

Die Elementverteilung in einigen Sulfiden in Abhängigkeit der Mikroparagenese

Autor(en): **Koeppel, V.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **46 (1966)**

Heft 1

PDF erstellt am: **31.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-36123>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Elementverteilung in einigen Sulfiden in Abhängigkeit der Mikroparagenese

Von *V. Koepfel* (Ottawa, Ont., Canada)

Mit 1 Textfigur und 1 Tabelle

Abstract

The contents and distribution of elements along grain boundary areas of selected sulfide pairs from a hydrothermal pyrite-arsenopyrite-sphalerite-gold-galena deposit were examined with an electron microprobe. New evidence for replacement and exsolution phenomena was found. In some cases the distribution of elements in the boundary areas does not reflect the age relationship of sulfides due to a two-way diffusion during the cooling off period of the ore body, or, as found in one example, because of changing metal concentrations in the hydrothermal solutions.

Einleitung

Die Anwendung der in den letzten 10 Jahren entwickelten Sulfid-geothermometer (vgl. R. G. ARNOLD, 1962; P. B. BARTON und G. KULLERUD, 1958; L. A. CLARK, 1960) zeigte in den vom Verfasser (1965) untersuchten Erzvorkommen, dass der totale FeS-Gehalt der Zinkblende in vielen Fällen Bildungstemperaturen entspricht, welche den Resultaten der übrigen Temperaturindikatoren (S/As-Verhältnis in Arsenkies, Stabilitätsbereich des Pyrit-Arsenkiespaars, Stabilitätsbereich von monoklinem Magnetkies und Stabilitätsbereich von Markasit) widersprechen.

Da die untersuchte Zinkblende oft Einschlüsse von Fe-Sulfiden (Pyrit, Arsenkies, Magnetkies, seltener auch Kupferkies) enthält, stellte sich die Frage nach der paragenetischen Stellung dieser Einschlüsse.

Deshalb wurde versucht, auf Grund der Gehalte an Fremdelementen und deren Verteilung in Sulfidpaaren, wie sie sich aus der Untersuchung mit der Mikroelektronensonde ergaben, neue Kriterien zur Ermittlung der Ausscheidungsfolge und zur Interpretation von Sulfidverwachsungen zu finden.

Im Vorkommen von Astano ergaben die mikroskopischen Untersuchungen folgende Ausscheidungsfolge des Ganginhaltes:

Tabelle 1. *Ausscheidungsfolge im Gang von Astano*

Markasit	—			
Pyrit	——I	—II		
Arsenkies	——I	—II		
Zinkblende		——		
Gold			—	
Ankerit				—
Quarz	—			—
Bleiglanz				—
Calcit				—

Mit der Mikroelektronensonde (im folgenden abgekürzt MES) wurden die Gehalte und Verteilung von Fremdelementen in folgenden Sulfiden und Sulfidpaaren untersucht, deren relative zeitliche Stellung zueinander auf Grund mikroskopischer Kriterien ermittelt wurde:

A. Jüngeres, xenomorphes Sulfid grenzt ohne Verdrängung an älteres, idiomorph ausgebildetes.

<i>jüngeres Sulfid</i>	<i>älteres Sulfid</i>
Pyrit	Arsenkies
Arsenkies	Pyrit
Zinkblende	Pyrit
Zinkblende	Arsenkies

B. Jüngeres Sulfid verdrängt älteres Sulfid.

<i>verdrängendes Sulfid</i>	<i>verdrängtes Sulfid</i>
Zinkblende	Pyrit
Zinkblende	Arsenkies
Bleiglanz	Zinkblende

C. Gleichzeitig gebildete Sulfide sind:

Pyrit II in Zinkblende,
Arsenkies II in Zinkblende.

D. Jüngeres Sulfid tritt als Entmischung in älterem Sulfid auf.

<i>Wirt</i>	<i>Entmischung</i>
Zinkblende	Magnetkies
Zinkblende	Kupferkies

Die Untersuchungen mit der MES zeigen nicht, wie die Elemente im untersuchten Mineral auftreten (submikroskopische Einschlüsse einer zweiten Phase oder Substitution eines Elementes durch ein anderes). Für die Fe-Bestimmung in der Zinkblende diente analysierte Zinkblende mit homogener Fe-Verteilung als Standard (vgl. V. KOEPEL, 1965). In den übrigen Fällen wurde die Elementkonzentration durch Vergleich der Nettointensitäten der Probe und eines Vergleichsminerals von hinreichend genau bekannter Zusammensetzung abgeschätzt. Im folgenden bedeutet 0%, dass bei den gegebenen Messbedingungen das betreffende Element nicht mehr nachweisbar war.

Die Untersuchungen wurden mit einer Mikroelektronensonde (MES) vom Typ ARL, Applied Research Laboratories Inc. am Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH, Zürich, ausgeführt. An dieser Stelle sei Herrn R. Gubser für seine Hilfe bei den Untersuchungen herzlich gedankt.

1. Die As-Verteilung im Pyrit I

Die As-Verteilung im Pyrit I wurde in folgenden Fällen untersucht:

- a) Pyrit älter als Arsenkies (idiomorpher Pyrit wird von Arsenkies umhüllt).
- b) Pyrit jünger als Arsenkies (idiomorpher Arsenkies wird von Pyrit umhüllt).
- c). Pyritidioblasten im hydrothermal veränderten Nebengestein, nicht an Arsenkies grenzend.
- d) Idiomorphe Pyrite im Gangquarz, nicht an Arsenkies grenzend.

In den Fällen a und b ist die As-Verteilung im Pyrit dieselbe. Im Innern der Pyritkristalle beträgt der As-Gehalt ca. 0,5%. Sowohl gegen älteren wie auch gegen jüngeren Arsenkies zu steigt der As-Gehalt in einer Entfernung von 0,1—0,3 mm von der Korngrenze auf ca. 2% und bleibt konstant bis zur Pyrit-Arsenkies-Korngrenze. Der Schwefel-Gehalt des Pyrites zeigt eine entsprechende Abnahme gegen die Pyrit-Arsenkies-Korngrenze zu.

Die S- und As-Gehalte des Arsenkieses zeigen keine systematischen Veränderungen gegen die Pyrit-Arsenkies-Korngrenze zu.

In den Fällen c und d ist die As-Verteilung im Pyrit ähnlich wie in a und b. Die untersuchten Pyritkristalle weisen eine oder zwei As-reiche äussere Zonen auf, in denen der As-Gehalt ebenfalls ca. 2% erreicht. Gegen die Korngrenze Pyrit-Quarz und Pyrit-Nebengestein zu fällt der As-Gehalt meist nochmals auf 0,5% ab.

Die Gehalte und die Verteilung des As im Pyrit ist also unabhängig von der paragenetischen Stellung des Pyrites zum Arsenkies. In Anbetracht des Fehlens einer systematischen Abnahme des S/As-Verhältnisses

in Arsenkies gegen Pyrit zu scheitern scheint eine As-Diffusion in den Pyrit unwahrscheinlich. Die Beobachtung, dass die nicht an Arsenkies grenzende Pyrite ähnliche As-Verteilungen und As-Gehalte aufweisen wie solche, die an Arsenkies grenzen, deutet darauf hin, dass die S-As-Verteilung im Pyrit vor allem durch wechselnde S-As-Konzentrationen in den hydrothermalen Lösungen bedingt ist.

2. Zinkblende-Pyrit und Zinkblende-Arsenkies

Die Fe- und As-Verteilung in Zinkblende und die Zn-Verteilung in Pyrit und Arsenkies

Im Vorkommen von Astano (vgl. V. KOEPPEL, 1965) ist die Zinkblende jünger als Pyrit I und Arsenkies II. Sie grenzt an idiomorphen Pyrit und Arsenkies. Sie zementiert kataklastischen Pyrit und Arsenkies. Gelegentlich verdrängt sie diese beiden Sulfide.

Neben diesem älteren Pyrit und Arsenkies tritt aber untergeordnet eine jüngere Pyrit- und Arsenkiesgeneration (II) auf. Sie findet sich ausschliesslich in der Zinkblende in Form von kleinen (0,1 bis 0,2 mm), idiomorphen, selten skelettartig ausgebildeten Kristallen, welche keine Kataklasten zeigen. Treten sie in grösseren Mengen auf, so finden sie sich regelmässig in der Zinkblende verteilt; häufiger aber treten sie in untergeordneten Mengen unregelmässig verteilt auf oder sind in geraden bis gekrümmten Zügen in tektonisch unversehrter Blende angereichert. In ihrer näheren Umgebung fehlen Magnetkieseinschlüsse in der Blende. Diese jüngeren Pyrit-II- und Arsenkies-II-Einschlüsse fehlen in Zinkblendebereichen welche Pyrit I oder Arsenkies I verdrängen.

Nach erzmikroskopischen Kriterien handelt es sich um Pyrit und Arsenkies, der gleichzeitig mit der Blende gebildet wurde. Es lassen sich somit folgende Fälle auseinanderhalten:

a) Zinkblende und älterer, nicht verdrängter Pyrit und Arsenkies

Im Korngrenzenbereich (0,1—0,2 mm) der Zinkblende gegen älteren Pyrit und Arsenkies beträgt ihr FeS-Gehalt 9—10 mol-% (minimal 7,5, maximal 11 mol-%). In diesen Bereichen fehlen Magnetkiesentmischungen. Gelegentlich aber treten die gleichzeitig mit der Blende gebildeten Pyrit- und Arsenkieseinschlüsse auf. Gegen das Zentrum der Zinkblendemassen steigt der FeS-Gehalt auf 12 bis 16 mol-% an, und es treten Magnetkieseinschlüsse auf.

Der As-Gehalt der Blende fällt von der Korngrenze gegen Arsenkies im Bereich von 0,1 mm von 1 auf 0%. Eine ähnliche Abnahme des Zn-

Gehaltes beobachtet man im Pyrit und Arsenkies, wenn man sich von der Korngrenze Zinkblende-Pyrit, resp. der Zinkblende-Arsenkies gegen das Innere von Pyrit oder Arsenkies zu bewegt.

b) Zinkblende und älterer, verdrängter Pyrit und Arsenkies

Wo die Zinkblende Pyrit I und Arsenkies I verdrängt hat, führt sie weder Magnetkieseinschlüsse noch Einschlüsse von Pyrit II oder Arsenkies II.

Der FeS-Gehalt der Zinkblende ausserhalb des Verdrängungsbereiches beträgt meist etwa 6 mol-%, selten 8 mol-%. Innerhalb des Verdrängungsbereiches steigt der FeS-Gehalt auf mindestens 7,5 mol-%, maximal auf 11 mol-% an. Nur einmal wurde der umgekehrte Fall beobachtet, dass im Verdrängungsbereich der FeS-Gehalt niedriger war (8—8,5 mol-%) als ausserhalb des Verdrängungsbereiches (9—10 mol-%).

Der As-Gehalt der Zinkblende erreicht in den verdrängten Arsenkiesbereichen im allgemeinen etwas höhere Werte (ca. 2%) als in Bereichen gegen älteren, nicht verdrängten Arsenkies zu (ca. 1%). Der Zn-Gehalt im älteren Pyrit und Arsenkies steigt gegen die Verdrängungsbereiche von 0 auf maximal 2% an.

c) Zinkblende und gleichzeitig gebildeter Pyrit und Arsenkies

In Bereichen mit viel gleichzeitig gebildetem Pyrit (Grössenordnung von mm²) (Magnetkieseinschlüsse fehlen) beträgt der durchschnittliche FeS-Gehalt der Blende ca. 6,5 mol-% (maximal 8,5 mol-%). Der durch Auszählen bestimmte FeS-Anteil des gleichzeitig gebildeten Pyrites solcher Bereiche beträgt ca. 6,5 mol-%.

Treten die Pyrit-Arsenkieseinschlüsse nur vereinzelt in der Blende auf oder sind in Zügen in der Blende angereichert, so beträgt der FeS-Gehalt der Blende meist 11—13 mol-%. In Bereichen von 20—50 μ um diese Einschlüsse herum nimmt der FeS-Gehalt um 0,5—2 mol-% ab und beträgt somit etwa 9—11 mol-%, d. h. etwa gleich viel wie um älteren, nicht verdrängten Pyrit und Arsenkies.

Der As-Gehalt der Blende um gleichzeitig gebildeten Arsenkies steigt allseitig in Bereichen von 0,1 bis 0,2 mm von 0 auf 1—2% und zeigt somit denselben Anstieg wie gegen älteren Arsenkies. Der Zn-Gehalt dieser Pyrit-(II)-Arsenkies-(II)-Generation ist derselbe (1—2%) wie in Korngrenzenbereichen von älterem Pyrit (I) und Arsenkies (I) gegen Zinkblende.

Die Fe- und As-Verteilung in der Blende und die Zn-Verteilung im Pyrit und Arsenkies zeigen folgendes:

1. In Zinkblendebereichen mit zahlreichen, regelmässig verteilten Pyrit-(II)-Einschlüssen ist der FeS-Gehalt durchwegs niedriger als in Bereichen, wo derartige Einschlüsse nur vereinzelt auftreten. Dies kann durch einen erhöhten S-Druck während der Zinkblendeausscheidung erklärt werden, der auf Kosten des FeS-Gehaltes der Blende zur Pyritbildung führte.
2. Zinkblende verdrängt Fe-Sulfide in Bereichen, wo während der Zinkblendebildung relativ wenig Fe vorhanden war. Der FeS-Gehalt von 8—10 mol-% in den Verdrängungsbereichen, in den Korngrenzenbereichen gegen älteren, nicht verdrängten Pyrit und Arsenkies und in Bereichen mit gleichzeitig gebildetem Pyrit und Arsenkies ergibt nach P. B. BARTON und G. KULLERUD (1958) Bildungstemperaturen von ca. 300° C in Übereinstimmung mit den übrigen Temperaturindikatoren (S/As-Verhältnis im Arsenkies, Stabilitätsbereich von Markasit und Stabilitätsbereich des Pyrit-Arsenkiespaares).
3. Bei der Verdrängung von Arsenkies und Pyrit durch Zinkblende hat eine Zn-Diffusion in diese beiden Sulfide stattgefunden.

Im Vorkommen von Miglieglia (vgl. V. KOEPEL, 1965) konnte hingegen keine Abhängigkeit des FeS-Gehaltes der Blende von der Mikroparagenese beobachtet werden. In scheinbar von Blende verdrängten Arsenkiesbereichen ergibt der FeS-Gehalt der Blende bedeutend höhere Bildungstemperaturen als die übrigen Temperaturindikatoren (Stabilitätsbereich des Pyrit-Arsenkiespaares, S/As-Verhältnis des Arsenkieses). Es konnte auch kein Anstieg des FeS-Gehaltes in verdrängten Arsenkiesbereichen beobachtet werden. Möglicherweise liegt hier keine Verdrängung des Arsenkieses durch Zinkblende vor, sondern eine Ausscheidung von Zinkblende in bereits korrodiertem Arsenkies.

3. Zinkblende-Magnetkies

Magnetkieseinschlüsse sind in der Blende verbreitet. Folgende erzmikroskopische Beobachtungen sprechen für die Entmischungsnatur dieser Einschlüsse:

1. Selbständiger Magnetkies fehlt in der Paragenese von Astano.
2. In der grobkörnigen Blende treten sie orientiert nach drei kristallographischen Richtungen auf.
3. Die Einschlüsse finden sich vor allem im Innern von Zinkblendeaggregaten.
4. In Bereichen mit viel gleichzeitig gebildetem Pyrit II und Arsenkies II fehlen sie. Ferner fehlen sie in der Umgebung von vereinzelt auftretendem Pyrit II und Arsenkies II.

Die Fe-Verteilung in der Blende um die Magnetkieseinschlüsse

Der mikroskopisch nicht entmischte FeS-Gehalt der Blende mit geregelten Magnetkieseinschlüssen¹⁾ beträgt im Mittel 12,5 mol-%. Die Extremwerte in Bereichen zwischen Magnetkies-Interpositionsreihen betragen 11 resp. 13 mol-%.

In Fe-Profilen senkrecht zu den Magnetkieseinschlussreihen bemerkt

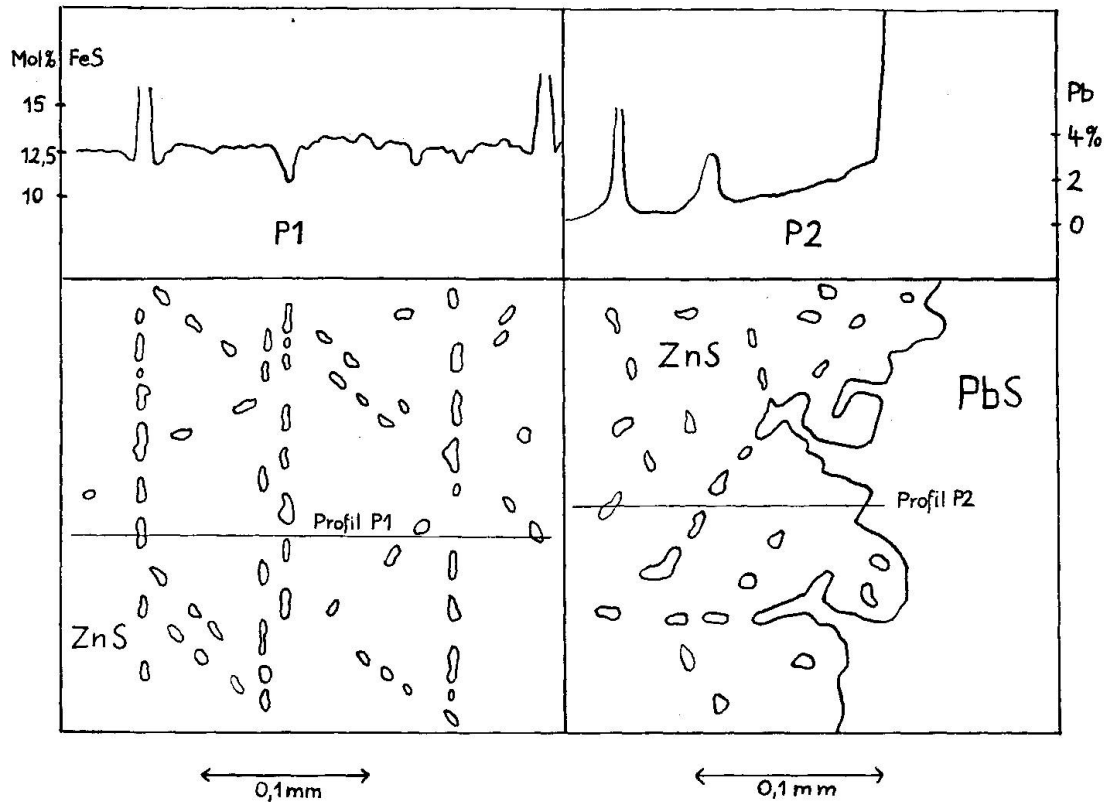


Fig. 1 a.

Fig. 1 b.

Fig. 1 a. Zinkblende mit geregelten Magnetkiesentmischungen. P 1 zeigt die Fe-Verteilung aufgenommen mit der Mikroelektronensonde, längs Profil P 1. Bereiche zwischen Magnetkieseinschlüssen derselben Reihe weisen den niedrigsten FeS-Gehalt auf.

Fig. 1 b. Zinkblende links (mit Bleiglanzeinschlüssen) wird von Bleiglanz verdrängt. Die Verdrängung erfolgt bevorzugt längs Spaltebenen, Korn- und Zwillingsgrenzen. P 2 zeigt die Bleiverteilung längs Profil P 2. Bereiche zwischen Bleiglanzeinschlüssen derselben Reihe weisen den höchsten Pb-Gehalt auf.

¹⁾ Die Fe-Verteilung um die Magnetkieseinschlüsse herum wurde in Bereichen mit geregelter Verteilung untersucht, da in solchen Bereichen eine grössere Anzahl dieser Einschlüsse in derselben Orientierung zur Blende auftreten. In feinkörniger Blende finden sie sich an Korn- und Zwillingsgrenzen, und das Erfassen der charakteristischen Fe-Verteilung in ungeätzter Blende wird dadurch erschwert.

man eine Abnahme des FeS-Gehaltes von ca. 0,5 mol-% in Bereichen 5—10 μ vor den Magnetkieseinschlussreihen. Zwischen den Einschlüssen derselben Reihe nimmt der FeS-Gehalt 0,5 bis 2 mol-% ab (Fig. 1 a).

Diese Fe-Verteilung um die Magnetkieseinschlüsse herum deutet auf eine Fe-Diffusion gegen diese Einschlüsse zu und liefert somit ein weiteres Kriterium für die Entmischungsnatur dieser Einschlüsse. Da die Ätzung keine nennenswerte Verzwillingung der grobkörnigen Blende aufdeckte, ist anzunehmen, dass die Magnetkiesentmischungen nach der Spaltbarkeit der Blende orientiert sind (P. RAMDOHR, 1960). Vermutlich erleichterte das längs der Spaltbarkeit gestörte Zinkblendegitter die Fe-Diffusion.

4. Die Bleiverteilung in der Zinkblende in den Korngrenzbereichen Zinkblende-Bleiglanz

Alle erzmikroskopischen Beobachtungen deuten auf eine Verdrängung der Zinkblende durch Bleiglanz. Feinkörnige Blende wird auf breiter Front von grobkörnigerem Bleiglanz verdrängt, der vor allem längs Korngrenzen in die Blende eindringt. Innerhalb etwa 0,5 mm von der Korngrenze weist die Zinkblende zahlreiche Bleiglanzeinschlüsse auf, die analog den Magnetkieseinschlüssen an Korn- und Zwillingsgrenzen auftreten. Die Magnetkiesentmischungen werden von Bleiglanz bevorzugt verdrängt. Die grobkörnige Blende wird vor allem längs der Spaltbarkeit verdrängt. Sie weist in diesem Fall orientierte Bleiglanz-Einschlussreihen auf analog den Magnetkiesentmischungen der grobkörnigen Blende.

In Zinkblendepartien frei von Bleiglanzeinschlüssen und in einiger Entfernung (0,3—0,5 mm) von Bleiglanzmassen konnte kein Pb nachgewiesen werden. Sieht man von den Bleiglanzeinschlüssen und deren näherer Umgebung in der Blende ab, so zeigt sich ein Anstieg des Pb-Gehaltes der Blende von 0 auf 1% gegen die Bleiglanzmasse zu.

Pb-Profile durch Bleiglanzeinschlüsse zeigen einen allseitigen Anstieg des Pb-Gehaltes der Blende gegen die Einschlüsse zu. Profile senkrecht zu orientierten Einschlussreihen zeigen einen beidseitigen Anstieg des Pb-Gehaltes gegen die Einschlussreihen zu. Den höchsten Pb-Gehalt der Blende (ca. 3%) weisen die Bereiche zwischen den Bleiglanzeinschlüssen derselben Reihe auf (Fig. 1 b).

Die Pb-Verteilung in der Blende um die Bleiglanzeinschlüsse herum verhält sich also gerade umgekehrt zur Fe-Verteilung um die Magnetkiesentmischungen der Blende. In Übereinstimmung mit den mikroskopischen Beobachtungen deutet dies auf eine Pb-Diffusion von aussen her in die Zinkblende längs Spaltebenen, Korn- und Zwillingsgrenzen.

5. Die Kupferverteilung in der Zinkblende um die Kupferkieseinschlüsse

In der Zinkblende von Astano sind Kupferkieseinschlüsse eher selten. Sie treten gelegentlich in Bereichen von $0,5 \text{ mm}^2$ in grösserer Zahl auf. Abgesehen von diesen Mikrobereichen ist der FeS-Anteil des Kupferkieses am gesamten FeS-Gehalt der Blende gering (Grössenordnung $0,1 \text{ mol-}\%$). Das Auftreten der Kupferkieseinschlüsse in der Blende ist ganz analog demjenigen der Magnetkiesentmischungen. Selbständige Kupfersulfide fehlen. Auf Grund der erzmikroskopischen Kriterien handelt es sich also um Kupferkiesentmischungen.

In Zinkblendebereichen ohne Kupferkieseinschlüsse konnte kein Cu nachgewiesen werden. In Bereichen mit Kupferkieseinschlüssen entspricht aber die Cu- und Fe-Verteilung um die Einschlüsse herum in jeder Beziehung der Pb-Verteilung um die Bleiglanzeinschlüsse. In diesem Fall widersprechen sich also die erzmikroskopischen und mikrochemischen Kriterien.

Die Untersuchungen der Elementverteilung in Korngrenzenbereichen mit der MES ergaben also in einigen Fällen wertvolle Hinweise für die relative zeitliche Stellung der Sulfide in der Paragenese und lieferte neue Kriterien für die Interpretation von Sulfidverwachsungen. Derartige Untersuchungen geben auch Einblick in die Bildungsbedingungen von hydrothermalen Erzlagerstätten, wie z. B. Änderungen in Metallkonzentrationen und S-Druck während der Sulfidausscheidung oder Erreichen des Gleichgewichtszustandes bei den herrschenden p-T- und Konzentrationsverhältnissen in Mikrobereichen. Die Beobachtung, dass Verdrängungsvorgänge von Diffusionen begleitet werden, eröffnet die Möglichkeit der Entwicklung von neuen Sulfidgeothermometern.

Literatur

- ARNOLD, R. G. (1962): Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite. *Economic Geol.* 57, p. 72—90.
- BARTON, P. B., KULLERUD, G. (1958): The Fe-Zn-S system. *Carnegie Inst. Washington, Yearbook* 57, p. 227—229.
- CLARK, L. A. (1960): The Fe-As-S system: phase relations and applications. *Economic Geol.* 55, p. 1345—1381, 1631—1652.
- KOEPPEL, V. (1965): Die Vererzungen im insubrischen Kristallin des Malcantone (Tessin). *Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Ser., Lfg.* 40.
- RAMDOHR, P. (1960): Die Erzmineraline und ihre Verwachsungen. 3. Aufl., Berlin.

Manuskript eingegangen am 17. Oktober 1965.