

## Die Verteilung der nutzbaren Metalle in der Erdrinde.

Von Dr.-Ing. I. NODDACK und Prof. Dr. W. NODDACK.

(Eingeg. 17. Dezember 1935.)

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Freiburg.

Inhalt: Die Zusammensetzung der Erdrinde. — Die Verteilung der Elemente in den Mineralien.  
Die Erzlagerstätten der Erdrinde.

Die Kenntnis von der Verteilung der nutzbaren Metalle in der uns zugänglichen Erdrinde hat Bedeutung für unsere Technik und darüber hinaus für unsere gesamte Kultur. Wir leben im Zeitalter der Metalle, und zwar trotz aller Zukunftsträume noch immer im Zeitalter der Schwermetalle.

Der Reichtum oder die Armut eines Landes an Schwermetallen kann für seine Bevölkerung von entscheidender Bedeutung sein. Wir Deutsche durchleben ja gegenwärtig eine Zeit, in der das wissenschaftliche und technische Ringen um die Beschaffung der nutzbaren Schwermetalle besonders fühlbar ist, und das Schicksal unseres Landes in den kommenden Jahren wird zweifellos zum Teil davon abhängen, ob es gelingen wird, das Problem der Metallversorgung erfolgreich zu lösen.

Daher dürfte es gerade jetzt von Interesse sein, sich einmal mit der Verteilung der nutzbaren Schwermetalle in der Erdoberfläche zu beschäftigen; denn in der Art dieser Verteilung liegen alle Möglichkeiten der Metallgewinnung. Je genauer wir die Verteilung kennen, desto klarer werden wir für die Gegenwart und die nahe Zukunft den Weg und das Ziel der metallschaffenden Technik voraussehen und um so besser werden wir unbrauchbare und phantastische Vorschläge abweisen können.

Das Vorkommen und die Verteilung der Schwermetalle ist von vielen Seiten untersucht und dargestellt worden, und es haben sich je nach der mehr geologischen, mineralogischen, physikalischen, berg- oder hüttenmännischen Einstellung der Verfasser Gesichtspunkte ergeben, die vor allem für das eigene Fachgebiet, zuweilen auch für die Nachbargebiete, von Wichtigkeit waren. Nun hat sich seit einer Reihe von Jahren durch eine Synthese aus Geologie, Mineralogie, analytischer Chemie und Geophysik ein neues Fachgebiet gebildet, das man als **Geochemie** bezeichnet. In dieses Gebiet sind allmählich auch Vorstellungen der physikalischen Chemie, der Atomphysik und der Astrophysik aufgenommen worden.

Die Denkweise der Geochemie besteht darin, daß sie den Erdball als ein stofflich differenziertes Teilgebilde des Universums ansieht. Die elementare Zusammensetzung des Erdballs ist gegeben durch die materielle Zusammensetzung des Kosmos. Aus dem gesamten Erdball hat sich durch weitere stoffliche Differenzierung die uns zugängliche Erdrinde mit ihren Gesteinen und Erzen und ihren Lebewesen gebildet, so daß in der chemischen Zusammensetzung auch des kleinsten irdischen Staubteilchens als letzte materielle Wurzel die elementare Zusammensetzung des Universums wirksam wird.

Die Geochemie hat die Aufgabe, uns mit der Zusammensetzung der Erde bekanntzumachen. Sie soll ferner über den Rahmen des reinen Beobachtungsmaterials hinaus exakte Gesetze für die chemischen Veränderungen der Erdoberfläche ermitteln und schließlich die innerhalb ihres Gebietes gewonnenen Erkenntnisse für andere Wissenschaftszweige und für die Technik nutzbar machen.

Die Forschungsmethoden der Geochemie sind zum großen Teil dieselben wie die der Nachbargebiete, außerdem spielt die Mittelwertsbestimmung und die Statistik überhaupt eine bedeutende Rolle.

Wenn wir versuchen, die Verteilung der nutzbaren Metalle in der Erdrinde vom Standpunkte der Geochemie aus zu betrachten, müssen wir uns darüber klar sein, daß für diese Metalle dieselben allgemeinen Gesetzmäßigkeiten gelten wie für alle Elemente. Wir wollen daher zuerst die Verteilungsregeln für alle Elemente kennenlernen und sie dann auf die speziellen Fälle der nutzbaren Schwermetalle anwenden.

### I. Die Zusammensetzung der Erdrinde.

Die Oberfläche der Erde beträgt 510 Millionen qkm,  $\frac{4}{5}$  davon sind von Wasser bedeckt. Die mittlere Tiefe der Ozeane ist etwa 4 km, die mittlere Erhebung des Festlandes 2 km. Die feste Schicht kennen wir durch Bergwerke und Bohrlöcher bis zu einer Tiefe von 3 km. Aus der Einfallrichtung der Gebirge können wir schließen, daß die Zusammensetzung der Gesteine bis zu einer Tiefe von etwa 16 km ungefähr dieselbe sein wird wie an der Oberfläche. Man nennt diese äußere Schale des Erdballs mit einer Dicke von 16 km mit Einschluß der Wassermasse und der Lufthülle gewöhnlich die Erdrinde.

In dieser Erdrinde finden sich die chemischen Elemente gewöhnlich in Form von Verbindungen, selten als reine Elemente. Die mineralogischen Untersuchungen haben gezeigt, daß 88% der Erdrinde aus Eruptivgesteinen bestehen, der Rest aus Schiefen, Kalksteinen, Sandstein und lockeren Sedimenten. Die nutzbaren Erze, mit denen wir uns noch näher befassen werden, bilden nur einen sehr kleinen Prozentsatz der Erdrinde. Im Laufe des 19. Jahrhunderts hat man Tausende von Gesteins-, Mineral- und Erzanalysen ausgeführt und dadurch die chemische Zusammensetzung der einzelnen Mineralien recht genau kennengelernt. Dabei zeigte sich, daß einige Elemente, wie Sauerstoff, Silicium und Aluminium, fast in allen irdischen Mineralien vorkommen, während andere, wie Silber und Gold, nur selten in größerer Konzentration vorhanden sind. Zwischen den häufigsten und den seltensten Elementen sind alle Grade der Häufigkeit und Seltenheit anzutreffen. Es ergaben sich zuweilen Überraschungen, indem Elemente, die man bisher als selten angesehen hatte, durch Auffindung neuer Minerallager plötzlich scheinbar viel häufiger wurden.

*J. H. L. Vogt* unternahm zuerst den Versuch, die Elemente nach ihrer Häufigkeit zahlenmäßig zu ordnen. Erleichtert wurde diese Klassifizierung durch die oben angeführte Tatsache, daß der überwiegende Teil der Erdrinde aus Silicatgesteinen aufgebaut ist. Man brauchte nur ein Mittel aus vielen Analysen von Eruptivgesteinen zu bilden, dann ergab sich zahlenmäßig die Häufigkeit der in diesen Gesteinen vorkommenden Elemente und damit auch ungefähr die mittlere Zusammensetzung der Erdrinde. In großem Maßstabe wurde dieser Versuch von den amerikanischen Forschern *Clarke* und *Washington* wiederholt, die an Hand von etwa 5000 Gesteinsanalysen die mittlere Zusammensetzung der obersten Erdschicht recht genau festlegen konnten. *Clarke* und *Washington* versuchten auch, auf Grund ihrer Analysendaten die Häufigkeiten der

seltene Elemente, die in den häufigen Gesteinen nicht mehr direkt nachzuweisen waren, abzuschätzen. Dabei begingen sie den Irrtum, die Häufigkeiten dieser Elemente vielfach zu klein anzusetzen. Denselben Irrtum haben einige spätere Forscher begangen, die ohne eigenes experimentelles Material Häufigkeitsschätzungen für seltene Elemente ausführten. Der Fehler lag darin, daß man die Häufigkeiten der seltenen Elemente aus ihrem Vorkommen in einigen seltenen Mineralien, in denen sie den Hauptbestandteil bilden, abzuschätzen versuchte. Man wußte damals noch nicht, daß der Hauptteil der Masse aller seltenen Elemente nicht in eigenen Mineralien, sondern in fremden Mineralien „dispers“ verteilt vorkommt. Durch Untersuchungen von *Vernadsky*, den *Verfassern* und *V. M. Goldschmidt* wurde dieses disperse Vorkommen immer mehr erfaßt, und es konnten die Häufigkeitszahlen der seltenen Elemente danach korrigiert werden. Heute besitzen wir für die irdische Häufigkeit aller bekannten chemischen Elemente wohl begründete Daten.

Wir wissen auch, daß diese irdische Häufigkeit keine Naturkonstante sondern eine abgeleitete Größe ist. Sie ist gegeben durch die absolute Häufigkeit der Elemente im Weltall, die ihrerseits wieder eine Funktion der Kernstabilität ist, und durch die stoffliche Differenzierung, die der Erdball und seine Oberfläche im Laufe der geologischen Entwicklung erfahren haben.

Aus dem Verhältnis irdische Häufigkeit/kosmische Häufigkeit läßt sich eine Reihe von wichtigen Schlüssen ziehen, die die Entstehung des Erdballs, die chemische Entwicklung seiner Oberfläche und das geochemische Verhalten der einzelnen Elemente betreffen. Wir wollen auf diese Betrachtungen in der vorliegenden Arbeit nicht eingehen, sondern uns mit der Angabe der irdischen Häufigkeit begnügen, da diese Größe die maßgebende Konstante für die Verteilung der Elemente in der Erdrinde darstellt.

Tabelle 1.  
Massenhäufigkeit der Elemente in der Erdrinde.

I	II	III	I	II	III
1	H	$8,8 \cdot 10^{-3}$	37	Rb	$3,4 \cdot 10^{-5}$
2	He	$4,2 \cdot 10^{-9}$	38	Sr	$1,7 \cdot 10^{-4}$
3	Li	$5 \cdot 10^{-5}$	39	Y	$5 \cdot 10^{-5}$
4	Be	$5 \cdot 10^{-6}$	40	Zr	$2,3 \cdot 10^{-4}$
5	B	$1,4 \cdot 10^{-5}$	41	Nb	$4 \cdot 10^{-8}$
6	C	$8,7 \cdot 10^{-4}$	42	Mo	$7,2 \cdot 10^{-6}$
7	N	$3,0 \cdot 10^{-4}$	43	Ma	$1 \cdot 10^{-9}$
8	O	$4,94 \cdot 10^{-1}$	44	Ru	$5 \cdot 10^{-8}$
9	F	$2,7 \cdot 10^{-4}$	45	Rh	$1 \cdot 10^{-8}$
10	Ne	$5,0 \cdot 10^{-9}$	46	Pd	$5 \cdot 10^{-8}$
11	Na	$2,64 \cdot 10^{-2}$	47	Ag	$4 \cdot 10^{-8}$
12	Mg	$1,94 \cdot 10^{-2}$	48	Cd	$1,1 \cdot 10^{-7}$
13	Al	$7,51 \cdot 10^{-2}$	49	In	$1 \cdot 10^{-7}$
14	Si	$2,575 \cdot 10^{-1}$	50	Sn	$6 \cdot 10^{-6}$
15	P	$1,2 \cdot 10^{-3}$	51	Sb	$2,3 \cdot 10^{-7}$
16	S	$4,8 \cdot 10^{-4}$	52	Te	$1 \cdot 10^{-8}$
17	Cl	$1,88 \cdot 10^{-3}$	53	J	$6 \cdot 10^{-8}$
18	Ar	$3,6 \cdot 10^{-6}$	54	Xe	$2,4 \cdot 10^{-11}$
19	K	$2,4 \cdot 10^{-2}$	55	Cs	$7 \cdot 10^{-7}$
20	Ca	$3,4 \cdot 10^{-2}$	56	Ba	$4,7 \cdot 10^{-4}$
21	Sc	$6 \cdot 10^{-6}$	57—71	La—Cp	$8,2 \cdot 10^{-5}$
22	Ti	$5,8 \cdot 10^{-3}$	72	Hf	$2 \cdot 10^{-5}$
23	V	$1,6 \cdot 10^{-4}$	73	Ta	$1,2 \cdot 10^{-8}$
24	Cr	$3,3 \cdot 10^{-4}$	74	W	$5,5 \cdot 10^{-5}$
25	Mn	$8 \cdot 10^{-4}$	75	Re	$1 \cdot 10^{-9}$
26	Fe	$4,7 \cdot 10^{-2}$	76	Os	$5 \cdot 10^{-8}$
27	Co	$1,8 \cdot 10^{-5}$	77	Ir	$1 \cdot 10^{-8}$
28	Ni	$1,8 \cdot 10^{-4}$	78	Pt	$2 \cdot 10^{-7}$
29	Cu	$1,0 \cdot 10^{-4}$	79	Au	$5 \cdot 10^{-9}$
30	Zn	$2 \cdot 10^{-4}$	80	Hg	$2,7 \cdot 10^{-8}$
31	Ga	$5 \cdot 10^{-6}$	81	Tl	$1 \cdot 10^{-7}$
32	Ge	$1 \cdot 10^{-6}$	82	Pb	$8 \cdot 10^{-6}$
33	As	$5,5 \cdot 10^{-6}$	83	Bi	$3,4 \cdot 10^{-8}$
34	Se	$8 \cdot 10^{-7}$	90	Th	$2,5 \cdot 10^{-5}$
35	Br	$6 \cdot 10^{-6}$	92	U	$5,0 \cdot 10^{-6}$
36	Kr	$2 \cdot 10^{-10}$			

In Spalte 1 der Tabelle stehen die Ordnungszahlen der Elemente, in Spalte 2 ihre Symbole, in Spalte 3 die Massenhäufigkeiten, wobei die Masse aller Elemente gleich 1 gesetzt ist.

## II. Die Verteilung der Elemente in den Mineralien.

Bei den bisher geschilderten Untersuchungen über die mittlere irdische Häufigkeit der Elemente wurde die Erdrinde als Ganzes behandelt, da es uns ja darauf ankam, zur Ermittlung der genannten Größe alle spezifischen Vorkommen auszuschalten. Nun sind aber die Elemente in der Erdrinde keineswegs gleichförmig verteilt. Sie besitzen in den einzelnen Mineralien Konzentrations- und Verarmungsstellen. Nach dem Grade der Konzentration kann man zwei Arten des Vorkommens unterscheiden: Das mineralische und das disperse Vorkommen. Das mineralische Vorkommen der Elemente ist oft und gründlich studiert worden; die chemische und physikalische Beschreibung der Mineralien und die Betrachtungen über die Ursachen ihrer Entstehung bilden ja den Gegenstand der Mineralogie. — Wenn man durch die mineralogischen Sammlungen geht und die Schaustücke mit ihrem Reichtum an Formen, Farben und Namen betrachtet, gewinnt man den Eindruck, daß die Zahl der Mineralien fast unendlich groß ist. Zu einer ähnlichen Vorstellung gelangt man, wenn man durch Kombination der bekannten Elemente zu chemischen Verbindungen alle denkbaren Mineralien abschätzt, man erhält dann mehr als 400000 mögliche Mineralien! Zählt man aber die wirklich vorhandenen Mineralien ab und faßt dabei alle diejenigen, die sich durch die gleiche chemische Formel darstellen lassen, zu einer Art zusammen, so kommt man zu dem überraschenden Ergebnis, daß von der großen Zahl der möglichen Mineralien nur etwa 1800 wirklich in der Natur gebildet wurden. Dieser Befund zeigt vielleicht am sinnfälligsten den maßgebenden Einfluß der irdischen Häufigkeit auf die Mineralbildung. Mineralien können nur dort entstehen, wo die sie bildenden Elemente in genügender Konzentration vorhanden sind. Bei der Größe der Erdoberfläche ist es nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit natürlich auch vorgekommen, daß sich selbst seltene Elemente lokal so weit anreicherten, daß sie Mineralien bilden konnten, aber die häufigen Elemente konnten es viel öfter tun, und so muß die Zahl der Mineralien, die jedes Element bildet, eine Funktion seiner irdischen Häufigkeit sein. Diesen funktionellen Zusammenhang haben wir in der Tat empirisch auffinden können. Nennt man die irdische Häufigkeit eines Elementes  $H$ , und bezeichnet man die Zahl der Mineralien, an deren Aufbau sich das Element maßgebend beteiligt, mit  $M$ , so ergibt sich die Beziehung

$$M = \text{konst. } H^x,$$

wobei  $x$  über das ganze Periodische System hin für die meisten mineralbildenden Elemente eine bemerkenswerte Konstanz (0,3—0,5) besitzt.

Mit dem statistischen Zusammenhang zwischen Mineralienzahl und irdischer Häufigkeit erfassen wir eine rein wissenschaftliche Seite der Elementvorkommen. Für technische Zwecke wird uns eine andere Seite weit mehr interessieren. Wir werden dann weniger nach der Mineralienzahl als nach der Mineralienmasse fragen. Nun können wir zwar bei den Hauptelementen der Erdrinde, wie z. B. Sauerstoff, Silicium und Aluminium, die Mineralmasse abschätzen, da diese Gesteine den Hauptteil der Erdoberfläche bilden; bei vielen andern Elementen und gerade bei den nutzbaren Schwermetallen sind wir aber dazu noch nicht in der Lage. Wohl kennen wir wahrscheinlich die meisten Mineralien, die diese Metalle bilden, und

es ist auch wahrscheinlich, daß zwischen der Masse dieser Mineralien und der irdischen Häufigkeit ihrer Elemente ein ähnlicher Zusammenhang besteht, wie der in der obigen Gleichung wiedergegebene, doch lassen sich zurzeit noch keine Zahlen dafür angeben.

Aus ihren Mineralien können wir die nutzbaren Metalle gewinnen, indem wir die Mineralien sammeln, sie von den tauben Verunreinigungen befreien und auf die gewünschten Metalle verhütten. Diese Art der Metallerstellung setzt eine Sammeltätigkeit voraus, die um so schwieriger und kostspieliger wird, je kleiner und seltener die verwendbaren Mineralien in dem umliegenden tauben Material enthalten sind. Der Mensch ist daher schon früh dazu übergegangen, nach Möglichkeit nur solche Mineralienfundstätten technisch auszubeuten, an denen die gesuchten Mineralien in großer Menge angehäuft sind. Derartige Konzentrationsstellen von Mineralien bezeichnet man als Lagerstätten.

### III. Die Erzlagerstätten der Erdrinde.

Von den zahlreichen mineralischen Konzentrationsstellen der Erdrinde, aus deren Studium ein eigenes Fachgebiet, die Lagerstättenkunde, erwachsen ist, sollen uns hier nur spezielle, nämlich die Erzlagerstätten, beschäftigen. In den Erzlagerstätten sind Mineralien oder Mineralien-gemeinge nutzbare Metalle in solcher Konzentration und Masse angehäuft, daß sie abbauwürdig erscheinen. Die Abbauwürdigkeit einer Lagerstätte läßt sich nicht allgemeingültig definieren, da hierfür zahlreiche technische, wirtschaftliche und politische Gesichtspunkte maßgebend sind.

Historisch gesehen hat der Metallverbrauch in größerem Umfange zuerst in Europa begonnen. Hier waren während der Bronzezeit und bis weit in die Eisenzeit hinein genügende Vorräte an nutzbaren Erzen vorhanden. Dann wurden mit der zunehmenden Erforschung der übrigen Erdteile in den außereuropäischen Ländern immer neue Erzvorkommen entdeckt, die z. T. viel größer als die europäischen waren. Mit der steigenden Industrialisierung der europäischen Länder stieg auch der Metallbedarf. Da sich einige europäische Erzvorkommen erschöpften und da viele der überseeischen Lagerstätten sich billiger ausbeuten ließen als die

europäischen, begann man diese auszunutzen und transportierte die Erze zu den Industrieländern der alten Welt, von denen wiederum die Verteilung der Fertigfabrikate über die ganze Erde ausging. Dann entstanden außerhalb von Europa neue Zentren der Industrie, die ihren Bedarf teils aus heimischen, teils aus importierten Erzen deckten. Während der ganzen Zeit wurden immer neue Lagerstätten nutzbarer Metalle gesucht und gefunden. Wenn man diese bisher gefundenen und nur z. T. ausgenutzten Lagerstätten auf einer Weltkarte einträgt, erkennt man, daß ihre Verteilung sehr ungleichmäßig und — man möchte sagen — ungerecht ist. Nord- und Südamerika sind mit Großlagerstätten der verschiedensten Art ganz besonders gesegnet. Europa ist im ganzen ziemlich spärlich bedacht, und in manchen Teilen der Erde, wie z. B. im mittleren und nördlichen Asien, sind nur wenige größere Erzlagerstätten bekannt.

Man hat oftmals versucht, die in diesen bekannten Lagerstätten vorhandenen Weltvorräte an nutzbaren Metallen abzuschätzen. Eine derartige Abschätzung für die wichtigsten nutzbaren Metalle Eisen, Nickel, Mangan, Chrom, Kupfer, Zink, Blei und Zinn ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

In der ersten Spalte stehen die Länder, in den folgenden die Vorräte an den genannten Metallen. Unten in der Tabelle sind in Reihe I die Summen aus den geschätzten Vorräten gebildet. Obwohl die Zahlen mit erheblicher Unsicherheit belastet sind, geben sie doch ein eindrucksvolles Bild von der gewaltigen Menge der noch in den Lagerstätten verfügbaren Metallvorräte. In der Reihe II unter der Tabelle sind zum Vergleich die Jahresproduktionen von 1930 für die einzelnen Metalle angegeben. Wie man erkennt, sind diese Produktionszahlen, die sich aus den oben genannten Gründen auf die einzelnen Länder ganz anders verteilen als die Vorräte, kleiner als der Weltvorrat. Aber sie sind nicht sehr viel kleiner, und daraus ergibt sich, daß unabänderlich der Zeitpunkt heranrückt, zu dem die großen Lagerstätten erschöpft sein werden. Man kann dagegen einwenden, daß ein eingehendes Suchen nach neuen Lagerstätten die jetzt bekannten Weltvorräte vielleicht schon in wenigen Jahren vervielfachen wird. Diese

Tabelle 2.

#### Schätzung des Weltvorrats an nutzbaren Metallen in den bekannten Lagerstätten.

	Fe in Mill. t	in 1000 t						
		Ni	Mn	Cr	Cu	Zn	Pb	Sn
Deutschland .....	1275	0	0	0	300	1500	700	0
England .....	2250	100	?	?	600	2000	2000	20
Frankreich .....	4370	50	300	0	300	500	?	0
Schweden .....	1550	200	100	0	2000	1000	300	0
Norwegen .....	470	800	50	10	4000	1000	200	0
Polen .....	130	0	0	0	100	3000	1000	0
Belgien .....	40	0	?	0	0	0	0	0
Italien .....	9	0	0	0	50	70	30	0
Spanien + .....	1150	0	2000	0	2000	4000	?	?
Portugal .....								
UdSSR .....	2000	?	220000	300	3000	2000	1000	?
Canada .....	2000	20000	300	?	8000	?	?	?
USA .....	40000	20000	1000	?	18000	4000	2000	100
Brasilien .....	10000	?	35000	?	?	?	?	100
Bolivien .....	?	?	200	?	5000	3000	3000	5000
Peru .....	?	?	100	?	2000	2000	2000	?
Chile .....	?	?	?	?	20000	?	?	?
Afrika .....	2000	10000	60000	?	24000	?	?	?
Indien .....	2500	?	140000	?	?	?	?	?
Holl. Indien .....	420	?	?	?	1000	?	1000	300
China .....	1000	?	?	200	2000	2000	?	?
Türkei .....	500	?	500	1000	?	?	?	?
Australien .....	1000	?	200	?	1000	?	?	100
Weltvorrat	72664	51150	459750	1510	93350	26070	13230	5620
Weltproduktion 1930	80	55	2000	170	1350	1400	1630	180

Möglichkeit besteht durchaus, aber andererseits ist erst ein kleiner Teil der Erde so weitgehend durchindustrialisiert wie Europa und Nordamerika, und alle Anzeichen sprechen dafür, daß diese Industrialisierung und damit ein starker Metallverbrauch in vielen außereuropäischen Ländern in den nächsten Jahrzehnten zu erwarten ist. Für die grundsätzliche Frage nach der sicher einmal eintretenden Erschöpfung der großen Lagerstätten ist es auch gleichgültig, ob schon die nächste oder erst eine spätere Generation vor dieser Tatsache stehen wird.

Die Schicksalsfrage ist, ob das Ende der Lagerstätten auch das Ende der Metallzeit sein wird. Merkwürdigerweise scheint es nun so, als ob uns bereits die nahe Zukunft diese Frage beantworten würde.

Die Erde verfügt noch über zahlreiche unausgenutzte Lagerstätten, und aus den aufgeschlossenen Erzlagern kann jährlich mehr Erz gefördert werden, als die Technik zu verbrauchen vermag; dennoch beginnt sich in einigen hochindustrialisierten, aber erzarmen Ländern eine steigende Verknappung der nutzbaren Metalle bemerkbar zu machen. Die Gründe für diese anscheinend paradoxe Erscheinung liegen außerhalb unserer Betrachtung und sind allgemein bekannt. Die Folge hiervon ist jedenfalls, daß man in diesen Ländern mit unzureichender Erzeinfuhr, vor allem in Deutschland, untersucht, welche heimischen Erze, die man bisher bei den billigen Weltmarktpreisen vernachlässigt hatte, bei der jetzigen Lage zur Aufarbeitung lohnen würden. Es wird sich dabei meist um solche Erze handeln, in denen die gesuchten Metalle nicht den Hauptbestandteil bilden, also um Erze, die vom Standpunkt des Hüttenmanns gesehen arm sind. Wir wollen untersuchen, inwieweit unsere heutigen geochemischen Kenntnisse es gestatten, zu dieser Frage Stellung zu nehmen.

#### IV. Das disperse Vorkommen der Elemente.

Bei der Ableitung des Begriffes der mittleren irdischen Häufigkeit wurde darauf hingewiesen, daß der größte Anteil der seltenen Elemente nicht in Form selbständiger Mineralien, sondern in fremden Mineralien als geringe Beimengung — dispers — vorkommt. Jedes beliebige Mineral besteht in seiner Hauptmasse aus verhältnismäßig wenigen Atomarten. Diese Atome sind meist in gesetzmäßigen Abständen angeordnet und stehen zueinander in stöchiometrischem Verhältnis. Neben den mineralbildenden Hauptbestandteilen enthält aber jedes Mineral noch zahlreiche andere Elemente, die meist in kleiner Konzentration vorkommen und sich dadurch von den Hauptbestandteilen unterscheiden, daß ihre Atome nicht gesetzmäßig über das ganze Mineral verteilt sind. Die Fremdatome können an einzelnen Stellen des Minerals angehäuft sein und selbständige Gitter bilden. Man spricht dann von mineralischen Einschlüssen. Häufig sind aber die Fremdatome regellos durch das Mineral verteilt, indem sie entweder Atome der Hauptelemente isomorph vertreten oder feste Lösungen bilden. Die Mengen dieser kleinen mineralischen oder atomaren Beimengungen sind bei verschiedenen Mineralien sehr verschieden. Immer aber hat sich erwiesen, daß die Zahl der erkennbaren Beimengungen mit der Verfeinerung der Analysenmethoden steigt, und durch Kombination von chemischen Anreicherungsverfahren mit physikalischen Nachweismethoden (optischer und Röntgenspektroskopie) konnten wir in einer Reihe von Fällen zeigen, daß man bei genügender Empfindlichkeit der Methoden in vielen Mineralien fast alle Elemente nachweisen kann<sup>1)</sup>. Dieser Befund legt den Gedanken nahe, daß alle chemischen Elemente in allen Mineralien vorhanden sind. Man kann dies auch so ausdrücken, daß man sagt: Es gibt für jedes Element eine Grenzkonzentration, in der es in allen Mineralien vorhanden ist. Wir haben diese für jedes

Element spezifische Konzentration seine mineralische Allgegenwartskonzentration genannt. Diese Allgegenwartskonzentration liegt bei den häufigeren Elementen oberhalb  $10^{-5}$ , bei den meisten selteneren oberhalb  $10^{-8}$ . Sehr seltene Elemente haben überhaupt keine mineralischen Konzentrationsstellen, sie finden sich immer nur als kleine Beimengung in anderen Mineralien.

Wie steht es nun mit den uns hier besonders wichtigen nutzbaren Metallen? Ihre irdische Häufigkeit geht aus Tabelle 1 hervor. Man sieht dort, daß Fe ein recht häufiges Metall ist, während Ni, Mn, Cr, Cu und Zn schon erheblich weniger häufig sind und Sn und Pb schon zu den seltenen Elementen gehören. Tabelle 2 zeigt, daß die in den Lagerstätten angehäuften Metallmassen außerordentlich groß sind. Es wird nun von Interesse sein, zwischen diesen beiden Größen, der irdischen Häufigkeit und dem Weltvorrat der Lagerstätten, einen Vergleich anzustellen. Ein derartiger Vergleich ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.  
Häufigkeit und Weltvorrat einiger Metalle.

Element	Irdische Häufigkeit	Tonnen in der Erdrinde von 1 km Dicke	Verhältnis Erdrindengehalt Lagerstättengehalt
Fe .....	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^6$
Ni .....	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	$1,0 \cdot 10^6$
Mn .....	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{14}$	$4,8 \cdot 10^5$
Cr .....	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{13}$	$6,1 \cdot 10^7$
Cu .....	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^6$
Zn .....	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^6$
Pb .....	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{12}$	$1,7 \cdot 10^5$
Sn .....	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{12}$	$3,0 \cdot 10^5$

In der ersten Spalte sind die Metalle Fe, Ni, Mn, Cr, Cu, Zn, Pb und Sn angegeben. In der zweiten stehen die irdischen Häufigkeiten dieser Elemente. In der dritten Spalte sind mit Hilfe dieser irdischen Häufigkeiten die Metallmengen in Tonnen berechnet worden, die sich in der äußersten Erdrinde von 1 km Dicke befinden, also in einer Schicht, die dem Bergwerksbetrieb noch bequem erreichbar ist. Diese Zahlen sind für unsere Begriffe ungeheuer groß, und ihre Größe tritt vielleicht noch sinnfälliger hervor, wenn man den Quotienten aus der Masse der in der 1 km dicken Erdrinde überhaupt vorhandenen Metalle und der Masse der in den Lagerstätten enthaltenen bildet, wie dies in Spalte IV geschehen ist. Es ergibt sich, daß die Gesamtmasse der in der zugänglichen Erdrinde vorhandenen Metalle um 5 bis 7 Zehnerpotenzen größer ist als die Masse der in den bekannten Lagerstätten liegenden. An diesem Befund ändert sich nicht viel, wenn man etwa annimmt, daß von den vorhandenen erreichbaren Lagerstätten nur ein Bruchteil bekannt wäre (vgl. S. 3) und daß kommende Generationen von Geologen noch zahlreiche Großlagerstätten entdecken würden.

Der nicht in den Lagerstätten vorkommende Teil der nutzbaren Metalle, den wir nach *Vernadsky* als den dispersen Anteil bezeichnen wollen, wird immer außerordentlich viel größer sein als der in den Erzlagern konzentrierte. Mit dieser Erkenntnis ist auch ein Teil der Besorgnis um die kommende Metallnot behoben. Die Erdrinde enthält genügende Mengen von Schwermetallen, um die menschliche Technik für unendlich lange Zeiten zu versorgen. Das Problem der künftigen Metallversorgung läßt sich nunmehr folgendermaßen formulieren: Wieviel ist uns aus der unerschöpflichen Quelle des dispersen Vorrats der Metalle technisch zugänglich?

Zur Beantwortung dieser Frage greifen wir auf die angeführten beiden Arten des dispersen Vorkommens zurück. Wir haben oben gesehen, daß man bei den Beimengungen der Mineralien zwischen den mineralischen Ein-

<sup>1)</sup> I. Noddack und W. Noddack, diese Ztschr. 47, 637 [1934]; I. Noddack und W. Noddack, Svensk Kemisk Tidskrift 46, 173 [1934].

schließen und den atomardispersen Beimengungen unterscheiden muß. Selbstverständlich handelt es sich bei dieser Einteilung nur um zwei Grenzfälle. Die Mikromineralien können so groß sein, daß sie dem bloßen Auge sichtbar sind, sie können innerhalb der mikroskopischen Sichtbarkeit liegen oder noch ultramikroskopisch erfaßbar sein; sie können schließlich eine so geringe Teilchengröße haben, daß sie sich jedem Nachweis entziehen, und von diesen Ultramikronen kann es einen kontinuierlichen Übergang zu den Atomen geben.

Bei der metallurgischen Verarbeitung der Erze spielt der Verteilungszustand eine sehr große Rolle. Während man bei metallreichen Erzen die taube Gangart leicht mechanisch entfernen kann oder sie beim Verhütten in die Schlacke treibt, sind bei metallarmen Erzen derartige einfache Abscheidungsverfahren meist nicht mehr anwendbar. Sinkt der Gehalt eines Erzes an nutzbarem Metall auf 10% oder weniger, so muß der Verhüttung eine Aufbereitung vorausgehen. Diese Aufbereitung beginnt mit der Zerkleinerung des Erzes, die so weit gehen muß, daß die Teile des nutzbaren Erzes freiliegen. Die eigentliche Konzentrierung des Erzes kann in den einfachsten Fällen nach dem Waschverfahren erfolgen. Das Prinzip dieses Verfahrens besteht darin, daß sich aus dem in Wasser aufgeschwemmten Gemisch der Teilchen von Erz und Gangart ein Teil (meist das Erz) wegen seines höheren spezifischen Gewichtes schneller absetzt und die leichtere Komponente weggeschwemmt wird. Dieses Verfahren, das früher bei der Gold- und Platingewinnung eine Rolle spielte, ist jetzt meist verlassen worden, da es unrationell arbeitet. Die kleinen Beimengungen, die man beim Waschprozeß gewinnen will, sind nämlich fast nie gleich groß, sondern sie besitzen eine Größenverteilung, die sich von Fall zu Fall ändert. Beim Waschen bleibt daher entweder ein großer Teil der Gangart in dem Konzentrat, oder es werden die kleineren Teilchen des nutzbaren Erzes mit der Gangart fortgeschwemmt.

An die Stelle des Waschens ist die Flotation getreten. Der Flotationsprozeß beruht auf der Beobachtung, daß die Oberflächen verschieden zusammengesetzter Mineralien sich physikalisch verschieden verhalten. Sie werden durch Wasser, das mit geringen Mengen von Öl oder andern Substanzen versetzt ist, mehr oder weniger stark benetzt. So zeigen zahlreiche natürliche Sulfide eine geringere Benetzbarkeit als die oxydische Gangart, in der sie enthalten sind. Sie werden daher beim Verrühren des Gemisches von Erz und Gangart mit der Flotationslösung an die Oberfläche getragen und bilden hier einen Schaum, der sich leicht entfernen läßt. Auf diese Weise werden schon seit Jahren aus metallarmen Erzen Konzentrate von Molybdänglanz, Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende hergestellt, die genügend Metall zur Verhüttung enthalten. Neuerdings hat man auch damit begonnen, nichtsulfidische Erze wie Manganoxysulfid, Scheelit, Chromit und Eisenoxysulfid mit Erfolg zu flotieren.

Ein weiteres Verfahren der nicht chemischen Anreicherung ist die Magnetscheidung. Bei dieser Methode werden die Teilchen des zerkleinerten Minerals auf Grund ihrer verschiedenen magnetischen Eigenschaften getrennt. So kann man z. B. feinverteilte Eisenerze aus einem großen Überschuß von silicatischer oder toniger Beimengung konzentrieren. Auch die Entfernung des Zinnsteins aus dem Tantalit erfolgt durch Magnetscheidung.

Alle diese Trennungsmethoden, die auf spezifischen Massen- oder Oberflächeneigenschaften der Mineralien beruhen, müssen sich vom theoretischen Standpunkt immer durchführen lassen, solange das zu konzentrierende Material noch derartige Eigenschaften im gebräuchlichen Sinne hat,

solange es also noch nicht atomardispers in seiner Gangart verteilt ist. In der bisherigen Aufbereitungstechnik nutzt man zuweilen noch Teilchen von nutzbaren Mineralien aus, die einen Durchmesser von etwa 1  $\mu$  haben. Es ist wahrscheinlich, daß man diese Grenze bei weiterer Verfeinerung der Technik noch unterschreiten wird. Naturgemäß bildet nicht nur die Teilchengröße, sondern auch der Metallgehalt des metallarmen Erzes eine Grenze, da bei genügender Teilchengröße, aber zu geringem Gehalt, die Anreicherung oft noch möglich ist, aber technisch nicht mehr lohnt. Diese Grenze ist jedoch fließend und einfach durch den Wert des Metalls gegeben. So nutzt man bei metallarmen Erzen von Blei und Zink nur Gehalte bis zu 1% Metall aus, während man beim Gold noch Erzkonzentrationen von  $1 \cdot 10^{-5} = 10$  g/t für aufbereitungswürdig hält.

Alle diese Aufbereitungsverfahren sind unter dem Gesichtspunkt entwickelt worden, daß die Hauptmasse des Minerals, die Gangart, nicht verwendbar ist. Kann aber die Gangart technisch verwendet werden oder ist die Hauptmasse des Minerals ebenfalls ein Metall oder ein Erz, das nutzbar gemacht werden kann, so stellt sich die Aufbereitung häufig noch erheblich günstiger. An die Stelle der physikalischen Aufbereitung muß dann allerdings meist die chemische Anreicherung treten. Die Methoden der chemischen Anreicherung sind erheblich teurer als die physikalischen Aufbereitungsarten. Man wird zu ihnen nur greifen, wenn die Kosten des Verfahrens durch das dabei gewonnene Hauptmetall gedeckt werden und wenn eine geringe Änderung des Arbeitsganges genügt, um auch der wertvollen kleinen Nebenbestandteile habhaft zu werden.

Man erkennt aus diesen Ausführungen, daß bei den dispers verteilten Metallen der Grad ihrer Dispersität für die technische Darstellung von entscheidender Bedeutung ist. Zwischen den mikromineralisch im tauben Gestein vorkommenden und den atomar verteilten Metallen besteht mindestens derselbe Unterschied in der Darstellungsmöglichkeit wie zwischen den in Lagerstätten vorhandenen und den mikromineralischen. Solange ein Element irgendwelche zusammenhängenden Konzentrationsstellen besitzt — und mögen sie noch so klein sein —, besteht immer die Möglichkeit, diese Konzentrationsstellen mit Hilfe von „Siebmethoden“ von dem tauben Gestein zu trennen, ohne dieses selbst angreifen zu müssen.

Wenn man die bisher angewendeten Verfahren der Flotation überblickt, so findet man, daß ihre Zahl zwar ständig im Zunehmen begriffen ist, daß sie aber in der Weltproduktion der meisten nutzbaren Metalle noch eine geringe Rolle spielen. Man darf wohl erwarten, daß gerade der auf manchen erzarmen Ländern gegenwärtig lastende Druck der Metallverknappung zu einer außerordentlichen Erweiterung und Verbesserung der Flotation und ähnlicher Aufbereitungsverfahren führen wird. Es ist weiterhin durchaus möglich, daß die übrigen Länder — auch die an Lagerstätten reichen — die erprobten Anreicherungsverfahren ebenfalls benutzen werden. Dann werden die Lagerstätten, schon ehe sie ihrem Ende zugehen, nicht mehr den heutigen Wert besitzen.

Zum Schluß bleibt noch die Frage nach der Größe des mikromineralischen Anteils der dispers verteilten nutzbaren Metalle. Er wird bei den meisten dieser Metalle sicher nur einen kleinen Teil der gesamten dispersen Masse betragen. Seine allgemeine genaue Bestimmung ist heute noch nicht möglich. Beim Zinn läßt sich aber bereits abschätzen, daß der mikromineralische Anteil sicher 1000mal größer ist als der bekannte mineralische. Auch bei den andern nutzbaren Metallen wird er den in den Lagerstätten befindlichen um mehrere Zehnerpotenzen übersteigen. [A. 138]