Mineralbestand höhere bis beinahe doppelt so hohe Zinkwerte haben, müssen ihre Biotite vermutlich noch wesentlich Zn-reicher sein. Der Town-Mountain-Biotit, der dem Mittelwert der deutschen Biotite entspricht, hat also — verglichen mit den amerikanischen — eine niedrige Zinkkonzentration. Die Mineralanalysen der Biotite bestätigen das auch.

	% Zn
Devil's Slide — Granit, Analyse Nr. 120:	
70 % Perthit, Analyse D 41/42	0,0002
24 % Quarz, Analyse Nr. 46	0,0002
5 % Hornblende (Riebeckit) Analyse Nr. 22	0,0080
1 % Magnetit (+ Akzessorien) Analyse Nr. 9	0,0002
	<u>0,0086</u>
Analyse Nr. 120	0,008

Der Zinkgehalt dieses Granits befindet sich praktisch völlig in der Hornblende.

Diese Rechnungen zeigen, daß die in der Mineraltabelle für die Feldspäte angegebenen Werte für den Durchschnitt der Eruptive keinesfalls zu hoch sind. Die Analysen der Granite bestätigen noch einmal die wesentliche Rolle der Biotite und Amphibole als Zinkträger.

Eine völlig eindeutige Erklärung des Unterschiedes im Zinkgehalt zwischen den amerikanischen und europäischen Graniten hat sich im Mineralbestand nicht finden lassen. Der Hinweis, daß die Biotite der amerikanischen Gesteine durchschnittlich Zn-reicher erscheinen, müßte durch neues gründlichst untersuchtes Material geprüft

werden. Es wäre annehmbar, daß sich ein primär im Magma vorhandener Unterschied in dem Mineral mit dem höchsten Zn-Gehalt widerspiegelt.

Der Durchschnittszinkgehalt der europäischen Granite ist 0,0020 % und der der amerikanischen 0,0058 %. Nach der chemischen Zusammensetzung der Hauptkomponenten ist dieser Unterschied auch bei sorgfältigem Vergleich nicht zu erklären. Der Granit von Aitkin County (Minnesota) stellt etwa den Typ der von DALY angegebenen mittleren Granitzusammensetzung dar (er hat 0,005 % Zn). Die Variationsbreite der einzelnen Komponenten über die Werte dieses Prototyps hinaus ist bei den amerikanischen und europäischen Gesteinen ähnlich. Die Differenz in einem systematischen Analysenfehler zu suchen, erscheint auch unangebracht. Die europäischen Werte sind völlig unabhängig voneinander auf verschiedenen Wegen durch OTTEMANN und mit dem hier beschriebenen Verfahren gefunden worden. In den Zinkkonzentrationen der basischen Gesteine stimmen wir mit SANDELL und GOLDICH überein. Ihr kolorimetrisches Verfahren ist aber nicht vom Alkali-gehalt abhängig.

Im Mittel ergibt sich für alle Granite ein Wert:

$$D_{39} = 0,0034 \% \text{ Zn.}$$

Wenn man nach dem von LARSEN [63] zitierten durchschnittlichen Mineralbestand der Granite die Durchschnitts-Zn-Konzentrationen prozentual addiert, bekommt man einen ähnlichen Wert:

	% Zn
25 % Quarz, Analyse Nr. 46	0,0002
40 % Orthoklas + Mikroperthit, Analyse D 41/42	0,0002
26 % Oligoklas, Analyse Nr. 38	0,00003
5 % Biotit, Analyse D 26—34	0,00255
1 % Amphibol, Analyse D 20—25.	0,00052
2 % Magnetit, Analyse D 7—9	0,00033
	<hr/>
	0,0038

Granodiorite, Quarzdiorite und Dazite

	% Zn
121.* Quarz-Biotit-Augit-Diorit, Hohne (Harz) (OTTEMANN).	0,0021
122.* Granodiorit, St. Cloud (Minnesota) S. und G.	0,006
123.* Granodiorit vom Kanabec County (Minnesota) S. und G.	0,006
124.* 5 Dazite, Clear Lake Area (Californien) (Dazit, Olivin-, Pyroxen-, Hornblende-dazite, Rhyodazit) S. und G.	0,0046
	<hr/>
	D = 0,0046

Beim Diorit von Hohne, den OTTEMANN nicht als Gestein, sondern nur in Komponenten untersucht hat, sind $\frac{2}{3}$ Gewichtsanteil der hellen (0,0028 % Zn) und $\frac{1}{3}$ Gewichtsanteil der dunklen Minerale (0,0002 % Zn) vorausgesetzt, wie es dem typischen Diorit entspricht. In der Durchschnittsberechnung machen sich der Quarzdiorit und die Dazite kaum bemerkbar, da man das Verhältnis von Granodiorit: Quarzdiorit:Dazit = 40:1:2 annehmen kann ([59], S. 108).

	% Zn
125.* Rhyolith, Cook County, Devil's Track River (Minnesota) S. und G.	0,006
126.* Rhyolith, Duluth, oberhalb des Endion Sill (Minnesota) S. und G.	0,006
127.* Rhyolith, Iron Mountain (Missouri) S. und G.	0,021

	%Zn
128.* Rhyolith, Skrainka (Missouri) S. und G.	0,009
129. Durchschnitt von 14 Lipariten, Inseln S. Pietro, S. Antioco (Sardinien) (Zusammensetzung [43])	0,0028
130.* Rhyolithischer Obsidian, Clear Lake Area (Californien) S. und G.	0,0035
131.* Biotitischer Rhyolithpumit (Glas), Clear Lake Area (Californien) S. und G.	0,003
132. Obsidian, Lipari.	0,0002
133. Durchschnitt von 8 Obsidianen (Island 4, Lipari 3, USA.) (Zusammen- setzung [43])	0,0023
D (Rhyolite, Liparite)	0,006

Die 14 Liparite sind gegenüber den 5 Rhyoliten nur wie 5 Proben bewertet worden, weil sie von einem regional eng begrenzten Vorkommen stammen. Die Obsidiane haben chemisch eine zu große Variationsbreite, um sie in dieser Durchschnittsrechnung zu berücksichtigen. Die große Differenz zwischen dem einzelnen und dem Durchschnitt von 8 Obsidianen läßt sich darauf zurückführen.

Die niedrigen Werte für Liparite entsprechen den Erwartungen, weil diese Gesteine durchschnittlich nur 2% dunkle Minerale haben. Der Zinkgehalt wird wesentlich von dem des etwa 50% ausmachenden Sanidin bestimmt. — Dagegen haben die im Mineralbestand etwa identischen amerikanischen Rhyolithe wieder unerwartet hohe Werte.

Porphyre

Bis auf ein biotitreiches amerikanisches Gestein, dessen Biotit (9,73%) abgetrennt und analysiert worden ist, sind alle Analysenresultate sehr niedrig. Dieses Ganggestein ist ein sog. Llanit, ein Biotit-Alkaligranit-Porphyr. Der Zinkgehalt wird hier wieder fast ausschließlich von dem Biotit mit 0,11% Zn gestellt.

	% Zn
134.* Granitporphyr (Llanit), Babyhead (Zentraltexas) [65] S. und G.	0,011
135. Porphyr, Strehlen (40 km südlich Breslau)	0,0007
136. Porphyr, Ravensberg bei Bad Sachsa (Harz) (Oberes Rotliegendes) Westertal	0,0010
137.* Felsitporphyr, Bare Hill (Michigan) S. und G.	0,0030
138.* Felsitporphyr, Mount Houghton (Michigan) S. und G.	0,0015
(Der Llanit wird zu den Graniten gezählt) D_4	0,0015

Der Durchschnitt der sauren Gesteine wird nach DALY ([59], S. 108) und VOGT [66] anteilmäßig wie folgt berechnet:

Granite : Porphyre : Rhyolithe-Liparite : Granodiorite (Quarzdiorite, Dazite) = 1,8:0,37:1:1

$$D_{70} = 0,0045\% \text{ Zn.}$$

Ergebnisse der Eruptivgesteinsanalysen

Die Untersuchungen der Eruptive bestätigen in Verbindung mit den Mineralabschätzungen die wichtige Rolle der Biotite und Amphibole für die geochemische Verteilung des Zinks in magmatischen Bildungen. Weiterhin ermöglichen sie, den Mittelwert für Zn bei den Pyroxenen heraufzusetzen. In Pyroxenen aus Diabasen werden teilweise Zn-Konzentrationen von 0,015%, in Feldspatbasalten von 0,01% geschätzt. Die große Variationsbreite wird dadurch bestätigt, daß der Augit des Melilithbasalts nicht mehr als 0,004% Zn haben kann. Vielleicht darf man 0,007% als Mittelwert

für die Pyroxene annehmen. Aussagen über die Variationsbreite bei Amphibol wären zu spekulativ, auf jeden Fall ist sie größer als bei Biotit. Der Absolutwert der Durchschnittskonzentration verhält sich umgekehrt. Die Feldspatwerte kann man wohl als durchschnittlich für alle Eruptive bezeichnen. Der des Quarzes (Analyse Nr. 46) ist für den Durchschnitt sicherlich etwas hoch. OTTEMANN weist auf unreinigende Einschlüsse in diesem grau erscheinenden Quarz hin.

Eine kristallographisch deutbare Abhängigkeit des Zinkgehaltes von der Mineralstruktur spricht schon gegen die NEUMANNsche Auffassung, daß dieser in mikrokristalliner Form in den Mineralen als Zinkblende vorkäme. Um den Einbau des Zinks in die Struktur der gesteinsbildenden Fe-Mg-Mineralen zu bestätigen, wird eine Reihe der vorher analysierten Gesteine als Repräsentanten bestimmter Gesteinstypen fraktioniert destilliert (siehe Methodik der Trennung!) und zwar folgende Proben:

Durchschnitt 24 Greisen;
Gabbro, Radautal, Analyse Nr. 59;
11 deutsche Gabbros, Analyse Nr. 58;
Basalt, Druseltal, Analyse Nr. 74;
9 indische Basalte, Analyse Nr. 82;
Diabas, Langelsheim, Analyse Nr. 61;
Hornblendegranit, Teufelsberg, Analyse Nr. 106.

Bis auf das schon beschriebene ZnS-Vorkommen im stark veränderten Diabas von Langelsheim ist in keinem dieser Gesteine Zinkblende in Konzentrationen über $10^{-3}\%$ Zn gefunden worden. Wie schon in der Methodik beschrieben, liegt hier leider bisher die Nachweisgrenze, so daß eine ganze Reihe von Graniten nicht untersucht werden konnte. Weil die Granite dem Bildungsbereich der Zinkblendelagerstätten näher stehen, wäre hier vielleicht sporadisch mit etwas ZnS zu rechnen. OTTEMANN will in der Schwerefraktion $\varrho > 4,1$ Zink nachgewiesen haben. Dazu ist zu sagen, daß viele Zinkblendes (die Fe-reichen!!) durch Schwereflüssigkeiten mit $\varrho > 4,1$ nicht mehr abzutrennen sind. Es kann sich in diesem Fall durchaus auch um Verwachsungen (z. B. Magnetit-Biotit) oder um den Zinkgehalt des Magnetits handeln.

Zinkblende ist zwar in magmatischen Gesteinen — hauptsächlich basischen — schon häufiger gefunden worden, wird aber dort wohl ausschließlich für sekundär gehalten. Ausführliche Beschreibungen liegen aus Effusiven des Siebengebirges [67], den Basalten

vom Hühnerberg bei Ittenbach (Königswinter) [68], [69],

vom Bühl bei Kassel [70]

und vom Steinchen bei Nürburg (Eifel) [71] vor.

RAMDOHR konnte am Vorkommen vom Hühnerberg eine Umwandlung Wurtzit in Zinkblende nachweisen. — Paragenesen mit Magnetkies sind häufig. RAMDOHR beschreibt Entmischungerscheinungen FeS-ZnS [70]. In derselben Arbeit sind Zinkblendeeinschlüsse in Granodioriten, Noriten, Gabbro, Larvikit und Dunit erwähnt.

Der durchschnittliche Zinkgehalt der Eruptive ist nach den Abschätzungen der relativen Verteilung der Gesteinstypen von VOGT [66] berechnet worden:

Gestein	%-Anteil an der Lithosphäre	Zn-Gehalt der Gesteinsgruppen	Der Häufigkeit entsprechend
Granite (Rhyolithe, Liparite, Porphyre) . .	60	0,0045 0,0059	0,0027
Granodiorite, Quarzmonzonite	9		
Quarzdiorite (Dazite)	0,22		
Diorite, Monzonite (Andesite)	8,78	0,0040	0,00035
Gabbro (Basalte, Diabase) Peridotite, Pyroxenite	15,25	0,0118	0,0018
Anorthosite	3	0,0026(+)	0,00008
Syenite, Nephelinsyenite (Trachyte, Phonolithe)	3,5	0,0026	0,00009
Essexite	0,25	—	—
	100 %		0,0050 %

(+) Wert für Bytownitfels.

V. M. GOLDSCHMIDT erschien in der Berechnung von J. H. I. VOGT der Massenanteil der Granite gegenüber dem der Diorite zu hoch. Die Überbewertung der Granite schrieb er Kartierfehlern zu und schlug vor, die Gruppe der Granite und Charnockite wie die der Diorite in gleichen Anteilen zu 39 % der Gesamteruptive zu berücksichtigen [43]. Der Durchschnitt des Zinkgehalts der Eruptive ändert sich dadurch nur unerheblich, auf 0,0054 % Zn. Nach den DALYSchen Abschätzungen der Häufigkeit der nordamerikanischen Eruptive ([59], S. 108) liegt das Granit-Diorit-Verhältnis zwischen dem von VOGT und dem von GOLDSCHMIDT angegebenen, so daß man mit rund 0,0050 % Zn für den Durchschnitt der Eruptive rechnen kann.

Der Wert von 0,0050 % Zn stimmt recht gut mit der alten Durchschnittsbestimmung von 329 amerikanischen Eruptiven zu 0,0051 % Zn überein. Sie wurde von STEIGER [73] an 90 g Einwage nach dem Verfahren von HILLEBRAND ausgeführt und 1914 publiziert. Der von CLARKE und WASHINGTON [5] 1924 veröffentlichte Zinkwert geht im wesentlichen auf diese und 3 Durchschnitts-Sediment-Analysen zurück.

DER ZINKGEHALT DER SEDIMENTGESTEINE

Die geochemische Verteilung des Zinks in den Sedimenten ist bisher besonders wenig untersucht worden. Zur Diskussion notwendige quantitative Angaben müssen fast ausschließlich erst durch neue Analysen von verschiedenen sedimentären Bildungen beschafft werden.

Verwitterungserscheinungen und Mobilisation des Zn-Gehaltes der Gesteine sollen vorweg besprochen werden. Die verschiedenen Stadien der Granitverwitterung sind von PILLER [74] an mehreren Profilen im Brockengranit nördlich St. Andreasberg eingehend untersucht worden. Eines dieser Profile ist in den Originalproben auf eventuelle unterschiedliche Zinkgehalte analysiert worden:

	% Zn
139. Granitverwitterung nördlich St. Andreasberg, Straße ins Siebertal, frischestes Gestein (in PILLERs Arbeit Probe 14) festes Gestein, gelblich-braun, in Blöcken im Grus	0,00062
140. Dasselbe Profil: Probe 17, weniger frisch, als 14. Mittelkörniger Grus, rötlich-braun an Stellen gebleicht	0,00062
141. Dasselbe Profil: Probe 16, weniger frisch, als 17. Rötlichbrauner Grus	0,00043
142. Dasselbe Profil: Probe 15, weniger frisch, als 16. Dunklerer Grus unter Nadelwaldboden	0,00035

Das frischeste Gestein, das auch schon der Verwitterung unterworfen gewesen ist — es liegt in Grus eingebettet — hat gegenüber dem Brockengranit aus Schierke (Analyse Nr. 96, 0,0019 % Zn) nur $\frac{2}{3}$ des Zinkgehaltes. Das liegt zum Teil an einem geringeren Biotitbestand. Der Brockengranit aus Schierke hat 7 %, dieser 3 % Biotit (+Chlorit). Die Differenz von 4 % Biotit (Analyse Nr. 28, 0,022 % Zn) erklärt also nur einen Teil des Unterschiedes des Gesteins von Andreasberg zu dem von Schierke. Der Verlust ist vielleicht schon der begonnenen Verwitterung zuzuschreiben. Schon im frischesten Gestein vorhandener Chlorit bestätigt den Befund angefangener Zersetzung. Der gegenüber dem Biotit vom Brockengipfel niedrige Zinkgehalt des Wurmbergbiotits (Analyse Nr. 29, 0,0055 % Zn), der mit Chlorit und Fe-Erz schon durchsetzt ist (OTTEMANN), gibt auch einen Anhalt. Der Mineralbestand ändert sich mit fortschreitender Verwitterung bei etwa gleichbleibendem Quarz- (30 %), Orthoklas- (51 %) und Serizitgehalt (4 %) hauptsächlich in der Zersetzung von Albit und Ausbleichung des Biotits. Die zersetzten etwa 4 % Albit können sich nach der Empfindlichkeit des Verfahrens im Analysenresultat nicht bemerkbar machen. Die Abnahme der Zn-Konzentration auf etwa die Hälfte im gesamten Profil muß also mit der Ausbleichung des Biotits zusammenhängen. In der letzten Probe kann nach Abschätzung des Zinkgehaltes der unzersetzten Minerale nur noch eine Spur Zink im völlig ausgebleichten Biotit vorhanden sein. Das freigewordene Zink ist zusammen mit dem zweiwertigen Eisen herausgelöst worden. Das Eisen wird bald aufoxydiert und als Hydrat fixiert worden sein, wie aus der dunkelbraunen bis roten Färbung auf Kluftflächen hervorgeht.

Nur im letzten Verwitterungsstadium der Proben von St. Andreasberg soll eine deutliche Abnahme von Na_2O , K_2O und CaO , also der Beginn des Feldspatabbaus zu verzeichnen sein.

Von Orten erheblich intensiverer Silikatverwitterung stammen die folgenden Kaoline bzw. Kaolinite:

	% Zn
143. Kaolin von Dobritz (Sachsen) (95 % Kaolinit) Primärgestein: Quarzporphyr	0,0049
144. Kaolinit von Schnaittenbach (Franken) (25—30 % Illitbeimischung) Primärgestein: Arkose	0,0020
145. Kaolinit von Tirschenreuth (Fichtelgebirge) Grube Schmellitz; Primärgestein: Granit	0,0025

Ob es sich bei dem Abbau ihrer Primärgesteine um normale Verwitterung oder Zersetzung durch thermale Wässer handelt, steht nicht fest. Auf jeden Fall hat die Zersetzung der Feldspäte durch ihre Alkalilieferung das pH im Zersetzungsagens etwa um 7 (eventuell über 7) gehalten, sonst wäre das Zink nicht in dem Maße fixiert worden. Während in den Beispielen der Granitverwitterung von St. Andreasberg das aus den Biotiten herausgelöste Zink mit den Verwitterungslösungen fortgeführt wurde — vielleicht als Bikarbonat in echter Lösung — ist es hier in die neugebildeten Kaolinite eingebaut worden. Das Beispiel Fichtelgebirge sei einmal herausgegriffen, weil mehrere Granite der Fichtelgebirgs- und Erzgebirgsmassive, sowie Orthoklas (Analyse Nr. 41) und Biotit (Analyse Nr. 27) von benachbarten Fundpunkten des Primärgesteins unseres Kaolinitis untersucht worden sind: Durchschnitt von 5 Fichtelgebirgs-Erzgebirgsgraniten: 0,0013 % Zn. Eventuelle Zinkkonzentration des Primärgesteins bei einem vorausgesetzten Feldspat-Biotit-Verhältnis = 5:1 und etwa 25 % Quarz: 0,0023 % Zn.

Es liegt der Schluß nahe, daß von dem Zinkgehalt des Primärgranits zumindest nichts fortgeführt worden ist; eine eventuell geringe Zufuhr erscheint nicht unmöglich.

Kristallographisch ist der Einbau des Zn in die Oktaederzentren des Kaolinitgitters erklärbar (siehe Abschnitt: „Geochemische und kristallographische Zusammenhänge“). Die Oktaeder sind gegenüber denen der Pyrophyllitstruktur aus mehr OH an Stelle von O aufgebaut, so daß die Zinkaufnahme bindungsmäßig günstiger ist.

Die sich bei der Verwitterung von Tuffen bildenden Montmorillonite nehmen ähnlich den Kaoliniten höhere Konzentrationen von Zn auf:

	% Zn
146. Montmorillonit von Gaura (Siebenbürgen)	0,015
147. Montmorillonit aus amerikanischem Bentonit (Wyoming)	0,0049

Die höheren Absolutwerte gegenüber den Kaoliniten sind wohl auf höhere Zinkkonzentrationen des Primärmaterials zurückzuführen.

Ein Produkt intensiverer Verwitterung in alkalischem Medium, das durch Zersetzung der Primärsilikate entstanden ist, ist der Bauxit. Er ist sicherlich bei einem p_H im Übergang alkalisch zu neutral gebildet; über p_H 8,5 wird das Al wieder merklich löslich. Andererseits erfordert der fast völlige Abtransport des SiO_2 ein alkalisches Medium (Löslichkeitsdaten siehe [75b]). Die Zinkgehalte sprechen dafür, daß das p_H während des ganzen Abbaues der Primärgesteine > 7 war.

Die folgenden Werte sind Resultate von Betriebsanalysen jeweils am Durchschnitt von mehreren 1000 t Gestein. Analysenmethode: Titration des Zn-Hg-Rhodanids mit KJO_3 /Chloroform. Die Werte* beziehen sich auf bei 105° C getrocknete Proben:

	% Zn
148.* Bauxit von Druis (Dalmatien)	0,028—0,036
149.* Bauxit von Mostar (Herzegowina)	0,020—0,028
150.* Bauxit von Südfrankreich	0,012—0,024
151.* Bauxit von Eleusis (Griechenland)	0,016—0,024
152.* Bauxit von Istrien	0,012—0,020
153.* Bauxit von Iszka, St. Georgy (Ungarn)	0,028—0,032
$D = 0,023$	

Die aufgeführten Bauxite haben durchschnittlich 25 % Fe_2O_3 . Die Primärgesteine der Bauxite sind in ihrer Zusammensetzung meistens unbekannt. Wenn man 15 % Al_2O_3 als Durchschnittswert dieser Gesteine annimmt (etwa Durchschnitt der Eruptive und Sedimente, siehe CORRENS [75]) und 65 % Al_2O_3 als Durchschnittswert der Bauxite, so entspricht die Bauxitbildung einer Al_2O_3 -Anreicherung um den Faktor 4,3. Der Zinkdurchschnitt wäre bei gleicher Anreicherung (also keine Lösung und Fortführung eines der beiden Hydroxyde vorausgesetzt!) etwa 0,0053 % Zn gewesen (Durchschnitt der Eruptive). Man kann also annehmen, daß kein Zink zugeführt worden ist. Eine Lösung und Fortführung größeren Ausmaßes ist ebenfalls unwahrscheinlich. — Die Alkalität von p_H 11 wird unter natürlichen Bedingungen wohl kaum erreicht, dann würde auch das $Zn(OH)_2$ nach vorheriger Lösung des $Al(OH)_3$ beginnen, sich merklich zu lösen. Der amphotere Charakter, der allerdings längst nicht so ausgeprägt ist wie beim Aluminium, macht sich hier bemerkbar. Die polarisierende Wirkung des Zn auf das OH^- ist nicht so stark wie beim Al.

* Die Werte sind mir freundlicherweise von den Vereinigten Aluminiumwerken (Lippewerk) zur Verfügung gestellt worden.

Mit größerer Mobilisierung von Zink ist die Zersetzung der sulfidischen Vorkommen verbunden, bemerkbar vor allem auf Lagerstätten. SCHNEIDERHÖHN [76] hat die einzelnen Stadien der Oxydation und Auflösung in Sicker-, Fließ- und Oszillationszone der Grundwässer und die spätere Zementation in der Stagnationszone untersucht. Diese Vorgänge kann man nicht schematisieren. Sie sind von der Zusammensetzung der Erzkörper, der Durchlässigkeit der Gesteine und vor allem vom O_2 - und CO_2 -Gehalt der Wässer wesentlich abhängig. Zink gehört allerdings zu den besonders leicht mobilisierbaren Elementen. In der Oxydationszone von Zinksulfiden haben wir mit der Bildung von Hydroxyden (Hydrozinkit), Karbonaten (Zinkspat-Smithonit) und Sulfaten (Goslarit) zu rechnen. Erst in zweiter Linie entstehen komplexe Verbindungen wie Phosphate (Hopeit), Arseniate (Adamin), Vanadate (Descloizit), Silikate (Hemimorphit-Kieselzinkerz).

Die Zersetzung wird wesentlich durch die bei der Verwitterung von FeS_2 entstehende Schwefelsäure verstärkt. Die Reihenfolge der Wiederausfällbarkeit in der Zementationszone richtet sich nach dem Redoxpotential der Elemente. — Durch die Absenkung des Grundwasserspiegels sind auf Erzgruben künstliche Verhältnisse der Oxydationszone geschaffen. Als Beispiel seien 3 Grubenwasseranalysen zitiert ([77], S. 191).

	% Zn
Grubenwasser aus der Missouri-Zink-Region (H. N. STOKES)	10,74
Grubenwasser aus der Missouri-Zink-Region (H. N. STOKES)	24,80
Grubenwasser, Mountain View Mine, Butte (Montana) (HILLEBRAND)	0,37

Gegenüber Spuren bei den beiden ersten Analysen hat die dritte 38,72 % Cu.

Das Zink wird entweder als Sulfat oder als Bikarbonat in echter Lösung in sauren Wässern vom Erzkörper fortgetragen werden:

Quelle von Shoal Creek, 4,5 Meilen westlich von Joplin (HILLEBRAND) 22,31 % Zn

Die ihrem Potential nach edleren Elemente der Lagerstätte sind hier nicht mehr oder nur noch in Spuren vorhanden.

Quelle in Srebrenice (Bosnien) mit 1,37 % freier Schwefelsäure (E. LUDWIG) . . . 0,30 % Zn

Der größte Teil der derart transportierten Zinkmengen findet sich in den Sedimenten der Umgebung der Lagerstätte wieder. Die Transportweite in ionarer Lösung ist durch steigende Verdünnung und das p_H heraufsetzende Zuflüsse begrenzt. CLARKE [1] zitiert in seiner Analysensammlung eine Reihe von Zn-Werten sog. „Tallow Clays“ (Talg-Tone) von Joplin und anderen Lagerstätten in Missouri, Arkansas und Virginia. Es seien nur wenige Beispiele angeführt:

	% Zn
154.* Tallow Clay, Joplin (Missouri) (T. M. CHATARD) (mit 0,16 % MgO , 1,07 % CaO)	15,4
155.* Tallow Clay, Joplin (mit 0,20 % MgO , 1,38 % CaO)	17,7
156.* Tallow Clay, Great Western Mine, Granby (Missouri) (H. N. STOKES) (mit 2,35 % CaO , 0,80 % MgO)	21,0
157.* Tallow Clay, Woodcock Mine (Missouri) (mit 2,7 % CaO , 0,76 % MgO) . . .	30,2
158.* Tallow Clay, Coone Hallow Boone County (Arkansas) (mit 1,56 % CaO , 0,61 % MgO)	20,0

Von deutschen Lagerstätten beschreibt RISSE [78] als erster ein zinkhaltiges, tonartiges Mineralvorkommen (Moresnit). Es findet sich bei Altenberg (Aachen) zusammen mit Smithonit, Glimmer und Chlorit. Nach den heutigen Kenntnissen von reinem Vorkommen hat man dieses Mineral Saukonit genannt [79], [80].

Kristallographisch gehört die Verbindung in die Abteilung der Dreischichtstrukturen, zu denen auch der Montmorillonit zählt, und hierin wiederum zur Gruppe der Saponite. Die Saponite haben überwiegend zweiwertige Ionen in den Oktaederzentren und besitzen quellfähige Gitter. Die Eigenschaften des Saukonits sind ähnlich denen des Saponits. Ross [80] zitiert eine Reihe von Saukonitanalysen an Material aus Pennsylvanien, Leadville, Arkansas und Wisconsin mit einem Gehalt von 18–31,6 % Zink. Es liegt die Vermutung nahe, daß die von CLARKE angeführten „Tallow Clays“ größtenteils dieses Mineral enthalten.

Transport des Zinks: Die hohen Konzentrationen von Zink in Sedimenten nahe den primären Vorkommen sind zu erwarten, weil die Abflüsse aus den Lagerstätten mit Verdünnung und Zufluß auf einige Entfernung den Charakter normaler Gewässer mit ihren geringen Schwankungen in p_H und CO_2 -Gehalt bekommen. In welcher Form kann das Zink in ihnen weitertransportiert werden? Beim p_H 5 beginnt die Bildung von $Zn(OH)_2$, die bei p_H 7 praktisch vollständig ist. Mit dem Löslichkeitsprodukt $L = 1,3 \cdot 10^{-17}$ bei $25^\circ C$ gehört dieses Hydroxyd zu den schwerstlöslichen. Aus einer Reihe im GMELINSCHEN Handbuch [81] zitierter vergeblicher Versuche — nur wenige erfolgreiche sind erwähnt — geht hervor, daß Zinkhydroxydsole schwierig darzustellen und stabil zu halten sind. Einen Soltransport könnte man sich nur bei stabilisierender Einwirkung von Schutzkolloiden vorstellen. Die Löslichkeit des Zinkkarbonats ist geringer, als die des Kalziumkarbonats, und etwas besser als die des Fe^{++} -Karbonats. Sie beträgt 18,3 mg/l bei $25^\circ C$ und es könnten merkliche Mengen Zink als Karbonat gelöst werden, wenn man bedenkt, daß die Löslichkeit ohne Einfluß von Lösungsgenossen eine Konzentration von 0,001 % Zn im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ermöglicht. Allerdings hydrolysiert das Zinkkarbonat sehr leicht zu basischem Karbonat. Das als Bikarbonat gelöste Zink wird nicht weit transportiert, weil die Kalktrübe von Zuflüssen es sofort als Karbonat ausfällt.

Das Meerwasser enthält nach den Untersuchungen von H. WATTENBERG [82] $5 \text{ mg/t} = 5 \cdot 10^{-7} \%$ Zn. Das ist mehr als das Doppelte des Eisengehaltes.

Nach dem Zinkwert von 235 Mississippischlammen (STEIGER bei CLARKE [77]) zu urteilen, wird dem Tiefseesediment nur ein kleiner Teil des Zn mechanisch in nichtkolloidalen Korngrößen von den Kontinenten zugeführt. Die Schlamme enthalten im Durchschnitt 0,0008 % Zn.

Vorwiegend pelitische Sedimente

Die feinklastischen Sedimente werden das Zink in den Residuen und den Neubildungen enthalten. Nach den Beobachtungen bei der Verwitterung der Glimmer muß der Hauptanteil in den Neubildungen gesucht werden.

Durchschnittsproben von Tiefseetonen sind ebenfalls von STEIGER (bei CLARKE [77]) analysiert worden.

	% Zn
159.* Durchschnitt 51 Proben Roten Tones beider Ozeane (meist von der Challenger-Expedition).	0,004
160.* Durchschnitt 52 Proben landnaher Ablagerungen, Schlamme und 48 Blauschlicke aus 250—3900 m Meerestiefe	0,0055

In den folgenden Einzelanalysen werden Proben gut untersuchten Materials von der deutschen Meteorexpedition (1925—1927) und der schwedischen Albatros-

expedition (1947—1948) benutzt. Um möglicherweise eine Erklärung von unterschiedlichen Zinkgehalten finden zu können, sind die Untersuchungsergebnisse von CORRENS [84] und LOCHER [85] benutzt worden, die dieses Material eingehend bearbeitet haben. (Alle Zinkangaben beziehen sich auf Trockenproben.)

	% Zn
161. Roter Ton, Albatrosstation 359, Kern 255, Sedimenttiefe 833,9—840,7 cm, Position etwa 1000 km NO Amazonasmündung, 4490 m Tiefe.	0,0050
162. Blauschlick, dieselbe Station, 44 cm Sedimenttiefe	0,0049
163. Globigerinenreicher Roter Ton, dieselbe Station, 20,5—25,8 cm Sedimenttiefe (10,25 % Globigerinen, 50 % CaCO_3)	0,0058
164. Sand, Albatrosstation 360, Kern 257, Sedimenttiefe 861,5—867,4 cm, Position etwa 200 km NW Station 359, 4470 m Tiefe	0,0070
165. Feinsandiger Ton (bräunlich-grau), Meteorstation 294a, 450 km W Albatrosstation 359 (näher an der Amazonasmündung), 28-cm-Kern	0,0034
166. Roter Ton, Meteorstation 250/I oben, vor Kap S. Roque (Südamerika) (4,5 % CaCO_3), 0,0—3 cm Sedimenttiefe	0,017
167. Kalkiger Ton, reich an Globigerinen, Meteorstation 242 Mitte 2, Golf von Guinea, 5156 m Tiefe (48,3 % CaCO_3)	0,0060
168. Kalkiger Ton, dieselbe Station: I oben, 5 cm Sedimenttiefe (41 % CaCO_3) (Foraminiferenzahl 900)	0,0023
169. Roter Ton, Meteorstation 282/I oben, westlich Kap Verden, 5367 m Tiefe (24 % CaCO_3), 0,0—3,3 cm Sedimenttiefe (Foraminiferenzahl 660)	0,0044
170. Roter Ton, dieselbe Station: II unten, 33,7—37 cm Sedimenttiefe (5 % CaCO_3) (wenig Foraminiferen).	0,010

Es ist sehr schwer und teilweise unmöglich, aus dem Mineralbestand bzw. chemischen Angaben sicher die Unterschiede in den Werten dieser Proben zu erklären. Gut stimmen der Rote Ton und der Blauschlick von Albatros 359 überein, das paßt zu der annähernd gleichen mineralogischen Zusammensetzung von: 70 % Glimmermineralen, 14 % Quarz, 11 % Kaolinit, 2 % Feldspat und 2 % Montmorillonit. Mit Ausnahme der 50 % Kalk hat der globigerinenreiche Ton dieser Station diese relative Zusammensetzung. Vermutlich tragen die Globigerinen zum etwas höheren, als durchschnittlichen Zn-Gehalt bei. Eine Analyse der Globigerinen > 200 μ Durchmesser ergibt 0,018 % Zn. Der Sand der Albatrosstation 360 setzt sich aus 56 % Quarz, 15,5 % Feldspat und 27 % Glimmermineralen (Chlorit und Illit) und durch FeOOH verkitteten Aggregaten zusammen. Der Zinkgehalt ist für einen Sand hoch. Er wird eher in den Aggregaten, als in den Glimmern zu suchen sein. LOCHER hält diese Aggregate für Kotballen. Das Material enthält über 1 % P_2O_5 . BRUNDIN fand in ozeanischen Phosphaten der Südseeinseln das Zink in Anreicherungen über 0,1 % [13d]. Von der Station 282 II unten mit dem hohen Zinkwert wird ebenfalls das Vorkommen von Aggregaten vermutlicher organischer Herkunft beschrieben, dasselbe gilt für Meteorstation 250 I oben mit dem höchsten Zinkwert dieser Analysenreihe, während derartige Angaben bei den anderen Proben nicht zu finden sind.

Der Durchschnitt dieser Tiefseetone liegt etwas höher als die Werte, die CLARKE von STEIGER zitiert.

Höhere Zinkkonzentrationen in Tiefseeproben sind ebenfalls in Material zu erwarten, das Manganknollen enthält. CLARKE [1] gibt 0,16 % Zn für eine Manganknolle aus 4340 m Ozeantiefe von der Challengerexpedition an. In der oben aufgeführten Analysenreihe sind keine abnorm hohen MnO-Werte gefunden worden, die auf ein derartiges Vorkommen hinweisen könnten.

Eine Reihe von Durchschnittsanalysen soll zunächst einen Überblick über die Größenordnung des Vorkommens und die Variationsbreite des Zinks in gewöhnlichen Tonen und Tonschiefern ermöglichen.

	% Zn
171. 14 japanische paläozoische Tonschiefer (Hauptinsel Honschu)	0,0039
172. 10 japanische mesozoische Tonschiefer (9 von Honschu, 1 von Tsuschima) .	0,0039
173. 36 europäische paläozoische Tonschiefer (Untersilur bis zu den Bunten Letten des oberen Zechsteins) (Zusammensetzung [54])	0,0034

Die chemische Analyse der 3 Proben [83] zeigt auch in den Hauptkomponenten keine größeren Unterschiede. Der Fe^{++} -Gehalt der japanischen Schiefer ist doppelt so groß wie der der europäischen, der Gesamteisengehalt etwa gleich.

Die Konstanz im Zinkwert bei Proben verschiedensten Alters und weit voneinander entfernt liegender Vorkommen ist erstaunlich. Leider läßt sich über die Aufteilung des Zinks auf die verschiedenen Mineralkomponenten nichts aussagen.

Die Einzelproben sind zum überwiegenden Teil zur Untersuchung des Einflusses irgendwelcher spezieller Faktoren auf den Zinkgehalt hin untersucht worden:

	% Zn
174. Culmtonschiefer, Waldenburg (Schlesien)	0,0063
175. Glaukonitton, Uelsen (Bentheim), Ziegelei Lemke	0,0036
176. Tertiärer Hafenton, Groß-Almerode (Hessen), Lengemann-Schacht	0,0023

Analyse Nr. 175 zeigt, daß der Glaukonitgehalt keine Abweichung vom Durchschnitt bewirkt. Der tertiäre Hafenton ist sicher eine Süßwasserbildung. Nach F. LIPPMANN [86] enthält er rund 40 % Quarz, 40 % eines Kaolinitminerals (Fire-Clay-Mineral?) und etwa 10 % Illit. Bisher zeigen die Untersuchungen, daß bei Vorkommen dieser 3 Minerale der Hauptzinkanteil im Kaolinit zu suchen ist, der demnach 0,004—0,005 % Zn hat.

Im Gegensatz zu einer Angabe von BILTZ und MARKUS [87] über eine Probe des grauen Salztons des Berlepschschachtes in Staßfurth mit 0,088 % Zn enthalten die hier untersuchten ähnlichen Gesteine geringere Konzentrationen:

	% Zn
177. Grauer Salztton, Volkenroda-Pöthen (Thüringen), toniger Teilbohrkern . . .	0,0032
178. Roter Salztton, Königshall Hindenburg, Reyershausen (Hannover)	0,0018

Die relativ hohen Gehalte der Salztone an Muskovit und Quarz können sich in niedrigen Zinkwerten bemerkbar machen. BILTZ und MARKUS fanden die hohe Konzentration nur in einer Probe; dem ist wohl keine regionale Bedeutung beizumessen. Es sind unter anderem auch FeS_2 -führende Partien im Salztton bekannt. Sporadisch in verschiedenen Tonen vorkommende Zinkblendeeinschlüsse können solche vom Mittel abweichenden hohen Zinkwerte verursachen.

Derartige Einschlüsse finden sich unter anderem im Wealdenton von Duingen (Hilsmulde) und in den Hagenowischichten des Lias α_1 in Göttingen (Ziegelei Levin). Die Zinkblende des Wealdentons liegt in geodenartigen festen Partien, die des Liastones in tonigen Kalklinsen. Eine derartige Linse hatte durchschnittlich 61 % CaCO_3 . Sie ist von Kalkspatgängen durchsetzt. Kleine Teile der Gänge sind von schwarzbrauner Zinkblende ausgefüllt, auf anderen schmalen Klüften findet sich ein Pyritbesatz:

	% Zn
179. Tonige Kalklinse aus den Hagenowischichten des Lias α_1 , Göttingen (Ziegelei Levin).	0,0040
180. Schiefertton Lias α_1 , Hagenowischichten (Ziegelei Levin)	0,0030

Die Hagenowischichten haben in ihrem Liegenden sog. Papierschiefer, die reichlich im Sediment gebildete Gipskristalle enthalten. Ihre Bildung kann man auf die Zirkulation schwefelsaurer Wässer zurückführen, die aus zersetztem FeS_2 der recht bituminösen Tonschiefer entstehen können. Vielleicht haben diese Wässer einen Teil der im Gestein vorhandenen Zn-Konzentration mobilisiert und bei der Neutralisation durch den in Konkretionen angereicherten Kalk ausgeschieden. Einzelne Zinkblendeimprägnationen von Fossilien verschiedener Vorkommen lassen sich ähnlich erklären.

Bituminöse Tone können durch einen außergewöhnlichen Zn-Gehalt auffallen. Die genetisch noch vielumstrittene Erzführung des Kupferschiefers soll hier nur angedeutet werden. Als Durchschnittsgehalt an Zink der in Mansfeld bauwürdigen Schichten wird von WAGEMANN [88] 0,9% Zn angegeben. Für die vorliegende Arbeit sind 3 Analysen von Lias- ϵ -Schiefern verschiedener Vorkommen gemacht worden:

	% Zn
181. Posidonienschiefer Lias ϵ , Bohrung Etzel bei Bremen	0,018
182. Posidonienschiefer Lias ϵ , Wenzes (Hannover), Bachböschung 70 m südlich Bahn Kreiensen – Holzminden	0,0059
183. Posidonienschiefer Lias ϵ , Echte bei Kahlefeld (Hannover) (Grubenaufschluß ?)	0,062

Der relativ niedrige Gehalt der 2. Probe ist sicherlich einem Verlust durch Verwitterung zuzuschreiben; die beiden anderen Untersuchungen sind an sehr frischem Gestein durchgeführt worden. Die fraktionierte Destillation der beiden Gesteine mit höherer Konzentration ergibt, daß $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ des Gesamtzinks als Sulfid vorliegt. Der Rest ist in die Tonminerale eingebaut, ein weiterer Beweis dafür, daß diese Strukturen verhältnismäßig viel Zink aufnehmen können. Die Sedimentbildungsbedingungen des Schwarzen Meeres, des Lias ϵ und des Kupferschiefermeeres sind häufig miteinander verglichen worden. Leider stehen außer diesen 3 Zinkanalysen keine Bestimmungen von Cu, Pb, V usw. zur Verfügung, um einen Vergleich der Sedimente ähnlicher Entstehung im Metallgehalt zu ermöglichen. Man darf vielleicht eine Ähnlichkeit der Metallführung, bei niedrigeren Absolutkonzentrationen im Posidonienschiefer, vermuten. I. und W. NODDACK [92] berichten, daß das Wasser des Gullmar-Fjordes in Südwestschweden 0,0014% Zn enthält. Da Fjorde meistens schlecht gelüftete Gewässer sind, ist ein Vergleich mit den eben erwähnten Verhältnissen nicht unmöglich. — Die folgende Analysengruppe soll klären, ob die Bitumina grundsätzlich höhere Zn-Gehalte mitbringen:

	% Zn
184. Ton Lias α_2 , Bohrung Eldingen 5, 20 km ONO Celle, 1594—1596 m Teufe (abschließende Tonschicht)	0,0009
185. Ton Lias α_{1-3} , Bohrung Eldingen 3 (1490—1496 m Teufe)	0,0009
186. Erdöl, Bohrung Eldingen 14	0,0006

Der Lias α wird hier als Muttergestein des Erdöls angesehen. Diese Resultate beweisen, daß die Bitumenbildung nicht grundsätzlich mit der Anreicherung von Zn im Sediment verbunden zu sein braucht.

HEIDE und SINGER [17] analysierten nach der Dithizonmethode 17 Proben eines Muschelkalk-Röt-Profiles nahe bei Jena. Daraus sollen einige Werte für toniges Material, die eine Größenordnung über denen von Kalk liegen, zitiert werden:

	% Zn
187.* Röt-Ton, 1 m unter der Coelestinbank, Zementwerk Steudnitz, nördlich Jena .	0,007
188.* Flaserige Mergel des Röt, 4 m unter der Coelestinbank, Zementwerk Steudnitz, nördlich Jena	0,016
189.* Mittlerer Röt, roter Mergel, Zementwerk Göschwitz, südlich Jena	0,012
190.* Unterer Röt, graugrüner Mergel unter Muschelbreccie, Zementwerk Göschwitz, südlich Jena	0,006
191.* Unterer Röt, Bruchsohle über fossilfreien Gipsen, Zementwerk Göschwitz .	0,007

Zur Durchschnittsberechnung der Tone mit Ausnahme der Tiefseeproben wird das Mittel der 3 Lias- ϵ -, 2 Lias- α_1 - und 5 Rötanalysen als je eine Probe gerechnet, weil ihr Anteil an der Gesamtmasse der Tone und Tonschiefer keine höhere Bewertung zuläßt. Der Durchschnitt ist dann:

$$D_{89} = 0,0040 \% \text{ Zn.}$$

Bei der fraktionierten Destillation der 36 paläozoischen Tonschiefer läßt sich kein ZnS ($> 0,001 \% \text{ Zn}$) nachweisen.

Vorwiegend psammitische Sedimente (Sandsteine, Grauwacken)

Die Mineralanalysen auf Zink und kristallographische Überlegungen zeigen, daß man relativ hohe Konzentrationen dieses Elements nicht in Sedimenten erwarten darf, in denen Quarz das überwiegend vorkommende Mineral ist. Arkosen, schwermineralreiche Sande und Grauwacken werden über dem Mittel liegen:

	% Zn
192. Durchschnitt 11 Karbonsandsteine (Zusammensetzung [43]) (Ruhrgebiet 7, Hessen 1, Osnabrück 2, Saargebiet 1)	0,0041
193. Durchschnitt 12 Kreidesandsteine (Zusammensetzung [43]) (4 Senon: Sachsen-Schlesien, 4 Cenoman-Neokom-Gault: Harzrand, 4 Wealden: Deister) . . .	0,0012
194. Durchschnitt 23 Buntsandsteine (Zusammensetzung [43]) (1 Rötprobe, 20 Glimmersandsteine: Hessen, Baden, Bayern und Wesergebirge	0,0016
195. Buntsandstein, Reinhausen-Bremke bei Göttingen (Bausandsteinzone) . .	0,0002
196. Durchschnitt 10 Quarzite, (Zusammensetzung [43]) (Thüringen 2, Rheinische Masse 6, Harz 2).	0,0024

$$D_{46} = 0,0016$$

Reiner Quarzsand liegt, wie Analyse Nr. 47 zeigt, unter der Nachweisgrenze des Verfahrens. Sehr quarzreich und glimmerarm ist die Bausandsteinprobe. Dem geringen MgO-Gehalt (0,054 %) nach zu urteilen, hat auch der Durchschnitt der Buntsandsteine nicht sehr viel Muskovit. Sein SiO_2 -Gehalt ist 80,95 %. Der Zn-Wert des Karbonsandsteines kann nicht als normal angesehen werden, weil in ihm sekundäre Zn-Anreicherungen zu erwarten sind. Durch Markasitzersetzung entstehen schwefelsaure Wässer, die einen Teil der Spurenelemente der Kohle transportieren. Die 11 Karbonsandsteine sind deshalb zur Durchschnittsbildung für Sandsteine nicht berücksichtigt worden.

Am Beispiel der Grauwacken soll gezeigt werden, daß es unmöglich ist, bei mineralogisch derartig komplex zusammengesetzten Gesteinen etwas über die Abhängigkeit des Zinkgehaltes von der Mineralzusammensetzung auszusagen:

	% Zn
197. Durchschnitt von 17 Grauwacken (Zusammensetzung [43]) (9 devon. Grauwacken: Rheinische Masse, Harz, 8 Culm- und Tanner-Grauwacken: Rheinische Masse, Harz)	0,0061

Untersuchungen zur Geochemie des Zinks

	FeO	MgO	MnO	Zn
198. Culm-Grauwacke, Clausthaler Silberhütte (Harz), Bruch 500 m südlich Ortschaft. Innersteufer . .	3,34	1,88	0,02	0,0018
199. Culm-Grauwacke, Bruch 6 km südlich Langelsheim (Harz)	3,32	1,48	0,09	0,0015
200. Culm-Grauwacke, Bad Grund (Harz) „Hülfe Gottes“, 432 m, Teufe	2,91	0,58	0,22	0,0008
201. Culm-Grauwacke, Südufer Sösetalsperre, Bruch 4,5 km östlich Osterode (Harz)	2,87	1,39	0,03	0,0075
202. Tanner Grauwacke, Andreasbacher Tal, Nähe Bad Lauterberg (Harz), mittlerer großer Bruch (mittelkörniges Gestein)	2,03	2,96	0,05	0,0010
203. Tanner Grauwacke, derselbe Bruch (grobkörniges Gestein)	2,24	2,91	0,05	0,0019
204. Tanner Grauwacke, derselbe Bruch (feinkörniges Gestein)	1,33	4,01	0,06	0,0033

Zum Vergleich des Mineralbestandes mit den Resultaten der Zn-Analysen sind die Untersuchungen von LOCHER [89] an Culm-Grauwacken und von HELMBOLD [91] an Tanner Grauwacken herangezogen worden. Die Proben Nr. 197—204 sind Originalmaterial dieser Arbeiten. Um zu zeigen, daß es bei Sedimenten noch wesentlich weniger möglich ist, aus der Konzentration der Komponenten MgO, FeO, MnO Rückschlüsse auf den Zinkgehalt zu ziehen, sind diese Werte angeführt. Das Gestein aus dem Pb-Zn-Gang in Bad Grund hat einen auffallend hohen Mn- und sehr niedrigen Zn-Gehalt. Die Zinkkonzentration in der Grauwacke von der Sösetalsperre ist weit über dem Mittel, ohne daß sich dafür aus bekannten Daten eine Erklärung finden läßt. Das Gestein ist fraktioniert destilliert worden und hat keine Zinkblende. Ebenfalls ist die Untersuchung auf ZnS bei der hoch ausgefallenen Durchschnittsprobe negativ. Die devonischen Grauwacken der Rheinischen Masse müssen den Durchschnittswert über das Mittel der karbonischen Grauwacken des Harzes erhöht haben. (Der Nachteil der Unübersichtlichkeit der Durchschnittsproben macht sich hier leider bemerkbar.) Aus den Gesteinsgeröllen der Tanner Grauwacken geht ein höherer Anteil des sauren als des basischen Materials hervor. Durchschnittlich sind die Zinkgehalte dieser Gesteine also in der Größenordnung der sauren Eruptive und tiefer (Verlust durch die Verwitterung) zu erwarten.

In die Durchschnittsrechnung für Sandsteine werden die Grauwacken nicht einbezogen, weil ihre Komponenten zum größeren Teil die sortierende Beanspruchung der Bestandteile typischer Sandsteine nicht mitgemacht haben. Ihre Transportwege waren relativ kurz.

SiO₂-reiche Gesteine organogenen Ursprungs wie die Kieselschiefer, können bei gleichem und höherem SiO₂-Gehalt wie die Sande über deren Zinkgehalt liegen:

205. Culm-Kieselschiefer, Bahneinschnitt Gelstertal bei Witzenhausen . . .	0,0053 % Zn
--	-------------

Vorwiegend chemische und biogene Sedimente

Trotz der Ähnlichkeit der Bindung des Ca⁺⁺ im Kalzit und des Zn⁺⁺ im Smithonit darf man wegen der Größendifferenz zwischen Ca⁺⁺ (1,06 Å) und Zn⁺⁺ (0,83 Å) vom kristallographischen Standpunkt aus keine hohen Zinkkonzentrationen in Kalken erwarten. Die Gitterkonstanten der beiden Karbonate sind deutlich verschieden: ZnCO₃: *a* = 5,87 Å, CaCO₃: 6,41 Å. Die Unterschiede zwischen Magnesit und Smithonit wie zwischen Siderit und Smithonit sind nicht sehr ausgeprägt: die Gitterkonstantendifferenz ist hier 0,03 Å bzw. 0,15 Å.

Daß die Aufnahmefähigkeit des Kalzitgitters für Zink sehr begrenzt ist, wird durch die Analysen an Kalken voll bestätigt.:

	% Zn
206. Durchschnitt 32 deutsche Devonkalke (Zusammensetzung [43]) (Anteil Rheinische Masse zu Harz etwa 3:1)	0,0033
207. Durchschnitt 45 deutsche Jurakalksteine (Zusammensetzung [43]). hauptsächlich vom schwäbischen Jura	0,0022
208. Durchschnitt 16 deutsche Kreidekalksteine (Zusammensetzung [43]) hauptsächlich Münstersches Becken und Harzrand	0,0015
209. Cenomanpläner, Kaierde (Hilsmulde) Höhe 226	0,0007

Die Kalke spielen in der Fixierung des Zinks aus zirkulierenden sauren Wässern eine besondere Rolle. Es ist in älteren Kalken ein höherer Zinkgehalt zu erwarten, als in jüngeren, weil die Häufigkeit, in dem Bereich derartiger Wässer zu liegen, mit dem Alter zunimmt. Vermutlich handelt es sich bei den höheren Zn-Konzentrationen um dispersen Smithonit und nicht um ins Kalzitgitter eingebautes Zn. Eine verdünnte ZnSO_4 -Lösung wird bei ihrer Berührung mit Kalk ZnCO_3 ausscheiden.

Die hier untersuchten Dolomite enthalten Zn in der gleichen Größenordnung wie die Kalke. Demnach scheint die Lösung, aus der sie gebildet worden sind, kein oder sehr wenig Zink enthalten zu haben, denn der Einbau des Zn ins Dolomitgitter müßte günstiger sein als ins Kalzitgitter:

	% Zn
210. Zechsteindolomit, Scharzfeld (Harz) (Hauptdolomit)	0,0010
211. Dolomit aus Korallenoolith, Delligsen (Hilsmulde)	0,0004
212. Korallenoolith, Delligsen (Hilsmulde).	0,0007

Aus der Spektralaufnahme geht hervor, daß auch der Korallenoolith schon einen Mg-Anteil enthält. Um für das Defizit beim Dolomit gegenüber dem Kalk eine Mobilisierung bei der Dolomitisierung anzunehmen, fehlt weiteres Beobachtungsmaterial.

Die Proben des schon erwähnten Muschelkalkprofils von HEIDE und SINGER [17] sollen mit Material stratigraphisch ähnlicher Gesteine des Muschelkalkes aus dem Göttinger Gebiet verglichen und ergänzt werden:

Alle Proben Zementwerk Steudnitz, nördlich Jena		% Zn	% Zn
213. Sandmergel, Göttingen, Hainberg	0,0004	214.* Tonplatten, Gervillenschichten	0,0003
215. Tonmergel, Göttingen, Hainberg	0,0012	217.* Trochitenkalk	0,0003
216. Trochitenkalk, Reckershausen (bei Friedland Leine) viele Stielglieder	0,0071	218.* Mittlerer Muschelkalk (Wulst-kalk)	0,0004
		219.* Unterer Muschelkalk (Untere Schaumkalkbank)	0,0004
		220.* Untere Terebratelbank	0,0005
222. Oolithbank, Ausschnippetal, NW Göttingen (N Hünenburg)	0,0005	221.* Mittlerer Wellenkalk	0,0004
		223.* Oolithbank	0,0004
225. Wellenkalk, wenige Meter über Röt, NW Eisenbahnunterführung Straße Dransfeld-Varlosen (bei Göttingen)	0,0010	224.* Unterer Wellenkalk	0,0004
		226.* Kalkschiefer, 2 m über Grenzbank	0,0013

Auffallend ist der für Kalke außergewöhnliche Wert des Trochitenkalks von Reckershausen. Eine Erklärung ist dafür bisher nicht gefunden worden. Höhere Konzentrationen treten sonst nur in tonigen Lagen auf.

Die organogenen Kalke sind in einer Reihe von Kalkschalen rezenter Organismen untersucht worden:

	% Zn
227. Seeigel, Bahia	0,0016
228. Verzweigte Koralle (St. Isabella), Fernando Poo	0,0013
229. Serpulit, St. Vincent	0,0012
230. Muschelschale (einer Arca), Strand Gaybu (Pernambuco)	0,0001
231. Schneckenschale (einer Janthina), Praia Granda, St. Vincent	≤ 0,0003
232. Cephalopodenschale (einer Spirula), Praia Granda, St. Vincent	≤ 0,0002
233. Globigerinen (> 200 μ), aus globigerinenreichem Roten Ton von Albatrosstation 360, Kern 257	0,018
234. Kalkalgen, Strand bei S. Carlos (Bono Freng), Fernando Poo	0,0004

Auffallend ist nur der Zinkgehalt der Globigerinen. Seeigel, Koralle und Serpulit einerseits, Muschel-, Schnecken-, Cephalopodenschale und Kalkalgen andererseits bilden eine unter sich im Zn-Gehalt ähnliche Gruppe. Der Unterschied zwischen beiden Gruppen wird nur physiologisch zu erklären sein. Die Größenordnung von Cephalopoden-, Schnecken- und Muschelschalen stimmt gut mit der der reinen Muschelkalkproben überein.

Zur Mittelwertbildung für Kalke wird der Durchschnitt durch die Göttinger und Jenaer Muschelkalkanalysen als je eine Probe gerechnet. Die Kalkschalen der Organismen sind nicht berücksichtigt worden.

Der Durchschnitt der Kalke $D_{99} = 0,0024$ % Zn entspricht dann etwa dem Mittel der deutschen Jurakalke. CLARKE [1] zitiert eine Analyse (WEEMS) von 9 Kalken und Dolomiten aus Dubuque (JOWA) zu 0,0003 % Zn und von 7 Unterkarbonkalken (ROBERTSON) aus Missouri zu 0,0026 % Zn. Die Größenordnung stimmt mit den neuen Resultaten gut überein.

Der Anteil der Organismen an der Sedimentbildung ist in den letzten Abschnitten vielfach berücksichtigt worden. In mehreren Bildungen beeinflusst er den Zn-Gehalt des Gesteins wesentlich. Es sei an die organischen Phosphate, die Sapropel und die Kalke erinnert. VERNADSKY [11] hat auf die Wichtigkeit des Gebietes hingewiesen, in dem sich biochemische und geochemische Fragen berühren. Dieses Grenzgebiet ist aber allein für das Element Zink so komplex und groß, daß es hier nur gestreift werden kann. Zink steht nach dieser Darstellung am Ende der Reihe von Elementen, deren Häufigkeit in der lebenden Substanz mit 0,01—0,1 % einzuschätzen ist. Nach vorsichtigen Angaben über das Vorkommen organischer Substanz befänden sich auf der Erde etwa 10^8 t Zn allein in den Organismen. Die Anreicherung von Zink gegenüber dem Meerwasser schätzt VERNADSKY in Meeresorganismen auf $1:10^5$. Austern enthalten 0,02—0,03 % Zn (bezogen auf frische Substanz), Schnecken 0,003—0,005 %. Bei Fischen ist die Konzentration um mindestens eine Größenordnung tiefer. Ausführliche Darstellungen, verbunden mit Analysentabellen und Literaturzitate finden sich in K. SCHARRENS „Biochemie der Spurenelemente“ [91]. Eine Zusammenstellung neuerer Daten und Arbeiten wird auch von LUNDEGÄRDH [16b] gegeben.

Bei den einzelnen Organismen treten große Unterschiede in den Konzentrationen stimulierender Wirksamkeit und toxischer Wirkung von Zink auf. In bestimmten Organen und Organismen finden sich Anreicherungen, deren physiologische Bedeutung

vielfach noch nicht geklärt ist. Die Aderhaut des Knochenfischauges ist z. B. das zinkreichste Gewebe im Körper der Wirbeltiere. Spezifische Arten von Pflanzen und Tieren haben sich höheren Zinkkonzentrationen angepaßt und sind anscheinend jetzt davon abhängig. Bekannt ist das Beispiel des Gallmeiveilchens *viola calaminaria*. Ein Maximum von 16 % Zn wird in der Asche von *Thlaspi calaminata* gefunden. I. und W. NODDACK [92] berichten von Fischarten mit 0,014—0,155 % Zn aus dem Cullmar-Fjord in Südwestschweden, dessen Wasser 0,0014 % Zn enthält.

Geochemisch ist die Anreicherung in Pflanzen besonders wichtig, die vermutlich physiologisch mit dem Chlorophyll zusammenhängt. In humosen Böden gehört Zn zu den relativ häufigsten Spurenelementen. GOLDSCHMIDT und PETERS [93] fanden in den Aschen bestimmter Kohlen Zn-Mengen bis 1 %. Nach späteren Veröffentlichungen (1943) von GOLDSCHMIDT [94] ist der maximale Zn-Gehalt, mit dem man in Kohlenaschen rechnen muß, 2 %. Nach eigenen Abschätzungen gehört der Anthrazit von Pennsylvanien zu den Zn-reichsten Kohlen. Bei der Verkokung der Kohlen geht das Zink größtenteils in den Teer. Die Analyse einer Teerasche ergibt 1 % Zn. 2 Proben unveraschter Steinkohlen sind untersucht worden:

	% Zn
235. Wealdenkohle, Flöz im Sandstein des Harri SO Bückeburg	0,0007
236. Karbonkohle, Hindenburg (Oberschlesien) (Grube Königin Luise) (Westfeld)	0,0029

Für Aschen verschiedenster rezenter Pflanzen gibt SCHARRE im Durchschnitt etwa 0,5—1 % Zn an.

Ergebnisse der Sedimentgesteinsanalysen

Mit der Untersuchung der sedimentären Gesteine läßt sich zumindest die Größenordnung des Zinkgehaltes der vorher einzeln analysierten hellen Minerale bestätigen. Durch wechselnde Grade von Zersetzung dunkler Minerale und sekundäre Zn-reiche Bildungen sind die Verhältnisse in den Sedimenten so unübersichtlich, daß der Zinkgehalt nur in Ausnahmefällen quantitativ bestimmten Mineralen zuzuordnen ist. Durch diese Analysenreihe ist eine Abschätzung der durchschnittlichen Zn-Aufnahme in Kalzit hinzugekommen. Die Absolutkonzentration ist erwartungsgemäß in Kalken und Sandsteinen niedrig. Der Hauptbestand der Sandsteine stammt aus den hellen Mineralen der Eruptive. Der wesentliche Stoffwechsel des Zn findet zwischen den dunklen Mineralen der Eruptive und den Tonen statt. Von besonderer Bedeutung sind hier als Zn-Träger die Tonminerale.

Die Zinkblende ist auch am Zn-Gehalt der Sedimente nur untergeordnet beteiligt. Bei fraktionierter Destillation der Proben:

- 36 paläozoische Tonschiefer
- Culmgrauwacke Sösetalsperre
- 14 Grauwacken

wird kein ZnS ($> 0,001$ % Zn) gefunden. Allerdings ist die Möglichkeit sekundärer Zinkblende bei entsprechendem Kalkgehalt in vielen Gesteinen gegeben, wenn sie für saure Verwitterungslösungen erreichbar sind, die Zink mitführen. Der Zn-Durchschnitt der Sedimente wird nach den von GOLDSCHMIDT [94] vorgeschlagenen und von v. ENGELHARDT [43] erweiterten Massenanteilsabschätzungen ermittelt.

Die wesentliche Masse der Sedimente machen Tone und Tonschiefer aus. Für die Berechnung des Tondurchschnitts werden 2 Möglichkeiten angegeben:

1. Alleinige Verwendung des Mittels der auf den heutigen Kontinenten abgelagerten Tone und Tonschiefer.

2. Beteiligung der Tiefseetone am Durchschnitt im Verhältnis kontinentaler: Tiefseeton = 2:3.

Im 2. Vorschlag sind etwa die von den Tonen bedeckten Flächen, nicht aber ihre Mächtigkeiten berücksichtigt. Die unterschiedliche Sedimentationsgeschwindigkeit ist dabei völlig vernachlässigt. Als Tiefseetondurchschnitt wird das Mittel der Analysen Nr. 161—163 gewählt. Diese Proben repräsentieren globigerinenreichen Roten Ton, Roten Ton und Blauschlick und haben nach LOCHER den gleichen, vielfach gefundenen relativen Mineralbestand. Wegen der geringen Unterschiede im Zn-Gehalt sind die Verhältnisse der Massenanteile der verschiedenen Tone am Gesamttiefseesediment nicht berücksichtigt. Durchschnittlich enthalten die Tiefseetone: 0,0052 % Zn.

<i>Gesteine</i>		<i>%-Anteil Lithosphäre</i>	<i>Zn-Gehalt der Gesteinsgruppen in %</i>	<i>Der Häufigkeit entsprechender Zn-Anteil in %</i>
1.	{ Tonschiefer und Tone	79,6	0,0040	0,00317
	{ Sandsteine	11,9	0,0016	0,00019
	{ Kalke	8,1	0,0024	0,00019
	{ Dolomite	0,4	0,0007	—
				0,0036
2.	{ Tonschiefer und Tone	79,6	0,0047	0,00373
	{ Sandsteine	11,9	0,0016	0,00019
	{ Kalke	8,1	0,0024	0,00019
	{ Dolomite	0,4	0,0007	—
				0,0041

ZINKBILANZ DER OBEREN LITHOSPHERE

Der Kreislauf des Zinks geht im wesentlichen von den hydroxylhaltigen Fe-Mg-Mineralen magmatischer Entstehung aus. Nach ihrem Anteil im Zn-Gesamtbestand der Eruptive folgen dann Pyroxene, Magnetite, Olivine und Feldspäte. Der Zn-Gehalt von Quarz und Muskovit ist unbedeutend. Die Zinkblendelagerstätten stellen zwar örtliche Anreicherungen dar (bis zum Verhältnis 1:3000 [46]), sind aber in ihrem Massenanteil unbedeutend. Bei der chemischen Verwitterung kann ein Teil des Zinkgehalts der dunklen Minerale in ionarer Lösung mobilisiert werden. Ein Transport ist allerdings unter den Verhältnissen gewöhnlicher binnenländischer Gewässer praktisch nur mechanisch in Form des Hydroxyds, Hydrokarbonats, Karbonats oder als Komponente von Tonmineralen und Residuen möglich. GOLDSCHMIDT [95] nimmt eine Sorption an Mn- oder Fe-Hydrolysate an. Ein Soltransport läßt sich nur mit Hilfe von Schutzkolloiden denken. Einen Teil des bei der Verwitterung im Boden fixierten Zn werden die Pflanzen als ihren Bedarf beziehen. Die dem Meer vom festländischen Detritus zugeführten Zn-Mengen werden von I. und W. NODDACK recht hoch eingeschätzt: 116 mg/t Meerwasser. Die direkte Lieferung von Exhalationen an das Meerwasser ist demgegenüber gering. Der weitaus größte Teil der Zufuhr geht in die Sedimente. Das Meerwasser enthält selbst nur $5 \gamma/1 = 5 \text{ mg/t}$. In den Sedimenten sind wiederum die hydroxylhaltigen Strukturen — die Tonminerale — die Hauptzinkträger.

Eine eventuell in tiefen Regionen der Erdkruste mögliche Aufschmelzung von Tonschiefern (und anderen Sedimenten) schließt den Zyklus.

Eine definitionsgemäße Begrenzung der Erdkruste auf die äußeren 16 km der Erdkugel ist eine willkürliche Festsetzung. Unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung der Lithosphäre nehmen mit zunehmender Krustentiefe sehr ab. Deshalb beschränkt man sich in der Berechnung geochemischer Bilanzen in neueren Arbeiten auf die Abschätzung des Umsatzes von der Eruptivverwitterung über das Meerwasser zum Sediment, bezogen auf 1 cm² Erdoberfläche.

Diese Methode ist von SCHLÖSING angeregt und von GOLDSCHMIDT [95] und CORRENS [96] aufgegriffen worden. Sie hat technisch gesehen obendrein den Vorteil kleiner Zahlen:

Die Bilanz läßt sich in der Gleichung

$$E \cdot e_x = M \cdot m_x + S \cdot s_x$$

erfassen.

E = Massenäquivalent des zur Verwitterung nötigen Eruptivgesteins/cm². GOLDSCHMIDT gibt für E den Wert 160 kg/cm² an, was CORRENS etwa bestätigt hat.

e_x = durchschnittlicher Zn-Gehalt der Eruptivgesteine: 0,0050 % Zn.

M = Masse des Meerwassers/cm², nach Berechnungen von KALLE [95]: 278,72 kg/cm².

m_x = Zinkgehalt des Meerwassers: 0,0000005 %.

S = Massenäquivalent des bei der Verwitterung entstehenden Sedimentgesteins/cm². GOLDSCHMIDT gibt 169,6 kg/cm² an. CORRENS hat die ungefähre Richtigkeit des Wertes nachgewiesen.

s_x = durchschnittlicher Zinkgehalt der Sedimente: alternativ: 1. 0,0036 % Zn,
2. 0,0041 % Zn.

Eingesetzt ergibt das:

(Das Glied $M \cdot m_x$ kann wegen des sehr geringen Zn-Gehaltes des Meerwassers vernachlässigt werden.)

1. $160 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ kg Zn} \sim + 169,6 \cdot 3,55 \cdot 10^{-5} \text{ kg Zn}$

800 kg Zn \sim 602 kg Zn

oder mit dem anderen Durchschnitt der Tone und Tonschiefer:

2. $160 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ kg Zn} \sim + 169,6 \cdot 4,11 \cdot 10^{-5} \text{ kg Zn}$

800 kg Zn \sim 700 kg Zn.

Die Bilanz erscheint unter Berücksichtigung der Werte für die Tiefseetone richtiger. Einen vollen Ausgleich erzielt man allerdings nur unter noch höherer Bewertung der Tiefseeproben gegenüber den auf den heutigen Kontinenten gebildeten Tonen. In derselben Richtung wirkt im Bilanzausgleich eine Erniedrigung des Durchschnittswertes für Granite, deren Mittel unter den Eruptiven am strittigsten war. Die Analysen der amerikanischen sauren Eruptive sind danach gegenüber denen der äquivalenten europäischen zu hoch bewertet.

Die Bilanz gibt eine gute Bestätigung dafür, daß die Werte für saure Eruptive von LUNDEGARDH sicher zu hoch sind, ebenso die von I. und W. NODDACK.

Andererseits ergibt sich aus dieser Arbeit, daß die alte Angabe von CLARKE und WASHINGTON [5] (0,004 % Zn) und das Ergebnis der leider unveröffentlichten Untersuchungen von GOLDSCHMIDT, BRUNDIN und HÖRMANN [13d] ($\leq 0,004$ % Zn) bis auf unbedeutende Abweichungen mit den Resultaten der neuen, methodisch andersartigen Analysen übereinstimmt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine spektralanalytische Methode zur Bestimmung von Zink bis minimal 10^{-4} % Zn entwickelt. Zur Erhöhung der Nachweisbarkeit dient ein Anreicherungsverfahren. Die leichtflüchtigen Elemente destillieren aus einem kleinen Kohlerohr (Einwage etwa 300 mg) — durch einen zweiten Bogen geheizt — in den Anregungsbogen. Es ist die Haupteichkurve für das Intensitätsverhältnis der Linien Zn 3345,02 Å zu Cd 3252,525 Å aufgenommen worden. Alle Substanzen werden mit Flußsäure-Schwefelsäure aufgeschlossen, um die Differenz der effektiven Siedepunkte von Zn und Cd möglichst gering zu haben. Der mittlere Fehler des Durchschnitts von 2 Analysen liegt bei ± 20 %, der der Einzelmessung bei ± 28 %.

Eine Methode fraktionierter Destillation mit derselben Apparatur ermöglicht eine Trennung des in Silikaten und Spinellen vorkommenden Zn von dem als ZnS in Gesteinen auftretenden. Die Nachweisbarkeit getrennter Komponenten reicht bis 10^{-3} % Zn.

Die hydroxylhaltigen Fe-Mg-Mineralen führen einen besonders hohen Anteil des Zn-Gehaltes der Eruptive. Nach der durchschnittlich in ihnen vorkommenden Zn-Konzentration folgen Pyroxene, Magnetite, Olivine, Feldspäte, Muskovite und Quarz. — Die Bevorzugung bestimmter Minerale wird kristallographisch gedeutet. Die unterschiedliche Tendenz der das Zn umgebenden Atome oder Komplexe zur Ausbildung homöopolarer Bindungen beeinflusst seine Koordination.

In den basischen Gesteinen bestimmen die Zinkgehalte der Pyroxene (und Magnetite) weitgehend den Gesamtgehalt, bei den sauren Biotite und Hornblenden. Die basischen Gesteine haben im Mittel 0,0118 % Zn, die sauren 0,0045 %. Zusammen mit Durchschnittswerten intermediärer Typen ergibt sich ein Zinkgehalt der Eruptivgesteine von 0,0051 % Zn. Das Mittel der europäischen Granite liegt tiefer, als das der von SANDELL und GOLDICH untersuchten amerikanischen.

Durch fraktionierte Destillation der Proben wird in einer Reihe von Repräsentanten bestimmter Eruptivgesteinstypen kein ZnS gefunden. Kristallographisch begründete Vermutungen über die Wichtigkeit von ZnS in der Zn-Führung der Eruptive sind damit widerlegt. Es wird die Mobilisierung des Zinks bei der chemischen Verwitterung und seine Fixierung untersucht. Auch in den Sedimenten sind einige hydroxylhaltige Minerale besonders aufnahmefähig für Zn, z. B. Kaolinit und Montmorillonit.

Mehrere Analysenreihen an Durchschnitts- und Einzelproben legen Größenordnung und Variationsbreite des Zinkvorkommens in den Sedimenten fest. Die Gruppe der Tone und Tonschiefer hat unter Berücksichtigung des Tiefseematerials durchschnittlich 0,0047 % Zn. Kalke und Sande enthalten weniger Zink. Die biochemische Bedeutung des Elements geht aus Kohlenaschenanalysen hervor.

Die für diese Arbeit ausgeführten 130 Analysen bestätigen zusammen mit den Werten neuerer Untersuchungen bis auf unbedeutende Abweichungen die Häufigkeitsangaben für Zink in der Lithosphäre von CLARKE-WASHINGTON 1924 (0,004 % Zn) und GOLDSCHMIDT 1938 ($\leq 0,004$ % Zn).

Am Schluß dieser Arbeit erinnere ich mich dankbar an die vielen Untersuchungen anderer Autoren, die die vorliegenden Ergebnisse erst ermöglichten.

Mein verehrter Lehrer, Herr Professor Dr. C. W. CORRENS, hat diese Untersuchungen zur Geochemie des Zinks angeregt und ständig mit seinem Rat und der Diskussion auftretender Probleme unterstützt.

Die Ausarbeitung der analytischen Methodik ist wesentlich durch die Vorschläge von Herrn Professor Dr. R. MANNKOPFF beeinflusst worden.

Herr Professor Dr. H. G. F. WINKLER und Herr Dozent Dr. H. JAGODZINSKI haben mich freundlicherweise in der Bearbeitung der geochemisch-kristallographischen Zusammenhänge beraten.

Besonderer Dank gilt allen, die Untersuchungsmaterial und wertvolle Originalproben anderer Arbeiten beisteuerten:

Herrn Professor Dr. CORRENS,

Herrn Dozent Dr. KORITNIG,

Herrn Professor Dr. PETTERSSON,

Fräulein Dr. SCHNEIDERHÖHN,

den Herren Doktoren FÜCHTBAUER, HARDER, PILLER, HELMBOLD, LOCHER und LIPPMANN,

den Vereinigten Aluminiumwerken (Lippewerk),

der Duisburger Kupferhütte,

der Firma Ringsdorff, Mehlem (Rhld.).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] CLARKE, F. W.; Analyses of Rocks and Minerals 1880—1914. Washington Govt. Printing Office, 1915. [2a] HILLEBRAND, W. F., EMMONS, S. F.; The Geology and Mining Industry of Leadville, U.S. Geol. Survey Mon. (App. B) 1886 12 592. [2b] HILLEBRAND, W. F.; Analysis of Silicate and Carbonate Rocks. U.S. Geol. Survey Bulletin 1908 422, 1919 700. [3a] HILLEBRAND, W. F., LUNDELL, G. F.; Applied Inorganic Analysis, New York 1929. [3b] BODANSKY, M.; Ind. Eng. Chem. 1921 13 696. [4] VOGT, J. H. L.; Die relative Verbreitung der Elemente. Z. f. prakt. Geol. 1898. [5] CLARKE, F. W., WASHINGTON, H. S.; The Composite of the Earth's Crust. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 1924 127. [6] ROBERTSON, J. D.; Lead- and Zinc deposits in Missouri. Missouri Geol. Survey 1894 7 479. [7] CLARKE, F. W., STEIGER, G.; The Relative Abundance of Several Metallic Elements. Washington Acad. Sci. 1914 4 58. [8] BERG, G.; Neue Versuche zur Feststellung der relativen Verbreitung seltener Elemente. Z. f. prakt. Geol. 1925 (5) 33 73. [9] BEHREND, F., BERG, G.; Chemische Geologie. F. Enke, Stuttgart 1927. [10a] NODDACK, I. und W.; Die Häufigkeit der chemischen Elemente. Naturwissensch. 1930 (35) 18 757. [10b] Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente. Svensk kemisk Tidskr. 1934 46 173. [11] VERNADSKY, W. J.; Geochemie in ausgewählten Kapiteln. Akad. Verlagsges.. Leipzig 1930. [12a] FISCHER, HELLMUT; Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. 1926 (2) 4 158. [12b] FISCHER, HELLMUT und LEOPOLDI, GRETE; Nachweis und Bestimmung kleiner Zinkmengen mit Dithizon. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1936 107 241. [13a] GOLDSCHMIDT, V. M.; Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I—VIII Kristiania 1923—1927, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Math. nat. Klasse. [13b] Geochemische Verteilungsgesetze und kosmische Häufigkeit der Elemente. Naturw. 1930 (47) 18 999. [13c] Geochemie. Handwörterbuch der Naturw. 1933 2 886. [13d] Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente IX: Die Mengenverhältnisse der Elemente und Atomarten. Oslo 1938, s. [13a]. [14] OTTEMANN, JOACHIM; Untersuchungen zur Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes. Z. f. angew. Mineral. 1941 3 143. [15] SANDELL, ERNEST B. and GOLDICH, SAMUEL S.; The Rarer Metallic Constituents of some American Igneous Rocks. [15a] SANDELL, ERNEST B. and GOLDICH, SAMUEL S.; I. J. Geol. 1943 51 99. [15b] SANDELL, ERNEST B. and GOLDICH, SAMUEL S.; II. *ibid* 1943 51 167. [16a] LUNDEGÅRDH, PER H.; Rock Composition and Development in Central Roslagen, Sweden, Kunigl. Vetenskaps akad. Arkiv f. kemi 1946 23 A. [16b] LUNDEGÅRDH, PER H.; Some Aspects to the Determination and Distribution of Zinc. Ann. of the Royal Agricult. Coll. Sweden 1948 15. [16c] LUNDEGÅRDH, PER H.; Aspects to the Geochemistry of Chromium, Cobalt, Nickel and Zinc. Sveriges Geologiska Undersökning, Arsbok 43/1949 Nr. 11. [17] HEIDE, F., SINGER, E.; Zur Geochemie des Kupfer und Zink. Naturw. 1950 23. [18] OSHREY, H. J., BALLARD, W., SCHRENK, H.; Spectrochemical Determination of Lead, Cadmium and Zinc in Dusts, Fumes and Ores. J. Opt. Soc. Amer. 1943 31. [19] PIPER, C. S.; Soil- and Plant-Analysis. 1944 350. [20a] HELLER, K.; Sammelreferat über Spurenbestimmung von Zn. Z. Mikrochemie 1933 12 391. [20b] LUX, H.; Z. f. anorg. Chemie 1936 226 1. [21a] MANNKOPFF, R.,

- PETERS, CL.; Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. *Z. f. Physik* 1931 **71** 444. [21b] MANNKOPFF, R.; Anregungsvorgänge und Ionenbewegung im Lichtbogen. *Z. f. Physik* 1932 **76** 396. [22] KAISER, H.; Über die verschiedenen Verfahren zur Auswertung der Spektren bei quantitativen spektrochemischen Analysen. *Spectrochim. Acta* 1941 **2** 1. [23] DROSIN, W.; Diplomarbeit 1949, Göttingen (nicht veröffentlicht). [24] Goos, F.; *Z. f. Physik* 1925 **31** 229. [25] KOCHS; *Z. f. wissensch. Photogr.* 1937 **36** 97, ferner Referat *Spectrochim. Acta* 1950 **4** 178 und 1947—1949 **3** 459. [26] SEITH, W., RUTHARD, K.; *Chemische Spektralanalyse*. Springer 1949. [27] Nach neueren, unveröffentlichten Arbeiten von R. MANNKOPFF (für *Spectrochim. Acta* vorgesehen). [28a] KAISER, H.; Die systematischen Fehler bei der photographisch-photometrischen Auswertung von Spektralaufnahmen. *Spectrochim. Acta* 1948 **3** 278 und 1948 **3** 296. [28b] KAISER, H.; Methodische Bemerkungen zur quantitativen Spektralanalyse. *Metallwirtschaft* 1937 **16** 301. [29] PREUSS, E.; Beiträge zur spektralanalytischen Methodik I. Die quantitative Spektralanalyse im Kohlebogen. *Z. angew. Mineralogie* 1938 (3) **1** 167. [30] KAISER, H.; Die Genauigkeit bei quantitativen Spektralanalysen. *Z. techn. Physik* 1936 **17** 227. [31] KRAMER, E.; Die spektrochemische Eichkurve für Blei in Wismutverbindungen als Beispiel für allgemeingültige Eichkurven bei leichtflüchtigen Metallverbindungen. Diplomarbeit, Göttingen 1951. [32] KONISHI, K., TSUGE, T.; *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan* 1936 **12** 216. [33] RANKAMA, R., SAHAMA, TH.; *Geochemistry*. University of Chicago Press 1949. [34a] ROSE, H., BÖSE, R.; Anreicherungsverfahren zum Nachweis geringer Mengen chemischer Bestandteile in Mineralien. *Naturwiss.* 1935 **22** 354. [34b] BÖSE, R.; Optische und spektrographische Untersuchungen an Beryllen, insbesondere bei höheren Temperaturen. *N. Jahrb. f. Min. usw. Abt. A* BB 1936 **70** 546. [35] PREUSS, E.; Beiträge zur spektralanalytischen Methodik II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi durch fraktionierte Destillation. *Z. angew. Mineralogie* 1940 (1) **3** 8. [36] KAISER, H.; Grundriß der Fehlertheorie. *Z. techn. Physik* 1936 **17** 219. [37] SHAW, D. M., JOENSUM, O. J., AHRENS, L. H.; A Double-Arc-Method for Spectrochemical Analysis of Geological Materials. *Spectrochim. Acta* 1950 **4** 233. [38] PILLER, H.; Über den Schwermineralgehalt von anstehendem und verwittertem Brockengranit nördlich St. Andreasberg. *Heidelberger Beiträge z. Min.* 1951 **2** 523. [39] NODDACK, I. und W.; Die Geochemie des Rheniums. *Z. phys. Chem. A* 1951 **154** 207. [40] BRAY, J. M.; Spectroscopic Distribution of Minor Elements in Igneous Rocks from Jamestown. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1942 **53** 765. [41] ERÄMETSÄ, O.; Zinkgehalte finnischer Minerale mit nicht-metallischem Charakter. *Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A* 1945 (14) II. [42] SCHNEIDERHÖHN, H.; *Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde*. Gustav Fischer, Jena 1941. [43] ENGELHARDT, W. v.; *Geochemie des Barium*. *Chem. d. Erde* 1936 **10** 187. [44] DOELTER, C.; *Handbuch der Mineralchemie* II, 1917. [45] ZIES, E. G.; The Fumarolic Incrustations in the Valley of Ten Thousand Smokes. *Nat. Geogr. Soc. Contribut. Tech. Papers I, Katmai Series No. 3*, p. 157. [46] NEUMANN, H.; Notes of the Mineralogy and Geochemistry of Zinc. *Min. Magez.* 1949 **205** 575. [47] WINKLER, H. G. F.; *Struktur und Eigenschaften der Kristalle*. Springer-Verlag 1950. [48] LARSEN, E. S.; *U.S. Geol. Surv. Bull.* 679/1921. [49] FOSBAG, W. F.; Ganophyllite and Zincian Amphibolite from Franklin Furnace, N. Jersey, Amer. *Mineral.* 1936 **21** 63. [50] SCHIEBOLD, E.; Über die Isomorphie der Feldspatmineralien. *N. Jahrb. f. Min. usw. BB* 64/A/S. 251. [51a] FAJANS, K. und JOOS, G.; Molrefraktion von Ionen und Molekülen im Lichte der Atomstruktur. *Z. f. Physik* 1924 **23** 1. FAJANS, K.; *Z. f. Physikal. Chemie* 1934 **24B** 103. Zusammenfassung: H. G. GRIMM und H. WOLFF. *Atombau und Chemie. Handb. d. Physik* B 24/2. [52] NEUWENBURG, G. J. VAN, BLUMENDAL, H. B.; The Pneumatolytic Synthesis of Silicates. *Rec. trav. chim.* 1931 **50** 129. [53] KARL, A.; Sur la willémitte synthétique. *Compt. rend.* 1932 **194** 1743. [54] HEVESY, G. v.; Chemical Analysis by Means of X-Rays and its Applications. G. F. Baker Lectures Cornell Univ., vol. 10, New York-London 1932. [55] NOLL, W.; *Geochemie des Strontiums*. *Chem. d. Erde* 1934 **8** 507. [56] TRÖGER, W. E.; *Spez. Petrogr. d. Eruptivgest.* Berlin 1935. [57] HECHT, F.; Mikroanalytische Methoden in der Gesteinsanalyse (nach HILLEBRAND). *Z. anal. Chemie* 1937 **110** 385. [58] WEDEPOHL, K. H.; Der Feldspatbasalt des „Hohen Hagen“ bei Dransfeld. *Heidelb. Beitr. z. Min.* 1950 **2** 378. [59] BARTH, T. F. W., CORRENS, C. W., ESKOLA, P.; Die Entstehung der Gesteine. Springer, Berlin 1939. [60] ERNST, TH.; Der Melitlithbasalt des Westberges bei Hofgeismar, nördlich von Kassel, ein Assimilationsprodukt ultrabasischer Gesteine. *Chem. d. Erde* 1936 **10** 631. [61] MANNKOPFF, R.; *Spektrochemische Analyse leichtflüchtiger Substanzen*. Vortragsreferat: *Physik. Blätter* 1949 (9) **5** 427. [62] KORITNIC, S.; Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 1951 **1** 89. [63] LARSEN, E. S.; Approximate Mineral Compositions of principal Types of Plutone Igneous Rocks, aus BIRCH, F.: *Handbook of Physical Constants*. *Geol. Soc. Spec. Paper* Nr. 36. [64] TEUSCHER, E. O.; *Quantitative Kennzeichnung der westerzgebirgischen Granite*. *N. Jahrb. f. Min. BB* 1935 **69** A 415. [65] GOLDICH, S.; Evolution of the Central Texas Granites. *J. Geol.* 1941 **49** 697. [66] VOGT, J. H. L.;

On the average Composition of the Earth's Crust with particular Reference to the Contents of Phosphoric and Titanic Acid: *Skrifter Norske Videnskap Akad. Oslo, Mat. Nat. Kl.* 1937, No. 7. [67] WILDSCHREY, E.; Neue und wenig bekannte Mineralien aus dem Siebengebirge und seiner Umgebung. *Diss. Bonn* 1911. [68] CHUDOVA, K.; Über seltenere Mineraleinschlüsse in Effusivgesteinen. *Zbl. f. Min.* 1930 A 342. [69] RAMDOHR, P.; Zinkblende als Einschuß im Basalt. *N. Jahrb. f. Min.* BB 1931 **64** A 681. [70] EITEL, W.; Über das Vorkommen von Zinkblende im Basalt des Bühls bei Kassel. *Zbl. f. Min.* 1920 A 273. [71] SCHWARZ, W.; Erzmikroskopische Untersuchung über die Erzführung der Hocheifelbasalte. (Meldearbeit Aachen.) [72] RAMDOHR, P.; Erzminerale in gewöhnlichen magmatischen Gesteinen. *Abh. d. Preuß. Akad. d. Wiss.* 1940 Math. nat. Klasse Nr. 2. [73] CLARKE, F. W., STEIGER, G., WASHINGTON, H. S.; *U.S. Akad. Sci.* 1914 4 58. [74] PILLER, H.; Über Verwitterungsbildungen des Brockengranits nördlich St. Andreasberg. *Heidelb. Beitr. z. Min.* 1951 (6) 2 501. [75a] CORRENS, C. W.; Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und Petrologie). Springer-Verlag 1949. [75b] CORRENS, C. W.; Die chemische Verwitterung der Silikate. *Naturw.* 1940 (24) 28 369. [76] SCHNEIDERHÖHN, H.; Die Oxydations- und Zementationszone der sulfidischen Erzlagerstätten. *Fortschr. Min.* 1924 9 67. [77] CLARKE, F. W.; *Data of Geochemistry*. U.S. Geol. Surv. Bull. 770. Washington 1924. [78] RISSE, H.; *Korresp. naturhist. Vereins der Rheinlande und Westfalen (Bonn)* 1865 22 98. [79] JASMUND, K.; Die silikatischen Tonminerale. Monographie, Verlag Chemie, Weinheim 1951. [80] ROSS, C. S.; *Amer. Mineral.* 1946 31 411. [81] GMELIN's Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Band 32 „Zink“. Leipzig-Berlin 1924. [82] WATTENBERG, H.; Zur Chemie des Meerwassers. *Z. anorgan. u. allg. Chem.* B. 1943 251 86. [83] MINAMI, E.; Selengehalte von europäischen und japanischen Tonschiefern. *Nachr. d. Ges. Wiss. Göttingen, Math. nat. Kl.* 1/12/1935. [84] CORRENS, C. W.; Die Sedimente des äquatorialen Atlantischen Ozeans. *Wiss. Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition „Meteor“*. Berlin-Leipzig 1937. [85] LOCHER, F. W.; Sedimentpetrographische Untersuchung zweier Lotkerne der Albatros-Expedition. *Diss. Göttingen* 1951. [86] LIPP MANN, F.; Mineralogische Untersuchung an einigen niederhessischen Tertiärtonen (noch nicht veröffentlicht). [87] MARKUS, E., BILTZ, W.; Über die Zusammensetzung der Staßfurter Salztone. *Z. anorgan. Chemie* 1910 68 99. [88] WAGEMANN, K.; Einige Grundlagen und wesentliche Gesichtspunkte zur Frage einer günstigeren Verarbeitung Mansfeldscher Mineralien unter besonderer Berücksichtigung eines Aufbereitungsprozesses. *Metall und Erz* 23, Halle 1926. [89] LOCHER, F. W.; Untersuchungen an Culm-Grauwacken des Harzes (nicht veröffentlicht). [90] HELMBOLD, R.; Beitrag zur Petrographie der Tanner Grauwacken (*Diss. Göttingen* 1951). [91] SCHARRE, K.; Biochemie der Spurenelemente. P. Parey, Berlin 1941. [92] NODDACK I. und W.; Häufigkeit der Schwermetalle in Meerestieren. *Arkt. Zool.* 32 A. Nr. 4 (1—35). [93] GOLDSCHMIDT, V. M., PETERS, CL.; Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen. *Nachricht. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math. Nat. K.* 1933/371. [94] GOLDSCHMIDT, V. M.; The Occurrence of Rare Elements in Coal Ashes. *Lecture deliv. to the B.C.U.R.A. Research Staff.* 8. May 1943. [95] GOLDSCHMIDT, V. M.; Grundlagen der quantitativen Geochemie. *Fortschr. Min.* 1933 17 112. [96] CORRENS, C. W.; Die geochemische Bilanz. *Naturwiss.* 1948 (1) 35 7.