

文章编号: 1000-4734(2015)01-0051-05

闪锌矿的 Cd 含量与颜色关系

刘铁庚, 叶霖, 沈能平, 周家喜

(中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 过去人们普遍认为黑色闪锌矿贫镉, 浅色闪锌矿富镉。笔者统计了国内外 74 个矿床, 385 个 Cd 含量数据。其中 33 个矿床有不同颜色闪锌矿的 Cd 含量数据 37 组。闪锌矿从黑色到浅色, Cd 含量依次降低的有 15 矿床, 17 组数据, 占统计矿床的 44.1%, 数据组的 48.6%; Cd 含量逐渐增加有 14 个矿床, 14 组数据, 分别占统计矿床的 45.5%, 数据组的 38.9%; Cd 含量先降后升, 黑色闪锌矿含量最高的有 2 个矿床, 2 组数据, 分别占统计矿床的 6.1%, 数据组的 5.7%; Cd 含量先减后增, 浅色闪锌矿含量最高和先升后降, 褐色闪锌矿含量最高的各有一个矿床, 一组数据, 分别各占统计矿床的 3.0%, 占数据组的 2.9%。由此看来, 黑色闪锌矿与浅色闪锌矿的 Cd 含量无明显差异, 说明闪锌矿的 Cd 含量与其颜色无明显关系。

关键词: 闪锌矿; Cd 含量; 颜色; 相互关系

中图分类号: P689

文献标识码: A

作者简介: 刘铁庚, 男, 1941 年生, 研究员, 矿床地球化学专业. E-mail: 13985574706@163.com

Cd content in sphalerite with different color

LIU Tie-geng, YE Len, SHEN Neng-pieng, ZHOU Jia-xi

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: It is widely believed that black sphalerite has low content of cadmium, while light sphalerite has high content of cadmium. In this study, 40 and 385 groups of Cd content data for sphalerite with different colors from 34 domestic and 74 foreign deposits, respectively were studied. Results show that Cd content was not significantly different between black sphalerite and light colored sphalerite or Cd content in the black sphalerite was slightly higher light colour sphalerite.

Keywords: sphalerite; Cd content; color; significant relationship

闪锌矿是自然界最常见的金属矿物, 无论是沉积矿床或是热液矿床, 岩浆矿床均有大量产出。主要产于中低温热液矿床、沉积矿床, 特别是热水沉积矿床。闪锌矿是锌的最重要的矿源, 同时, 又是目前提炼镉的唯一对象, 也是锗和铟的重要载体。因而, 人们对闪锌矿高度重视, 进行了多方面的深入研究。

镉在闪锌矿中有 3 种存在形式。①以类质同象存在于闪锌矿中, 是镉在闪锌矿中最主要存在形式; ②以硫镉矿包体的形式存在闪锌矿中, 少见; ③以吸附形式存在于闪锌矿的表面或微裂隙中。有斑点

状的 Cd 电子衍射点, 为镉的独立矿物包体; 点状的 Cd 电子衍射点, 表明 Cd 是以类质同象形式存在。沿闪锌矿中裂隙或表面分散分布的电子衍射点, 说明 Cd 以吸附形式存在。

闪锌矿的 Cd 含量有很大的变化范围, $w(\text{Cd})$ 从 $13 \times 10^{-6} \sim 30600 \times 10^{-6}$, 一般变化于 $500 \times 10^{-6} \sim 8500 \times 10^{-6}$, 平均含量是 5652×10^{-6} ($N=1396$)^[1], 中间值是 4000×10^{-6} (图 1)。

过去普遍认为黑色闪锌矿含 Cd 低, 浅色闪锌矿含 Cd 高。为此我们收集到国内外有关闪锌矿 Cd 含量的数据 1396 个, 涉及 200 多个矿床。其中注明

收稿日期: 2014-05-29

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 41173063); 地质矿产调查评价专项 (编号: 1212011120354); 矿床地球化学国家重点实验室“十二五”项目群 (编号: SKLODG-ZY125-02)

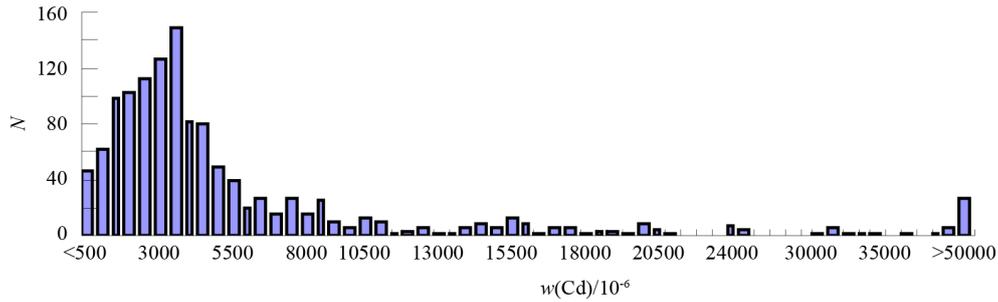


图1 闪锌矿的Cd含量分布

Fig. 1. Cd content data for sphalerite.

闪锌矿颜色的数据 385 个 (少部分为平均值), 涉及 74 个矿床。在这 385 组数据中。其中黑色 (包括黑色、黑褐色、黑棕色、褐黑色、棕黑色和深色等) 闪锌矿有 125 个数据。 $w(\text{Cd})$ 最低只有 13×10^{-6} ^[2], 最高达 30600×10^{-6} ^[3], 一般为 $1000 \times 10^{-6} \sim 15200 \times 10^{-6}$, 平均为 8234.74×10^{-6} ($N=125$), 若去掉司荣军^[4]的 9 个特高值, 平均 5329.47×10^{-6} ($N=116$); 浅色 (包括浅黄色、淡棕色、浅褐色、淡黄绿色和无色等) 闪锌矿有 150 个数据, $w(\text{Cd})$ 变化于 $13 \times 10^{-6} \sim 19760 \times 10^{-6}$, 通常为 $1000 \times 10^{-6} \sim 9000 \times 10^{-6}$, 平均是 6547.24×10^{-6} ($N=150$); 褐色 (包括褐色、棕色、黄褐色、棕褐色、绿色、黄绿色和红棕色等) 闪锌矿有 110 个数据, $w(\text{Cd})$ 变化于 $63 \times 10^{-6} \sim 19676 \times 10^{-6}$, 一般为 $1000 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$, 平均是 6527×10^{-6} ($N=110$)。由些看来, 黑色闪锌矿、褐色闪锌矿和浅色闪锌矿的 Cd 含量区间基本重叠, 平均含量也相似。说明闪锌矿的 Cd 含量与其颜色无明显关系。

下面再从每个矿床 (包括地区和矿床类型) 看闪锌矿的 Cd 含量与其颜色关系如何? 在讨论每个矿床闪锌矿 Cd 含量与颜色关系时, 首先根据原作者标明的闪锌矿颜色及其变化区间, 将闪锌矿的颜色分为 2 种或 3 种。2 种颜色是黑色和浅色或深色和浅色; 3 种颜色是黑色 (包括黑色、黑褐色、深棕色、暗褐色等), 褐色 (包含褐色、棕色、黄色、红色和绿色等), 浅褐色 (包括浅黄色、淡绿色、浅棕色、浅绿色和无色)。

在收集的 74 个矿床、385 个数据中, 有不同颜色闪锌矿 Cd 含量的矿床 (包括地区、矿床类型, 下同) 34 个, 39 组数据。在这 34 个矿床和 39 组数据中。有 3 组数据是电子探针和/或扫描电镜测试结果。众所周知电子探针或扫描电镜是无法鉴别闪锌矿颜色的, 所以, 删除这 3 组数据。还有 34 个矿床的 36 组数据。从这 34 个矿床、36 组数据看, 闪锌矿 Cd 含量与颜色的关系有以下 5 种情况:

(1) 闪锌矿的平均 Cd 含量从深色到浅色依次

减少的有 15 矿床, 17 组数据 (表 1), 分别占统计矿床的 44.1% 和数据组的 47.2%。这些矿床的闪锌矿 $w(\text{Cd})$ 变化于 $335 \times 10^{-6} \sim 19700 \times 10^{-6}$ 之间, 算术平均等于 6479.23×10^{-6} ($N=35$)。如湖南省姚林铅锌矿田闪锌矿的 Cd 含量, 2 个暗褐色样品的 $w(\text{Cd})$ 为 1700×10^{-6} 和 1800×10^{-6} , 平均为 1750×10^{-6} ; 3 个褐色样品的为 1600×10^{-6} , 1500×10^{-6} 和 1400×10^{-6} , 平均是 1500×10^{-6} ; 4 个浅褐色样品的为 1100×10^{-6} , 1300×10^{-6} , 1300×10^{-6} 和 1400×10^{-6} , 平均是 1280×10^{-6} ^[5], 暗褐色闪锌矿的平均 Cd 含量是褐色闪锌矿的 1.17 倍, 是浅褐色闪锌矿的 1.37 倍。再如广东省黑石岗硫铁矿床, 5 个黑褐色闪锌矿的 $w(\text{Cd})$ 变化于 $2200 \times 10^{-6} \sim 6860 \times 10^{-6}$, 平均为 4647×10^{-6} ; 6 个红褐色闪锌矿样品的 $w(\text{Cd})$ 区间是 $2850 \times 10^{-6} \sim 6260 \times 10^{-6}$, 平均为 4343×10^{-6} ^[6], 黑褐色闪锌矿的平均 Cd 含量是红褐色的 1.7 倍。

(2) 闪锌矿的 Cd 含量从深色到浅色逐渐增加的有 14 个矿床, 14 组数据 (表 2)。分别占统计矿床的 41.2%, 数据组的 38.9%, $w(\text{Cd})$ 变化于 $335 \times 10^{-6} \sim 30610 \times 10^{-6}$, 算术均值是 5484.46×10^{-6} ($N=41$)。如贵州省都匀牛角塘镉矿床闪锌矿的 Cd 含量, 8 个黑色闪锌矿样品的 $w(\text{Cd})$ 变化范围为 $8200 \times 10^{-6} \sim 15200 \times 10^{-6}$, 平均值是 11136×10^{-6} , 4 个褐黄色闪锌矿样品 $w(\text{Cd})$ 变化区间为 $11200 \times 10^{-6} \sim 156000 \times 10^{-6}$, 均值为 13725×10^{-6} , 10 个浅红色-浅黄色闪锌矿 $w(\text{Cd})$ 变化区间为 $10600 \times 10^{-6} \sim 19600 \times 10^{-6}$, 均值为 14709×10^{-6} ^[7], 黑色闪锌矿平均 $w(\text{Cd})$ 仅是褐色闪锌矿的 81%, 浅黄色-浅红色闪锌矿的 76%。又如黔西北天生桥铅矿矿床, 5 个黑色的闪锌矿样品的 $w(\text{Cd})$ 变化范围为 $623 \times 10^{-6} \sim 793 \times 10^{-6}$, 平均为 717×10^{-6} ; 2 个黄褐色闪锌矿样品的 $w(\text{Cd})$ 是 824×10^{-6} , 840×10^{-6} , 平均为 832×10^{-6} ; 3 个浅黄色闪锌矿样品的 $791 \times 10^{-6} \sim 938 \times 10^{-6}$, 平均等于 849×10^{-6} ^[8], 黑色闪锌矿的平均 Cd 含量仅占黄褐色闪锌矿的 86.2%, 浅黄色闪锌矿 84.5%。

表 1 闪锌矿从深色到浅色 Cd 含量依次减少
Table 1. Changes of Cd contents in sphalerite with its color

序号	矿床	颜色	数据	w(Cd)/10 ⁻⁶		资料来源
				范围	均值	
1	湖南 姚林铅锌矿区	暗褐色	2	1700~1800	1750	王育民等 ^[5]
		褐色	4	1300~1600	1500	
		浅褐色	4	1100~1400	1280	
2	湖南 姚林铅锌矿田	暗-深褐色	2	1700~1800	1750	邹正光 ^[11]
		褐色	3	1400~1600	1500	
		浅褐色	5	1100~1400	1220	
3	黔西北 地区铅锌矿	黄褐色	4	1130~1495	1272	王华云 ^[5]
		浅黄色	3	758~1268	1073	
4	湖南 铅锌矿	黑色	3		1750	王育民等 ^[5]
		褐色	3		1500	
		浅黄色	5		1280	
5	广东 凡口铅锌矿	深色	4		2000	中国矿床编委会 ^[12]
		浅色	11		1700	
6	广东黑 石岗硫铁矿	黑褐色	7	2200~6860	4547	周再鐳 ^[6]
		红褐色	7	2800~6260	4343	
7	辽宁 柴河铅锌矿	深黑	109		4780	涂光炽等 ^[13]
		浅色	17		4760	
8	辽宁 柴河铅锌矿	黑色			4780	中国矿床编委会 ^[12]
		黄褐			2800	
9	马耳他 Mineraliu	黑色	10		352.5	Matlock, et al. ^[14]
		浅色	16		341.	
10	云南 富乐铅锌矿	黑色	3		20568	司荣军 ^[9]
		棕色	1		10000	
11	云南 富乐铅锌矿	黑棕色	9	14690~23874	19550.89	司荣军等 ^[10]
		红-黄棕色	8	7658~14470	11714.23	
		黄绿, 肉红	3	3940~15100	11180	
12	云南 架崖山铅锌矿	淡黄、浅绿	3	2900~7800	5317	张丽彦等 ^[16]
		无色	2	2400~4340	3370	
		黑褐色	1		3500	
13	辽宁省 关门山铅锌矿	黑褐色	1		3500	芮宗瑶等 ^[17]
		黄褐色	8	500~4500	2688	
14	广西自治区 大厂锡矿	黑色	1	2962	4213	罗卫 ^[18]
		黄、红色	7		3054	
15	广东 宁镇中段	黑褐色	2	1206~2684	1945	丁存根等 ^[19]
		黄、红褐色	2	2340~670	1005	
16	马耳他 Mineraliu	黑色、暗色条带	2	349~354	351	Francesco ^[14]
		浅色条带	2	347	341	
17	贵州 独山夏令当	黑色	1		2500	王华云 ^[8]
浅色	1		2100			

(3) 闪锌矿的 Cd 含量从黑色到浅色先降后升, 黑色闪锌矿的 Cd 含量最高。如瑞士的 Binnatal 铅锌矿, 2 个黑褐色闪锌矿样品的 $w(\text{Cd})$ 是 2400×10^{-6} , 7000×10^{-6} , 平均为 4700×10^{-6} ; 5 个褐色闪锌矿样品的 $w(\text{Cd})$ 变化范围为 $1150 \times 10^{-6} \sim 4575 \times 10^{-6}$, 平均为 2845×10^{-6} ; 5 个浅黄-亮黄色闪锌矿样品的 $w(\text{Cd})$ 为 $1475 \times 10^{-6} \sim 5500 \times 10^{-6}$, 平均为 3265×10^{-6} ^[6], 黑色闪锌矿的平均 $w(\text{Cd})$ 是褐色闪锌矿的 1.65 倍, 浅黄-

亮黄色闪锌矿的 1.44 倍。褐色闪锌矿的平均 $w(\text{Cd})$ 仅是浅黄-亮黄色的 87%。再如湖南省热液-断层型矿床, 黑色闪锌矿的平均 $w(\text{Cd})$ 为 5670×10^{-6} , 黑褐色的为 2250×10^{-6} , 深棕色的为 3820×10^{-6} ^[5], 前者的 Cd 含量是中者的 2.52 倍, 后者的 1.48 倍。中者仅相当后者的 59%。属于该类矿有 2 个矿床, 2 组数据 (表 3)。占统计矿床的 5.9%, 数据组 5.6%。

(4) 闪锌矿的 Cd 由黑色到浅色先降后升, 浅

表 2 闪锌矿从深色到浅色 Cd 含量逐渐增加
Table 2. Changes of Cd contents in sphalerite with its color

序号	矿床	颜色	数据	w(Cd)/10 ⁻⁶		资料来源
				范围	均值	
1	大梁子铅锌矿	黑色	5	1927~3937	2041	王乾等 ^[20]
		棕色	12	3717~8492	4733	
		米黄色	3	7205~14113	9544	
2	四川 大梁子铅锌矿	黑色	5	2452~3936	3341	张裴培 ^[21]
		棕色	5	4075~8492	4946	
		米黄色	2	7296~14131	10714	
3	密西西比	深色	1		1100	中国矿床编委会 ^[12]
		浅色	1		2300	
4	广西 乐梅锰锌矿	黑色	1		63	范德康等 ^[22]
		浅色	1		95	
5	黔西北 天桥铅锌矿	黑色	5	623~793	717	王华云 ^[8]
		黄褐色	2	824~840	832	
		浅黄色	3	791~938	849	
6	四川省 底苏铅锌矿	褐色	4	1920~2140	2015	朱赖民等 ^[23]
		浅褐色	1		2080	
7	贵州省 牛角塘镉锌矿	暗黄褐色	5	10185~19676	14112	刘铁庚等 ^[24]
		黄褐色	5	5249~19679	14113	
		浅黄褐色	5	11188~16648	14865	
8	贵州省 牛角塘镉锌矿	黑色	8	8520~15200	11316	叶霖等 ^[7]
		褐黄色	5	11200~15600	13725	
		浅黄-淡红色	10	10600~19700	14709	
9	江西省虎 圩金多金属矿	黑色	2	5120~2660	3990	刘铁庚 ^[1]
		褐色	2	4330~5910	5120	
10	云南省 会泽铅锌矿	黑色			2827.68	王乾等 ^[25]
		棕色			4733.02	
		米黄色			9554.22	
11	黔西北 板桥铅锌矿	黄褐色	6	1395~2440	1898	王华云 ^[8] ,
		浅黄色	3	1741~-2906	2286	
12	黔西北 杉树林铅锌矿	黑色	3	814~920	871	王华云 ^[8]
		黄褐色	4	1050~1565	1219	
13	东坡铅锌矿	褐黑色	1		5400	中国矿床编委会 ^[12]
		褐色, 褐黄色	2	5700~6200	5950	
		浅黄色	1		6000	
14	五部	黑色	1		6300	中国矿床编委会 ^[12]
		棕黄, 黄绿色	2	6000~7500	6750	
		无色	1		14100	
15	湖南 断层层控型	棕色	5		2890	王育民等 ^[5]
		浅红桔色	5		5410	

表 3 闪锌矿的 Cd 含量由黑色到淡青色先减后升, 深色闪锌矿含量最高
Table 3. Cd contents in sphalerite with different colors

序号	矿床	颜色	数据	w(Cd)/10 ⁻⁶		资料来源
				范围	均值	
1	瑞士 Sinnatal	黑褐色	2	2400~7000	4700	Stefan Graeser ^[26]
		暗褐色	5	1150~4575	2845	
		浅黄-亮黄色	5	1475~4575	3265	
2	湖南省	黑色	5	4460~6880	5670	王育民 ^[5]
		黑棕色	5	2080~2430	2250	
		棕色	5	2570~5070	3820	

表 4 闪锌矿的 Cd 含量从黑色到浅色先降后升, 浅色闪锌矿含 Cd 最高

Table 4. Cd contents in sphalerite with different colors

矿床	颜色	数据	w(Cd)/10 ⁻⁶		资料来源
			范围	均值	
湖南 后江桥锰矿	黑, 黑褐色	6	2450~4070	3930	王育民 ^[5]
	褐, 棕色	3	2890~4390	3660	
	淡黄, 桔红色	4	2180~7900	4263	

色闪锌矿的 Cd 含量最高。如湖南后江桥锰矿床, 20 个黑-深褐色样品的 w(Cd)平均值为 3930×10⁻⁶, 15 个棕色闪锌矿均匀值为 3660×10⁻⁶, 20 个浅棕色的为 4263×10⁻⁶^[5], 前者的 w(Cd)是中者的 1.07 倍, 却是后者的 92%。中者的 w(Cd)只是后者的 86%。说明棕色闪锌矿的 Cd 含量最高。属于这类矿床只有 1 个(表 3), 占统计矿床的 2.9%, 占数据组的 2.8%。

(5) 闪锌矿的 Cd 含量从黑色到褐色再到浅色是先增后降, 褐色闪锌矿的 Cd 含量最高(表 4)。

如云南省天宝山铅锌矿, 深色者 w(Cd)为 1141×10⁻⁶, 中色为 1402×10⁻⁶, 浅色的为 944×10⁻⁶^[10], 中者的 w(Cd)是前者 1.23 倍, 是后者的 1.49 倍。属于此类矿床目前只发现一个, 一组数据, 分别占统计矿床的 2.9%和 2.8%。

由上述可知: 闪锌矿的 Cd 含量由黑色到浅色依次降低的矿床数和数据组数与逐渐升高的矿床数和数据组数非常接近, 依次降低的矿床数和数据组数略高于逐渐降低的矿床数和数据组数。说明闪锌矿的 Cd 含量与其颜色无明显的相关关系。

参 考 文 献:

- [1] 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 邵树勋, 等. 闪锌矿的 Fe、Cd 关系随其颜色的变化而变化[J]. 中国地质, 2010, 37(5): 1458-1468.
- [2] 段国莲. 德尔尼黄铁矿型铜钴矿床物质成分赋存状态及综合评估[J]. 化工地质, 1992, 14(1): 8-16.
- [3] 刘铁庚, 张乾, 叶霖, 邵树勋, 等. 自然界镉-锌硫化物完全类质同项系列发现和初步研究[J]. 中国地质, 2004, 31(1): 40-45.
- [4] 司荣军, 顾雪祥, 庞绪成, 付绍洪, 等. 云南富乐铅锌矿床闪锌矿中分散元素地球化学特征[J]. 矿物岩石, 2006, 16(1): 75-80.
- [5] 王育民, 朱家鳌, 余琼华. 湖南铅锌矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1988: 47-256.
- [6] 周在颢. 广东阳春黑石岗硫铁矿床溶洞矿中镉的地球化学及硫镉矿的成因意义[J]. 化工地质, 1989, (2): 54-68.
- [7] 叶霖, 刘铁庚. 贵州都匀牛角塘富镉锌矿中镉的赋存状态[J]. 矿物学报, 2001, 21(1): 115-118.
- [8] 王华云. 贵州铅锌矿地质[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1996.
- [9] Graeser S. Minor Elements in Sphalerite and Galena from Binnatal [J]. *Contr Mineral and Petrol*, 1969, 24: 156-163.
- [10] 付绍洪, 顾雪祥, 王乾, 李发源, 章明, 等. 四川省会理县天宝山铅锌矿床 Cd、Ga 地球化学研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(增刊): 162-164.
- [11] 邹正光. 姚林闪锌矿的矿物学特征[J]. 湖南地质, 1993, 12(2): 102-106.
- [12] 中国矿床编委会. 中国矿床(上) [M]. 北京: 地质出版社, 1989: 116-202.
- [13] 涂光焱, 等. 中国层控矿床地球化学(第一卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1984: 22-24.
- [14] Benedetto F D, Bernardini G P, Ostaglia P C, Plant D, Vaughan G D. Compositional zoning in sphalerite crystals [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90: 1384-1392.
- [15] 司荣军. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2005: 38-6335.
- [16] 张丽彦, 杨锡惠. 金顶氧化铅锌矿床中镉的赋存状态[J]. 地质与勘探, 1986, 22(6): 36-40.
- [17] 芮宗瑶, 李宁, 王龙生. 关门山铅锌矿床 盆地热卤水成矿及铅同位素[M]. 北京: 地质出版社, 1991.
- [18] 罗卫. 广西大厂锡多金属矿田分散元素矿床地球化学研究院[D]. 贵阳: 中国科学地球化学研究所(博士论文), 2009.
- [19] 丁存根, 张术根, 马春, 徐忠发, 等. 宁镇中段砂卡岩型矿床的闪锌矿及其地质压力计应用讨论[J]. 地质学报, 2009, 33(2): 124-129.
- [20] 王乾, 顾雪祥, 付绍洪, 李发源, 章明, 等. 四川大梁子铅锌矿床闪锌矿和镉富集规律及意义[J]. 岩石矿物地球化学通报, 2006, 25(3): 1-292.
- [21] 张裴培. 填地轴超大型铅锌矿床微量元素地球化学特征[J]. 南有色金属, 2009, 25(2): 4-7.
- [22] 范德廉, 张涛, 叶杰, 等. 国的黑色岩系及有关矿床[M]. 北京: 科学出版, 2004.
- [23] 朱赖民, 袁海华, 梁世伟. 阳底苏会东大梁子铅锌矿床内闪锌矿微量元素标型特征及研究意义[J]. 四川地质学报, 1995, 15(1): 49-55.
- [24] 刘铁庚, 叶霖, 等. 锌矿中的 Cd 主要类质同项置换 Fe 而不是 Zn[J]. 矿物学报, 2010, 30(2): 180-184.
- [25] 王乾, 顾雪祥, 付绍洪, 章明, 李发源. 云南会泽铅锌矿分散元素镉锗镓的富集规律[J]. 沉积与古特提斯地质, 2008, 28(4): 69-73.
- [26] Graeser S. Minor elements in sphalerite and galena from Binnatal—Relations to coloration problems, isotopic composition [J]. *Contrineral and Petril*, 1969, 24: 156-163