

# **Die Entstehung der chemischen Elemente und ihre geochemischen Verteilungsgesetzmäßigkeiten.**

Von Univ.-Prof. Dr. Erich S c h r o l l, Wien.

(Grundlageninstitut der Bundesversuchs- und For-  
schungsanstalt Arsenal, Wien)

Vortrag, gehalten am 14. Dezember 1966.

## **1. Häufigkeitsverteilung der chemischen Elemente.**

Die Zusammensetzung der Materie ist durch die Stabilität der Kernarten bestimmt, aus der sich denn auch die kosmischen und irdischen Häufigkeitswerte der chemischen Elemente verstehen lassen.

Die materielle Zusammensetzung des Universums ist jedoch nur in groben Zügen bekannt, ebenso wie die des Erdinneren nicht auf direktem Wege zugänglich ist. Informationen über die Zusammensetzung selbstleuchtender heißer Himmelskörper, wie von Spiralnebeln, Fixsternen, wie auch unserer Sonne, erhalten wir durch die Aufnahme und Auswertung von Spektren des ausgesandten Lichtes,

wobei man sich aber dessen bewußt sein muß, daß diese nur die Kenntnis der Zusammensetzung der Außenhülle vermitteln. Dürftiger ist die Kenntnis der kalten kosmischen Materie im Universum. Nur im intrasolaren Bereich ermöglichen spektralanalytische Untersuchungen von Kometen, Planetenatmosphären und meteorische Feuerkugeln einen gewissen Einblick. Die umfassendsten Informationen, die zur Zeit zur Verfügung stehen, kann man bisher nur aus den Meteoriten erhalten, die als Eisen- oder Steinmeteoriten die Erdoberfläche erreicht haben. Man hat mit guter Begründung angenommen, daß alle bekannten Meteoriten aus einem oder mehreren zerstörten planetarischen Himmelskörpern stammen, die zwischen Mars und Jupiter existiert haben und deren Rest in einer gestörten Bahn als Asteroiden zu beobachten sind. Nach neueren Ansichten wäre es auch nicht unmöglich, daß gewisse Typen von Steinmeteoriten von der Oberfläche des Mondes oder Marses stammten; sie könnten beim Einschlag größerer Meteoritenkörper aus dem Gravitationsfeld des Mondes oder Marses herausgeschleudert worden sein.

Weitere direkte Auskünfte sind in der Zukunft bei der Analyse interplanetarischen Staubes, der durch spezielle Raumsonden aufgefangen werden soll oder bei der Analyse der Gesteine des Mondes oder der Nachbarplaneten zu erwarten. Die iridi-

schen Gesteine aus den zugänglichen Teilen der Erdkruste gestatten nur einen beschränkten Einblick in den oberen Erdmantel und sagen nichts über die Zusammensetzung des Erdkernes aus. Aus geophysikalischen Daten und Analogieschlüssen auf die Meteoriten wird die Annahme eines im Schmelzzustand befindlichen und im Zentrum festen Eisenkernes wahrscheinlich gemacht. Wie später gezeigt wird, kann man mit einer gewissen Berechtigung behaupten, daß der Erdmantel die Zusammensetzung der Steinmeteoriten — im besonderen der „gewöhnlichen Chondrite“ — haben sollte.

Wenn man nun die kosmische Häufigkeit der Elemente aus den bekannten Daten ihrer Konzentrationen im Sonnenspektrum und in den Meteoriten ableitet, so findet man in der so erhaltenen Häufigkeitskurve folgende Gesetzmäßigkeiten (Vgl. Abb. 1):

1) Die Häufigkeiten nehmen mit steigender Ordnungszahl ( $Z$ ), bzw. Masse der Kernarten ( $A$ ), ab. Das häufigste Element ist der Wasserstoff, das zweithäufigste das Helium, da das Wasserstoffisotop  $H_1^1$  (Protium) und das Heliumisotop  $He_2^4$  äußerst stabile Kernarten abgeben.

2) Geradzahlige Elemente ( $Z = 2n$ ) sind in der Regel häufiger als ungeradzahlige ( $Z = 2n + 1$ ). Elemente mit Isotopen, deren Massenzahl  $A = 4n$  entspricht, zeichnen sich etwa bis zur Eisengruppe

durch maximale Häufigkeiten aus, z. B.  
 $\text{He}_2^4$ ,  $\text{C}_6^{12}$ ,  $\text{O}_8^{16}$ ,  $\text{Ne}_{10}^{20}$ ,  $\text{Mg}_{12}^{24}$ ,  $\text{Si}_{14}^{28}$ ,  $\text{S}_{16}^{32}$ ,  $\text{Ar}_{18}^{36}$ ,  $\text{Ca}_{20}^{40}$ ,  $\text{Ti}_{24}^{48}$ ,  
 $\text{Cr}_{26}^{52}$ ,  $\text{Fe}_{28}^{56}$ .

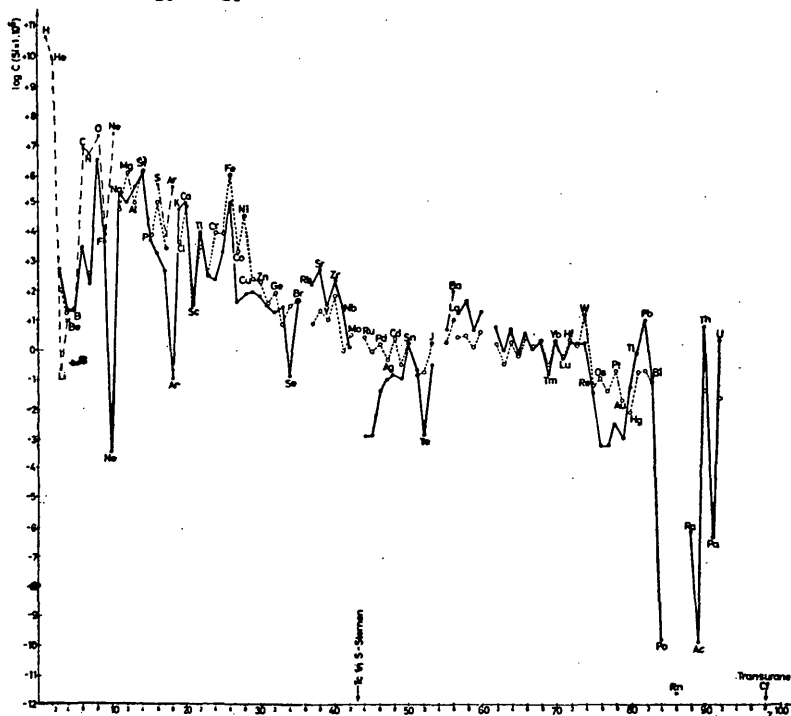


Abb. 1: Die kosmische und irdische Häufigkeit der chemischen Elemente.

Strich-punktigte Verbindungslinien und (X): Häufigkeit in Sternspektren.

Strichlierte Verbindungslinien und (°): Häufigkeit in Meteoriten.

Strichverbindung und (●): Häufigkeit in der Lithosphäre.

Auf der Ordinate ist die Häufigkeit der Elemente, bezogen auf Silizium ( $\text{Si} = 1.10^6$ ), aufgetragen.

3) Die Häufigkeitskurve bricht beim Wismuth ab, da über einer Massenzahl von  $A = 209$  keine stabile Kernart mehr existent ist. Uran und Thorium sind die letzten schweren Elemente, die in einer noch leicht meßbaren Konzentration in der Materie des Sonnensystems vorkommen. Die Transurane sind so kurzlebig, daß sie in der Materie des Sonnensystems als ausgestorben gelten müssen, sofern sie nicht in geringsten Konzentrationen durch Kernprozesse nachgebildet werden können.

4) Die Häufigkeitskurve zeigt ein deutliches Maximum bei der Eisengruppe, nach der die Elementhäufigkeit um mehr als eine Zehnerpotenz absinkt. Weitere Doppelmaxima findet man bei Elementen, die besonders stabile Isotope bei den „magischen“ Neutronenzahlen  $N = 50, 82$  und  $126$  besitzen, wie z. B. Zirkon, Barium oder Platin und Blei.

5) Ein charakteristisches Minimum tritt bei einer Gruppe leichter Elemente, wie Lithium, Beryllium und Bor (einschließlich des Wasserstoffisotops Deuterium  $D_1^2$ ) auf. Diese Kerne können durch Neutronenreaktionen am leichtesten zerstört werden.

Die Untersuchung der irdischen, meteoritischen und, soweit dies möglich ist, auch der solaren Materie hat ergeben, daß sie auch in ihrem Feinbau in den Häufigkeitsverhältnissen der Kernarten weitgehend übereinstimmen, so daß man einen gemeinsamen Ursprung als praktisch gesichert an-

nehmen muß. Die Beobachtung der Spektren von Fixsternen zeigt im allgemeinen, daß die im Sonnensystem beobachtete Häufigkeitsverteilung im Kosmos weiteste Verbreitung aufweist. Die meisten Sterne, die dem Milchstraßensystem angehören, sind dazuzurechnen (Population I). Daneben gibt es aber Sterne im Halobereich der Milchstraße und entartete Zwergsterne, die abweichende Häufigkeitsverteilungen zeigen (Population II). So sind z. B. Sterne bekannt, in deren Spektrum der Wasserstoff zurücktritt, die Helium- oder Kohlenstoffvornacht besitzen, in denen das Kohlenstoffisotopenverhältnis  $C^{12}/C^{13}$  von 90 : 1 auf 5 : 1 verschoben ist oder die eine ungewöhnliche Anreicherung seltener Elemente mittlerer Ordnungszahl aufweisen. In letzteren Sternspektren ist denn auch ein auf der Erde nicht mehr existentes Element Technetium nachgewiesen worden, dessen langlebiges Isotop  $Tc^{99}$  eine Halbwertszeit von 0,21 Millionen Jahren besitzt. Dies ist der treffendste Beweis, daß auf solchen Sternen eine Kernsynthese vor sich geht, die auch schwerere Elemente erzeugen kann.

## 2. Das Alter der chemischen Elemente.

Aus dem Zerfall radioaktiver Elemente kann man nach bekannten physikalischen Gesetzen Altersdatierungen vornehmen. Die radioaktiven

Prozesse sind dabei von den thermodynamischen Umweltsbedingungen, wie Druck und Temperatur, völlig unabhängig, Die maßgebliche Zeitkonstante ist die jeweilige Halbwertszeit des instabilen Kernes, die angibt, nach welchem Zeitraum nur noch die Hälfte der Ausgangskonzentration vorhanden ist oder die auch Rückschlüsse zuläßt, zu welchem zurückliegenden Zeitpunkt die doppelte Menge der radioaktiven Halbwertszeit vorhanden gewesen sein muß. Beim Zurückschreiten in die Vergangenheit um weitere Halbwertszeiten ist jeweils eine Verdoppelung der Konzentration des radioaktiven Mutterelementes zu folgern.

Nun zeigt es sich, daß alle instabilen Kernarten bei geringen Ausgangskonzentrationen mit Halbwertszeiten  $\leq 10^8$  Jahren in irdischer oder meteoritischer Materie „ausgestorben“ sind, d. h. nicht mehr nachweisbar sind, sofern sie nicht durch sekundäre Kernprozesse neu gebildet werden. Das beweist, daß die in Betracht gezogene Materie, die diese radioaktiven Elemente enthält, nicht „ewig“ existiert haben kann.

Radioaktive Kernarten, die höhere Halbwertszeiten, wie  $10^9$  bis  $10^{11}$  Jahren aufweisen, ermöglichen es, Altersdatierungen vorzunehmen. Die für eine solche Altersdatierung wichtigen radioaktiven Kernarten, deren Ursprung in einer Kernsynthese zu suchen ist, sowie ihre stabilen Tochterprodukte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Für die Altersdatierung der Materie wichtige  
radioaktive Kernarten

Instabiles Mutterelement	Stabiles Tochterelement	Zerfalls- prozeß	Halbwerts- zeit
U <sup>235</sup>	Pb <sup>207</sup>	7 $\alpha$	7,07 · 10 <sup>8</sup> a
K <sup>40</sup>	Ar <sup>40</sup> , Ca <sup>40</sup>	$\beta^-$ , K-Einfang	1,27 · 10 <sup>9</sup> a
U <sup>238</sup>	Pb <sup>206</sup>	8 $\alpha$	4,5 · 10 <sup>9</sup> a
Th <sup>232</sup>	Pb <sup>208</sup>	6 $\alpha$	1,389 · 10 <sup>10</sup> a
Rb <sup>87</sup>	Sr <sup>87</sup>	$\beta^-$	6,15 · 10 <sup>10</sup> a
Sm <sup>147</sup>	Nd <sup>143</sup>	$\alpha$	6,7 · 10 <sup>11</sup> a
Re <sup>187</sup>	Os <sup>187</sup>	$\beta^-$	4 · 10 <sup>12</sup> a

Datiert man mit diesen Methoden irdische Gesteine und Minerale, so erhält man nach dem bisherigen Stand maximale Alter von 3 bis 3,5 Milliarden Jahren. Solche hohe Alter findet man in Gesteinen der „Alten Schilde“ der Kontinental-schollen. Diese Alter besagen aber nur, daß diese Kontinentteile seit diesem Zeitraum keine Veränderung mitgemacht haben, die das betrachtete radioaktive Gleichgewicht gestört hätte, sagen aber nichts über das Alter der irdischen Materie oder der Erde selbst aus.

Datiert man aber Eisen- oder Steinmeteoriten, so erhält man übereinstimmend mit allen bekannten Methoden ein gemeinsames Maximalalter von 4,5 Milliarden Jahren. Die Interpretation dieses Alterswertes (auch als „Weltzeit“ bezeichnet), gestattet aber nur anzunehmen, daß zu diesem Zeitpunkt die Trennung der Metall- und Silikatphasen



der Meteoritenmaterie vor sich gegangen ist. Wenn man annimmt, daß dieser Zeitpunkt für die Bildung des Planetensystems Gültigkeit besitzt, so sollte das Alter der Erde etwa dieser Zeitmarke entsprechen.

Das Alter der chemischen Elemente selbst kann man aus dem Uredelgasgehalt der Meteorite ermitteln. Das Xenonisotop  $Xe^{129}$  ist das stabile Tochterprodukt des ausgestorbenen Jodisotops  $J^{129}$ , dessen ursprüngliche Häufigkeit sich theoretisch abschätzen läßt. Es läßt sich einen Zeitraum von 0,3 bis 0,5 Milliarden Jahren berechnen, der zwischen der Bildung des Jodisotops und der Bildung der Meteoriten vergangen sein muß. Man erhält daher als Minimalalter für die Entstehung der Elemente (= Nukleosynthese) 5 Milliarden Jahre.

Andere Altersdaten für die Nukleosynthese erhält man aus dem radioaktiven Zerfall von  $U^{238}$ ,  $U^{235}$  und  $Th^{232}$  mit etwa 6,0 Milliarden Jahren. Der Zerfall des Kaliumisotops  $K^{40}$  würde sogar ein maximales Alter für die Nukleosynthese von etwa 8,4 Milliarden ergeben.

Man kann daraus also schließen, daß die irdische und uns zugängliche kosmische Materie durch einen Vorgang seine Prägung erhalten hat, der vor rund 5 bis 8 Milliarden Jahren abgelaufen sein muß. Wie dieser Vorgang vor sich gegangen sein kann,

ergibt die Kombination unseres heutigen Wissens über Sternentwicklung und Kernchemie.

Unbeantwortet bleibt nach dem heutigen Wissensstand die Frage, ob im interplanetarischen Raum nicht auch Materie aus dem interstellaren Raum vorkommt, die von einer jüngeren oder älteren Kernsynthese herrührt und daher auch eine andere Zusammensetzung zeigen muß. Die Suche nach einer solchen „fremden“ Materie ist bisher jedenfalls ergebnislos verlaufen.

### 3. Sternentwicklung und Elementsynthese.

Es besteht heute kein Zweifel, daß nur atomare Prozesse die gewaltigen Energien freisetzen können, die in den Fixsternen erzeugt werden. Die Kondensation interstellarer Materie und ihre Erwärmung auf einige tausend Grad Außentemperatur, also die Geburt eines Sternes, ist ein Vorgang, der ständig und relativ kurzzeitig im Universum vor sich geht; ein Stern von der Masse unserer Sonne benötigt dazu etwa 10 Millionen Jahre. Die Energie eines rot leuchtenden Sternes mit einer Maximaltemperatur von  $1-10 \cdot 10^6$  °K wird von einem einfachen Prozeß der Wasserstoffverbrennung (p,p-Reaktion) geliefert. Mit steigender Temperatur wird der langzeitige Vorgang der Wasserstoffverbrennung komplizierter, wobei als Endprodukt nach  $D_1^2$  und  $He_2^3$  im Anfangsstadium vornehmlich das stabile  $He_2^4$  ( $\alpha$ -Teilchen) gebildet wird.

Auch in der Sonne, die als gelber  $G_2$ -Stern klassifiziert wird, ist noch die Verbrennung von Wasserstoff zu Helium der maximale und wichtigste Kernprozeß, wobei sogar der komplizierte CN-Zyklus der Wasserstoffverbrennung noch nicht erreicht worden ist. In Sternen mit Sonnenmasse datiert das Stadium der Wasserstoffverbrennung einige Milliarden Jahre; in größeren Sternen wird die Energie verschwenderischer abgegeben, so daß der Verbrennungsprozeß kurzzeitiger abläuft — in einem Stern von 7 Sonnenmassen etwa bei zweitausendfacher Leuchtkraft 250 Millionen Jahre.

Erst wenn sich im Kern älterer Sterne genügend Helium anreichern kann und die Temperaturen  $10^8$ — $10^9$  °K bei einer Kerndichte von  $10^5$  g/cm<sup>3</sup> erreichen, setzt in den wasserstoffarmen, zum „weißen Zwerg“ entwickelten Sternen die Heliumverbrennung ein, die im ersten Stadium zum Aufbau von  $C \frac{2}{6}$ -Kernen aus drei  $\alpha$ -Teilchen (Helium-Kohlenstoffsynthese) führt. Kompliziertere  $\alpha$ -Prozesse führen zu stabilen Kernen mit  $A = 4n$  etwa bis  $Ti_{24}^{48}$ , Neutronenreaktionen zu ungeradzahligem Kernmassen. Mit steigender Temperatur, etwa ab mehr als  $3 \cdot 10^9$  °K setzt der sogenannte Gleichgewichtsprozeß ein, der bis zum Aufbau der Eisen-Gruppe mit dem maximal häufigen  $Fe_{28}^{56}$  führt. Die Sternentwicklung scheint vor allem von der Art des Wachstums des heliumreichen Fixsternkernes abzuhängen. Unter dem Einfluß einer erhöhten

Energieentwicklung im Kern des Fixsternes dehnt sich dieser stark aus und wird zum „Roten Riesen“. Der Stern gerät auch in gewisse Entwicklungsschwankungen, wobei wahrscheinlich Stadien be-

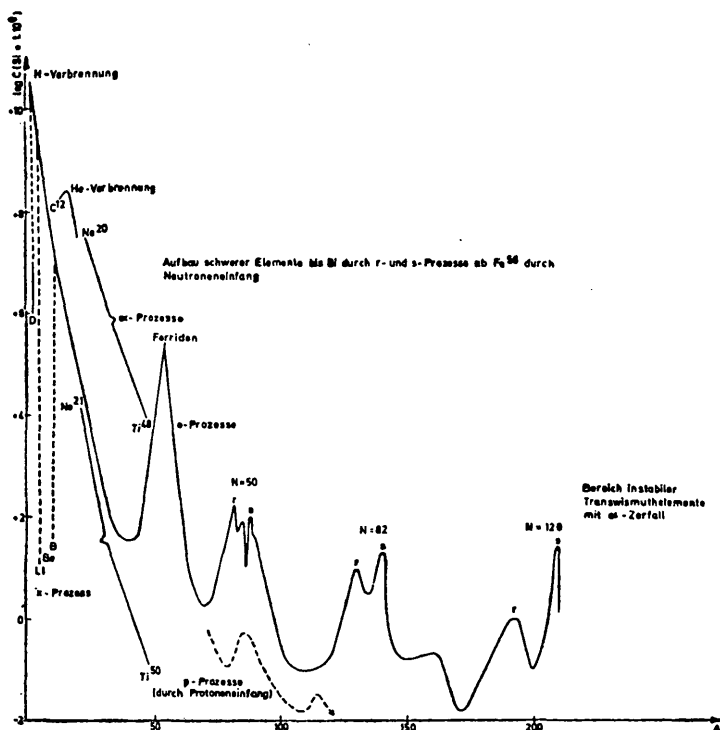


Abb. 2: Schematische kosmische Häufigkeitsverteilung der chemischen Elemente im Zusammenhang mit nukleogenetischen Prozessen nach BURBRIDGE/BURBRIDGE/FOWLER/HOYLE (1957).

stimmter Typen periodisch veränderlicher Sterne ( $\alpha$ -Cephei, RR-Lyrae) durchlaufen werden.

Wenn der Stern im Innern die Grenze von  $10^9$  °K überschritten hat, werden durch Einbau von  $\alpha$ -Teilchen in gewissen Kernen Neutronen frei, die in einem langsamen Prozeß (s-Prozeß) imstande sind, schrittweise mittelschwere und sogar schwere Kerne bis  $A = 209$  (Wismuth) zu erzeugen.

Die langsamen Neutronenprozesse bauen dabei jeweils die zweiten Häufigkeitsmaxima bei  $N = 50$ , 82 und 126 auf (Siehe Abb. 2). Der Stern strebt einem Zustand zu, in dem sich möglichst viele Wasserstoffkerne mit Elektronen zu Neutronen umsetzen und diese sich gravitativ auf engstem Raum zu einem sehr dichten Neutronenkern im Sternzentrum vereinigen. Die Reaktionen beginnen kurzzeitig abzulaufen, wobei durch schnelle Neutronenreaktionen (r-Prozesse) in einem sehr kurzen Zeitraum ungeheure Kernenergiemengen frei werden, die der gesamten Bindungsenergie der Kernteilchen entsprechen und als Supernovaausbruch sichtbar werden, währenddessen der Stern die mehr als zehnmillionenfache Lichtintensität der Sonne erreicht. Dann kann ein solcher Fixstern auch am Tageshimmel sichtbar sein.

Bei diesen r-Prozessen werden nicht nur die ersten Maxima der Häufigkeitskurve bei  $N = 50$ , 82 und 126 (Siehe Abb. 2) aufgebaut, sondern auch überschwere Transwismuthkerne bis zu den Trans-

uranen. Man glaubt, daß sich sogar  $\text{Cf}^{254}$  bilden könnte, da die Halbwertszeit des Helligkeitsmaximums des Supernovatypos I von  $55 \pm 1$  Tagen mit der Halbwertszeit des Californiums übereinstimmt; der spektroskopische Beweis ist jedoch noch ausständig. Supernovaexplosionen sind seltene Ereignisse. Immerhin sind im letzten Jahrtausend drei Supernovaausbrüche im Bereich der Milchstraße beobachtet worden.

Wenn im Endstadium der Sternentwicklung noch genügend Wasserstoffkerne vorhanden sind, können auch Protonenreaktionen (p-Prozesse) auftreten, die dann jedoch die Kernhäufigkeit verändern (Siehe Abb. 2). Dies scheint bei einer Supernova vom Typ II der Fall zu sein.

Bei den Supernovaexplosionen wird die Hülle des Sternes explosionsartig in den Weltraum hinausgetrieben, bildet planetarische Nebel und wird zur „Sternenasche“, die über interstellare Materie wieder imstande ist, unter gegebenen Umständen neue Sterne aufzubauen. Die Entwicklung zu Neutronenprozessen und bis zum Supernovastadium können nur größere Sterne durchmachen. Kleinere Sterne entarten unter Kontraktionserscheinungen und ohne Explosion zu „Weißen-Zwerg“-Sternen.

#### 4. Das Alter der Materie.

Die Erkenntnis eines kontinuierlichen Aufbaues der chemischen Elemente im Zuge der Sternent-

wicklung wirft die Frage auf, ob es notwendig ist, die aus der sogenannten Dopplerverschiebung der Spektrallinien abgeleitete Radialgeschwindigkeit der Fluchtbewegung aller Spiralnebel mit der Hypothese einer gemeinsamen und gleichzeitigen Entstehung aller Materie des Universums abzustimmen.

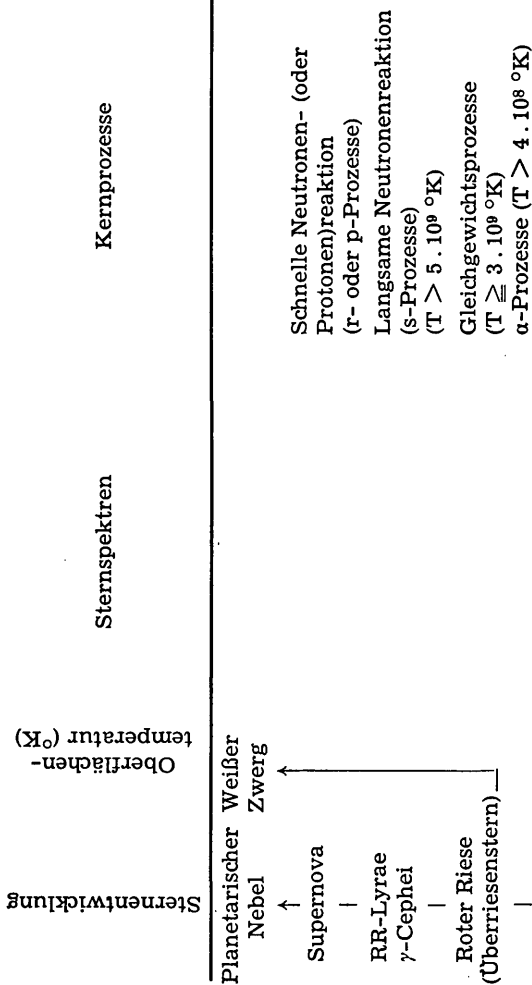
Es ist schwierig, die Fluchtgeschwindigkeit genau zu ermitteln und zu verstehen; nach dem heutigen Stand wären 12 Milliarden Jahre erforderlich, um den „Urknall“ der Elementbildung mit dem in einen Punkt zurückverlegten Ursprung der Bewegung zu identifizieren. Die ältesten bekannten Objekte im Universum, wie Sternhaufen, werden ebenso unsicher mit 13 bis 20 Milliarden Jahren beziffert.

Genau genommen besteht zur Zeit kein exakter Grund, es sei denn eher einer anthropomorpher Art, die Bildung der Materie aus dem „Nichts“ auf einen möglichst wenig weit zurückliegenden Zeitpunkt zu verlegen.

Es scheint vielmehr so, daß die kontinuierliche Elementsynthese im Weltall zu einer vielfältigen Häufigkeitsverteilung der Elemente in sehr unterschiedlichen kosmischen Objekten führt und daß sich der kosmische Kreislauf der Materie vom kalten Gas und Staub zum reaktionsförmigen Plasmazustand und einer nachfolgenden abermaligen

Tabelle 2.

Schema einer Sternentwicklung und Nukleosynthese





O (weiß)-Stern	50.000	He > H Metalllinien in den höchsten Ionisationsstufen, Absorptionsspektren	
B-Stern	28.000	He > H, erste Ionenlinien der Metalle	Heliumverbrennung (Helium-Kohlenstoffreaktion ( $T > 10^8$ °K)
A-Stern	12.000	H, erste Ionenlinien der Metalle	
F-Stern	7.700	H, Atomlinien der Metalle	Kompliziertere Wasserstoffverbrennung (CN-Zyklus)
G(gelb)-Stern	6.000	H, Atomlinien der Metalle	
K-Stern	5.000	Molekülspektren (CN, CH, OH)	
M(rot)-Stern (Riesensterne)	bis 3.700	Molekülspektren, Fe, Ni	Einfache Wasserstoffverbrennung (p, p-Reaktion) ( $T 1-10 \cdot 10^6$ °K)
Interstellare Materie			

Kondensation, wie nach Elementsyntheseprozessen, mehr als ein- oder zweimal wiederholt hat. Es scheint denn auch, daß mit zunehmendem Alter der Weltmaterie eine Zunahme an schweren Kernen zu beobachten ist, insofern diese eine genügende Stabilität aufweisen und nicht durch quantitativ ungenügend bekannte Vorgänge, z. B. Spallations-(=Kernzertrümmerungs)prozesse, einen kontinuierlichen Abbau erfahren.

### Tabelle 3.

Zeittabelle der kosmischen Materieentwicklung, die zum Aufbau der irdischen Materie geführt hat.

Zeit in $10^9$ a	Ereignis	Temperatur
vor 12	Vorhergehende Zyklen der kosmischen Materie (nach anderer Auffassung Bildung der materiellen Welt und Beginn der Expansion des Weltalls)	
etwa 12	Kondensation kalter Materie und Einleitung der Nukleosynthese in einer Sternentwicklung	$10^6$ — $10^{11}$ °K
$6 \pm 1$	Supernovaausbruch und Abstoßung einer Materiewolke	$10^{11}$ °K
5	Kondensation der Materiewolke um die Sonne und Bildung des Planetensystems mit der Erde durch Agglomeration ohne wesentliche Differentiationsprozesse	$\geq 0^\circ$ C

Zeit in 10 <sup>9</sup> a	Ereignis	Temperatur
4,5	Beginn der primären Differentiation der planetarischen Materie durch Erwärmung, Reduktion und Absaigerung des Eisens, Bildung des Eisenkernes, einer Silikatschmelze, die zur Ausbildung des oberen Erdmantels und der Erdkruste mit Protosial und Urozean führt.	Max. im Inneren 2000° C, an der Erdoberfläche höchstens 300° C.
3,5	Ältestes sicher datiertes Gestein und Mineral der Erdkruste	
über 3	Entstehung des Lebens	
2,8	Eintritt der Homogenisierung des oberen Erdmantels	
2,7	Beginn der Entwicklung der heutigen Atmosphäre durch Ausscheidung von Luftsauerstoff durch biogene Prozesse	
0,8	Umschlag zu einer oxydierenden Erdatmosphäre	
0,6	Explosive Entwicklung der chlorophyllhaltigen Pflanzenwelt und des Lebens im marinen Milieu	
0,4	Explosive Entwicklung des terrestrischen Lebens und der Tierwelt	
0,3	Ausbildung der Tiefseesedimente	
0,001	Entwicklungsbeginn der Anthroposphäre	
0,000001	Entwicklung der Technosphäre.	

## **5. Die primäre oder planetochemische Differentiation der Elemente.**

Man nimmt an, daß sich bei einer Supernovaexplosion ausgestoßene Materie als ein Ring aus Gas und Staub um die Sonne gelegt hat. Dabei bleibt es offen, ob die Sonne beim Durchgang durch den Gasnebel einer Supernova diesen abgefangen hat, ob ein Doppelsternsystem bestanden hat oder das kosmische Ereignis auf andere Weise zustande gekommen ist. Sicher ist jedenfalls, daß innerhalb des Materieringes eine thermische Differentiation eingetreten sein muß, so daß die gasförmigen Elemente unter dem Strahlungsdruck der Sonne in der Außenzone angereichert worden sind.

Allgemein anerkannt ist heute die Theorie, daß sich kalte kosmische Materie zu Protoplaneten und diese zu Planeten formiert haben. Die Kompaktion der Materie führte zur Erwärmung, die durch freiwerdende chemische Energie, radiogene Energie, die in diesem Frühstadium kurz nach der Nukleogenese in reichlicherem Maße zur Verfügung gestanden sein muß, und durch das Gravitationspotential selbst bewirkt worden war. Im Inneren solcher planetarer Körper müssen Temperaturen von rund  $2000^{\circ}\text{C}$  erreicht worden sein.

Wenn man annimmt — was nicht unbestritten ist —, daß der kondensierte Anteil einer Solar-  
materie etwa die Zusammensetzung eines kohlenstoffreichen chondritischen Meteoriten mit einem

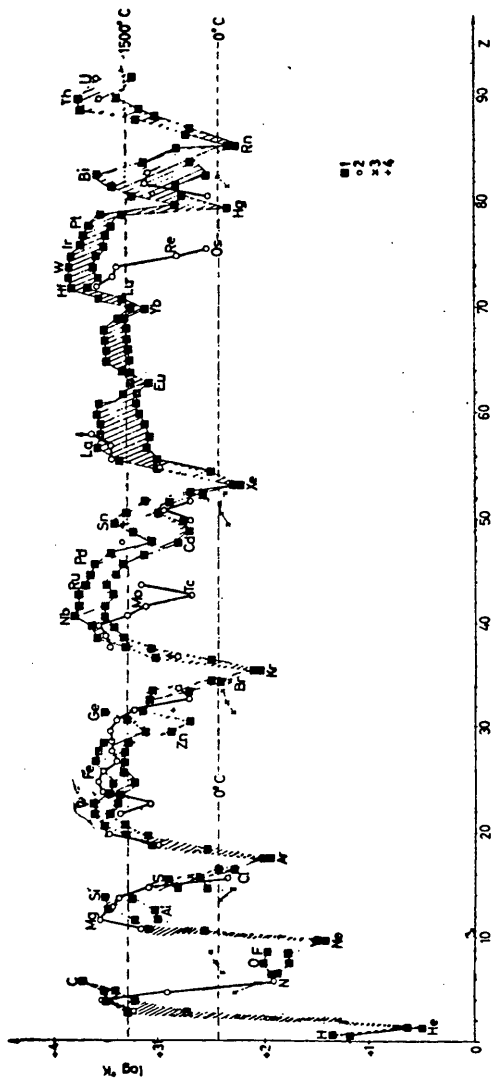
gewissen Gehalt an leichtflüchtigen Elementen besäße, so lassen sich alle anderen Typen meteoritischer Chondrite zwanglos durch den Vorgang einer Kohlenstoffreduktion erklären, die mit einem Hochofenprozeß durchaus vergleichbar erscheint. Es kommt zur Reduktion des Eisens, Nickels, und Kobalts, die zunächst in Tröpfchenform ausgeschieden und schließlich in einer eigenen Phase von der Silikatschmelze abgetrennt werden. Ein solcher Vorgang hat zweifellos zur Bildung des Erdkerns geführt, dessen vorwiegende Zusammensetzung aus Metallen der Eisengruppe nicht mehr zu leugnen ist. Die Aufschmelzungen chondritischer Silikatgesteine haben schließlich den Anlaß zur Ausscheidung der Achondrite gegeben, von denen der calciumreiche Typ die Verwandtschaft mit den basaltischen Gesteinen der Erde nicht verkennen läßt.

Gasförmige Stoffe, die eine Uratmosphäre hätten bilden können, sind nur den äußeren Riesenplaneten erhalten geblieben, da alle anderen Planetenkörper massenmäßig zu klein sind und der Strahlungsdruck der Sonne außerdem für die Abtrennung verantwortlich gemacht werden kann. Das Schicksal, das die chemischen Elemente bei der primären Differentiation erfahren haben, ist dabei durch die Bindung an die häufigeren reaktiven Elemente Sauerstoff, Schwefel und die Halogene Fluor und Chlor gekennzeichnet. Der primäre Gas-Staub-Ring um die Sonne mag dabei eine Tempe-



weiteren Temperaturzunahme in den agglomerierten Körpern muß dann eine weitere Abdestillation leichtflüchtiger Stoffe eingetreten sein. Die schwerflüchtigen Metalle und Metaloxyde blieben aber zurück. Es wurden alle jene Elemente flüchtig, die durch Kohlenstoff reduziert werden und deren Siedepunkte niedrig, bzw. deren Dampfdrücke im Schmelzzustand genügend groß sind, z. B. Alkali, Zn, Cd, Hg, Tl, Pb, As, Sb, Bi, Te, ferner einige Hydride, wie S, Se, Sulfide und Suboxyde, wie Ga, Ge, Sn, In und Halogenide.

Man vergleiche dazu Abb. 3, in der die Flüchtigkeit der Elemente im Periodischen System unter reduzierender Bedingung dargestellt ist. Dieselben Eigenschaften sind auch in der spektrochemischen Kohlenbogenanalyse von Bedeutung. Der Vergleich der kosmischen, meteoritischen und terrestrisch-krustalen Häufigkeit in Abb. 1 zeigt den Verlust der leichtflüchtigen Elemente auf. Abb. 4 bringt die Schmelz- und Siedepunkte der chemischen Elemente und einiger leichtflüchtiger Verbindungen, deren Maxima und Minima sich mehr oder weniger mit dem Kurverlauf der meteorischen und terrestrisch-krustalen Häufigkeit in Abb. 1 deckt. Die praktisch nichtflüchtigen Metalle der Ferriden- und der Platiniden-Gruppe zeigen dagegen eine Anreicherung in den Meteoriten und wahrscheinlich auch in der Gesamterde, deren Zusammensetzung ja nur hypothetisch erfaßt werden kann.



Zeichenerklärung:

- 1 Schmelz- und Siedepunkte von Elementen
- 2 Schmelzpunkte von Oxyden
- 3 Siedepunkte von Hydriden
- 4 Siedepunkte von Sulfiden.

Abb. 4: Schmelz- und Siedepunkte der chemischen Elemente und wichtiger flüchtiger Verbindungen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl (Z) in einem kohlenstoffreduzierenden System.



## **Die sekundäre oder geochemische Differentiation.**

Für die noch wirksamere sekundäre Differentiation der chemischen Elemente, die im terrestrisch-krustalen Bereich eingetreten ist, erscheint die Bildung vorwiegend saurer Erdkrustenanteile des kontinentalen Sials, der Sedimente, einer Hydrosphäre, einer Atomsphäre und einer aktiven Biosphäre charakteristisch.

### **a) Magmatogene Differentiation.**

Aus geologischen und geochemischen Gründen muß man wohl annehmen, daß sowohl der obere Erdmantel, als auch die Erdkruste seit der Entstehung der Erde eine Weiterentwicklung durchgemacht haben. So führen Studien der Isotopenverteilung an präkambrischen vulkanischen Gesteinen zu dem Ergebnis, daß sich erst vor 2,8 Milliarden Jahren der obere Erdmantel homogenisiert haben sollte. Neuere Untersuchungen lassen auch erkennen, daß die basaltischen Magmen mit fortschreitender Zeit eine zunehmende Differentiation zu alkalibetonen Typen zeigen, die als eine Anreicherung der Alkalielemente (Na, K) und ihrer Begleiter, wie Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Sc, Y, TR, The, U, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Al, P, Pb u. a. im oberen Erdmantel in Erscheinung tritt.

Die geochemische Entwicklung des granitoiden Grundgebirges selbst ist in ihrer Zeitabhängigkeit

noch zu wenig untersucht, um mögliche geringfügige Unterschiede im Chemismus erkennen zu lassen. Man nimmt an, daß die Substanz der sauren Erdkruste einerseits mindestens einmal den sedimentären Zyklus durchlaufen hat, andererseits ein ständiger Nachschub an granitoiden Gesteinen durch Kristallisationsdifferentiation aus basaltischen Magmen erfolgt, so nicht andere Prozesse, wie partielle Aufschmelzung (= Anatexis) von Quarzeklogiten für die Bildung der Granitoide verantwortlich gemacht werden können.

Man nimmt heute mit einer gewissen Berechtigung an, daß die Basalte anatektische Produkte des Erdmantels sind. In den Ozeanbecken, aber nicht ausschließlich, findet man alkaliarme tholeiitische Basalte, die chemisch manchen Achondriten sehr nahe kommen. Sie liefern einen möglichen Beweis für die chondritische Zusammensetzung der Mantelgesteine. Die Ultrabasite und auch Eklogite zeigen dagegen gewisse geochemische Beziehungen zu den Chondriten, z. B. im K/Rb-Verhältnis. Im Bereich der sialischen Kontinentalschollen treten meist alkalireichere Tholeite, Olivinbasalte und Alkalibasalte auf, von denen letztere als Differentiate der Manteltholeite oder als selbständige Stamm-Magmen mit oder ohne Stoffaufnahme aus dem kontinentalen Sial anzusehen sind.

Die ultrabasischen, vorwiegend olivinreichen Ge-

steinstypen werden als Restgesteine der partiellen Aufschmelzung eines chondritischen Mantels aufgefaßt. Man nimmt gewöhnlich an, daß intermediäre Gesteine (Diorite und Andesite) und saure Endglieder durch Kristallisationsdifferentiation aus basischen Magmen entstehen, einer teilweisen oder vollständigen Wiederaufschmelzung (Anatexis, bzw. Palingenese) unterworfen sind und aber auch aus sedimentärem Material gebildet werden können.

Die Haupttypen der irdischen magmatischen Gesteine sind mit fallendem Kieselsäuregehalt:

- 1) Ultrabasite (Dunite, Pyroxenite)
- 2) Basite (Basalte und Gabbros)
- 3) Intermediarite (Andesite, Diorite)
- 4) Felsite (Granite und Rhyolite).

Bei allen vier Gruppen gibt es alkaliärmere und -reichere Typen, von denen bei den Intermediariten die alkalireichen Syenite und Nephelinsyenite besondere Aufmerksamkeit verdienen.

Von größerer geochemischer Bedeutung sind die Verteilungsgesetzmäßigkeiten der chemischen Elemente in bezug auf diese Gesteinstypen. Man hat dabei folgende Elementgruppen zu unterscheiden:

- 1) Elemente, die in ultrabasischen,
- 2) in basischen
- 3) in felsitischen,
- 4) in intermediären Gesteinstypen in maximalen Konzentrationen aufscheinen,

- 5) Elemente, die mit Ausnahme der Ultrabasite von den basischen bis zu den sauren Gesteinen ein indifferentes Verhalten zeigen.

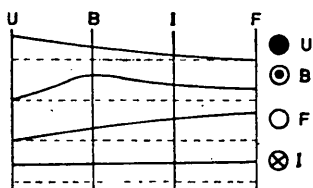
Abb. 5 illustriert dies an Hand des Periodischen Systems; bei einigen selteneren Elementen sind die Durchschnittswerte noch zu wenig bekannt, so daß eine Zuordnung zu einer der fünf Gruppen zur Zeit noch unsicher erscheint.

In den basischeren Gesteinstypen sind vor allem solche Elemente konzentriert, die nicht imstande sind, leichtschmelzende Verbindungen einzugehen. In saureren Gesteinstypen sind vorzugsweise jene zu finden, die in Restschmelze und Restlösungen aufgenommen werden. Vorzüglich alkalireiche Schmelzen führen zur Anreicherung oxyphiler Elemente, wie Be, Sr, Ba, Sc, TR, Y, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U und Pb oder P. Die seltenen Alkalimetalle Li, Rb oder Cs werden im Vergleich zu den Hauptalkalimetallen stark angereichert.

Die sekundäre geochemische Differentiation der chemischen Grundstoffe ist in erster Linie eine Frage des Zustandsverhaltens von Silikatschmelzen, wobei unter der Einwirkung der irdischen Gravitation in Abhängigkeit von der Dichte eine schichtige Anordnung der Hauptgesteinstypen im oberen Erdmantel und in der Erdkruste zustande kommt.

So spielt die gravitative Abtrennung frühzeitig auskristallisierter Mineralphasen aus Schmelzen eine

wichtige Rolle. Ebenso ist sowohl der Transport in der magmatischen Gasphase vornehmlich in Abhängigkeit von der Stabilität der gebildeten Mine-



	Ia																		VIIa	0				
1	○ H																		○ H	○ He				
2	○ Li	○ Be																	○ B	⊗ C	⊗ N	○ O	○ F	⊗ Ne
3	○ Na	● Mg																	⊙ Al	○ Si	⊙ P	⊗ S	○ Cl	○ Ar
4	○ K	⊙ Ca	⊙ Sc	⊙ Ti	⊙ V	● Cr	⊙ Mn	● Fe	● Co	● Ni	⊙ Cu	⊙ Zn	⊙ Ga	⊗ Ge	⊙ As	⊗ Se	⊙ Br	⊗ Kr						
5	○ Rb	⊙ Sr	○ Y	○ Zr	⊗ Nb	⊗ Mo	○ Tc	● Ru	● Rh	● Pd	⊙ Ag	⊙ Cd	⊗ In	○ Sn	⊙ Sb	⊗ Te	⊗ J	⊗ Xe						
6	○ Cs	○ Ba	○ La	○ Hf	○ Ta	⊗ W	⊗ Re	● Os	● Ir	● Pt	⊗ Au	⊗ Hg	○ Tl	○ Pb	⊗ Bi	○ Po	○ At	○ Rn						
7	○ Fr	○ Ra	○ Ac																					

Abb. 5: Zuordnung der chemischen Elemente zu den Haupttypen irischer Gesteine magmatischen Ursprungs.

U Maximalkonzentration in Ultrasbasiten

B Maximalkonzentration in Basiten

F Maximalkonzentration in Felsiten

I Elemente mit neutraler oder ungeklärter Zuordnung.

rale und der Löslichkeit der Stoffe im Wasserdampf als auch im heißen Wasser selbst von Bedeutung.

Die Mineralbildung ist im Erdmantel bei hohen Drücken und Temperaturen durch eine extremere gegenseitige kristallchemische Vertretbarkeit der Elemente gekennzeichnet. So kann die spinellartige Hochdruckphase des Olivins nicht nur Mg, Fe, Si und O aufnehmen, sondern auch Na, K, Ca, Al, Ti etc. Mit sinkendem Druck werden solche Hochtemperaturphasen instabil. Ein beschränkterer kristallchemischer Einbau der chemischen Elemente ist dann nur mehr bei ähnlicher Größe und passender Koordinationszahl in die Strukturen der Silikatminerale gegeben.

Beim Erreichen der Temperaturen der Erdoberfläche wird die Vertretbarkeit in Kristallgittern weiter herabgesetzt. Es kommt zur Instabilität der Mischkristallsysteme, die zur Neubildung von Mineralphasen durch Entmischung führen kann. Dabei wirken die Kristallgitter für die seltenen Elemente wie „Siebe“. Einerseits werden seltenere Elemente bevorzugt anstelle bestimmter Gitterbausteine aufgenommen, wenn deren Gitterplätze ihrem Raumbedarf entsprechen, andererseits können sie aber auch diskriminiert werden. So steigt die Möglichkeit der Vertretbarkeit (Diadochie) des Rubidiums anstelle des Kaliums bei gesteinsbildenden Silikaten, wie folgt an:

Amphibolite — Feldspäte — Glimmer.



Amphibolitminerale sind an Rubidium verarmt (K/Rb bis 5000), Glimmer meist angereichert (K/Rb meist  $<150$ ) — Vgl. Abb. 6.

Die magmatische Differentiation ist demnach durch ein kristallchemisches Siebssystem gekennzeichnet, das mit fallendem Druck und fallender Temperatur die zu großen und kleinen Bausteine aussieht und zur Anreicherung in den magmatischen Endprozessen bringt.

Die Umwandlung von Oberflächengesteinen (= Metamorphose) erscheint hingegen als ein rückläufiger Prozeß zum magmatischen Zustand, der in den Mischgesteinen (= Migmatiten) partiell erreicht wird. Die Produkte solcher Aufschmelzungen enthalten deshalb stofflich vornehmlich felsitische Elemente.

#### b) Sedimentäre Differentiation.

Die sedimentäre Differentiation verfügt trotz der experimentellen Beschränktheit der Natur im p-T-Bereich über noch größere Möglichkeiten. Sie wirkt als eine Gesteinsmühle mit gravitativer Aufbereitung und nachfolgender chemischer Lösung und Trennung. Es spielen folgende Bedingungen eine Rolle:

- 1) Die Verwitterungsbeständigkeit der magmatischen Minerale.
- 2) Die Löslichkeit der Grundstoffe im Wasser.



- 3) Die Beschränktheit der kristallchemischen Vertretbarkeit in neu gebildeten Mineralen.
- 4) Das Oxydationspotential des Luftsauerstoffes.
- 5) Die Sorption von Spurenstoffen an ausgefällten Mineralgelen.
- 6) Das Wirksamwerden der Entwicklung der Biosphäre einschließlich der heutigen Einflußnahme des Menschen auf die Verteilung der Stoffe.

Der sedimentäre Zyklus ist deshalb im Anschluß an die primäre magmatogene Stoffverteilung in der Neuverteilung der chemischen Elemente in den obersten Erdsphären wesentlich wirkungsvoller als der magmatische Zyklus. Manche Grundstoffe werden überhaupt erst im sedimentären Bereich intensiv konzentriert und sind imstande, weltwirtschaftlich bedeutende Lagerstätten zu bilden.

Die Verwitterungsbeständigkeit magmatogener Minerale führt unter der Voraussetzung einer Dichte, die höher ist als die der gesteinsbildenden Hauptminerale, zur Seifenbildung. Beispiele sind Gold-, Uran- und Thoriumminerale, die vor allem in riesigen metamorphosierten Seifen präkambri-schen Alters konzentriert worden sind.

Eine große Löslichkeit von Grundstoffen im Wasser führt zur Konzentration von Salzbildnern im Meerwasser und Salzseen, denen die Salzlagerstätten zu verdanken sind. Eine zu geringe Löslichkeit führt unter bestimmten Milieubedingungen zur

selektiven, oft komplex mit biogenen Prozessen verknüpften Ausfällung. Als Beispiele sind sedimentäre Eisen- und Manganzlagerstätten, Kupferschiefer, Verwitterungslagerstätten in ariden Schuttwannen etc. zu nennen. Die äußerst beschränkte kristallchemische Vertretbarkeit im sedimentären Milieu führt zur Trennung von Elementen, die im magmatogenen Zyklus nicht erreicht werden kann. So kann der Kalkspat unter sedimentären p-T-Bedingungen nur geringe Mengen an Strontium in seinem Gitter einbauen. Das Strontium vermag daher erst im sedimentären Bereich bedeutende Minerallagerstätten zu bilden.

Eine außerordentliche Bedeutung kommt dem Luftsauerstoff zu, der erst etwa seit 2,7 Milliarden Jahren in steigendem Maße durch biogene Prozesse in der Erdatmosphäre angereichert wird. Seine Oxydationsprozesse beeinflussen die sedimentären Verteilungsprozesse von Eisen, Mangan, Schwefel, Vanadium, Molybdän, Uran, Rhenium, Kobalt, Selen oder Cer. Im frühen Präkambrium ist noch eine Seifenbildung von Mineralen mit vierwertigem Uran möglich gewesen, während später die Oxydation zu löslichem Uranyl ( $\text{UO}_2^{+2}$ ) erfolgen konnte. Andererseits sind die ältesten sedimentären Eisenlagerstätten (Quarzbändererze) 3 Milliarden Jahre, die ältesten Manganzlagerstätten 1,7 Milliarden Jahre und die ältesten Anhydrit-, resp. Barytlagerstätten 1,8 Milliarden Jahre alt.

Sorptionsprozesse bewirken eine Entgiftung der Oberflächenwässer von seltenen Spurenstoffen, die oft toxische Wirkung auf das Leben besitzen. Sie sind auch imstande, extreme Elementverhältnisse einzustellen, wie etwa ein K/Rb-Verhältnis von 3000 im Meerwasser.

### **Häufigkeit und korrelative Verteilungsgesetzmäßigkeiten der chemischen Elemente in der Erdkruste.**

Die bekannten Häufigkeitswerte der chemischen Elemente in der Erdkruste sind nur als erste Annäherungswerte zu betrachten, da die Mengenverhältnisse der wichtigsten Gesteinstypen zueinander noch nicht hinreichend bekannt sind. Früher wurde die geochemische Häufigkeit der Elemente auf eine willkürlich angenommene Oberflächenzone von 16 km ( $\approx$  10 Meilen) bezogen, deren Zusammensetzung mit der Oberflächenhäufigkeit der magmatischen Gesteine in Beziehung gesetzt worden war. Selbst bei allergrößter Vereinfachung und Beschränkung auf die wichtigsten Gesteinstypen Granit und Basalt ist es bei vielen Elementen, deren Konzentrationen über zwei oder mehrere Zehnerpotenzen variieren, wie z. B. Cäsium, Chrom, Kupfer, Nickel, Rubidium, Strontium, Zirkon u. a. nicht möglich, einen präzisen Durchschnittswert anzugeben, da die Mengenangaben zwischen 2:1 bis 1:2 bei Granit zu Basalt schwanken. Das Ver-

hältnis 1 : 1 gilt als das wahrscheinlichste. Für die Kontinentalschollen ist 2 : 1 anzunehmen.

Die Durchschnittswerte in einzelnen Gesteinstypen sind für die häufigeren Elemente, etwa bis zu solchen mit der Größenordnung von 1—10 g/t (= ppm), schon recht gut bekannt. Da man aber früher geochemischen Untersuchungen auf seltenere Elemente aus Gründen der methodisch-analytischen Unzulänglichkeit meist nur auf ein Element beschränkt hatte, ist das geochemische System der Konzentrationsbeziehungen in seinen Feinheiten noch praktisch unbekannt.

Die stoffliche Verteilung ist unter der Voraussetzung des engen Spielraumes des natürlichen Milieus nicht nur für die Hauptelemente, sondern auch für die Neben- und Spurenelemente ursächlich festgelegt. In ihr spiegeln sich Ausgangskonzentrationen Druck- und Temperaturbedingungen, Wasserstoffionenkonzentrationen, Redoxpotentiale etc. wieder. Die Ordnung in der Natur ist perfekt.

Deshalb kann man nicht nur im klassischen Sinn allein die Berechnung und Darstellung von Gesteinsanalysen zu geologisch-petrogenetischen Aussagen verwenden, sondern auch binäre und multiple Korrelationen ausgewählter Elemente. Dabei bleibt zu berücksichtigen, daß die Absolutgenauigkeit der Analysenverfahren auch heute noch immer nicht ausreicht und vor allem die Streuung von

Analysenwerten mit fallender Konzentration eines Elementes bis zur Nachweisgrenze zunimmt.

Abb. 6 zeigt Konzentrationsfelder des geochemisch-kohärenten Elementpaares Kalium-Rubidium in der graphischen Darstellung eines binären Korrelationsdiagrammes als Beispiel, das gleichzeitig die stoffliche Verwandtschaft zwischen Steinmeteoriten und irdischen Magmatiten illustrieren soll.

Derartige zwei-, drei- oder auch n-dimensionale Korrelationssysteme geochemischer Analysendaten sind ein Hilfsmittel für die Lösung erdwissenschaftlicher Aufgabenstellung, wie z. B. für die stoffliche Klassifikation von Gesteinen und ihre Gliederung in Unterklassen, die Unterscheidung von Ortho- und Paragesteinen, die Stoffbilanz der Metamorphose und Migmatisation, die Stoffherkunft bei der Bildung von Lagerstätten etc.

Die praktische Bedeutung der Kenntnis der Verteilungsgesetzmäßigkeiten für die Erzprospektion und Rohstoffversorgung, für die Agrikultur- und Hydrochemie, für die Probleme der Luft- und Abwasserverunreinigungen ist evident. Nicht zuletzt wird eine rationelle Prüfung von Analysendaten dadurch möglich.

#### **Ausgewählte Literaturhinweise:**

L. H. Aller (1961): The Abundance of the Elements. Interscience, New York, London.

- B. Mason (1966): Principles of Geochemistry (Third Edition) J. Wiley, New York, London.**
- A. E. Ringwood: Chemical evolution of the terrestrial planets. Geochimica et Cosmochimica Acta 30 (1966), 41—104.**
- M. R. Ritten (1962): The Geological Aspects of the Origin of Life on Earth. Elsevier Publ. Co., Amsterdam—New York 1962.**
- K. H. Wedepohl (1967): Geochemie. Sammlung Göschen. Bd. 1224/1224 a/1224 b. W. de Gruyter u. Co., Berlin.**

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1967

Band/Volume: [107](#)

Autor(en)/Author(s): Schroll Erich

Artikel/Article: [Die Entstehung der chemischen Elemente und ihre geochemischen Verteilungsgesetzmäßigkeiten. 41-78](#)