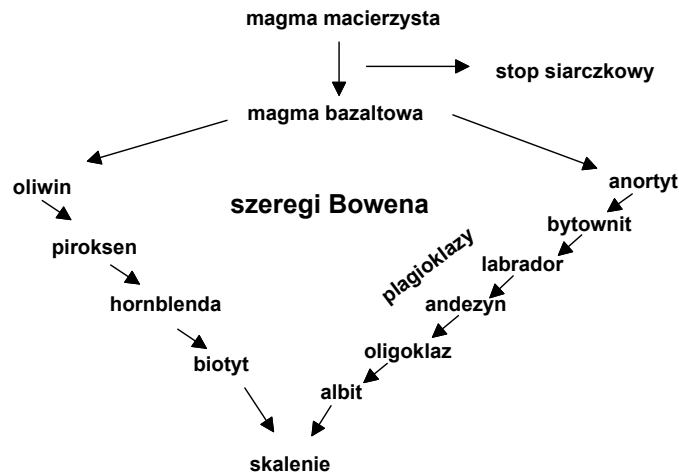


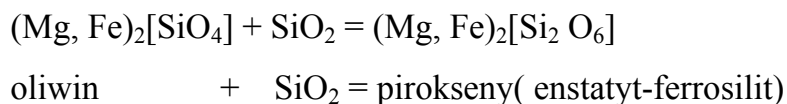
W naturalnych stopach magmowych krystalizacja składników mineralnych najczęściej przebiega według określonego następstwa. Minerale kolejno krystalizujące z magmy tworzą tzw. szeregi reakcyjne (Bowena) co za Beresiem (1992) pokazano na rys. 2.



Rys. 2a. Powstawanie skaleni w wyniku bardzo wolnej równowagowej krystalizacji magmy

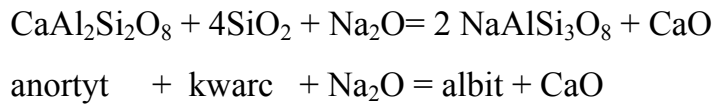
Proces jaki opisano na rys. 2a ma miejsce, gdy proces krystalizacji zachodzi bardzo wolno. Wtedy każdy następny minerał szeregu może powstać w miejsce poprzedniego wskutek jego reakcji ze stopem. W pierwszej fazie krystalizacji magmy tworzą się jednocześnie oliwin oraz anortyt, które są ubogie w SiO₂. Jeżeli minerały te nie zostaną usunięte ze stopu (np. wskutek grawitacji) to ich reakcje ze stopem spowodują utworzenie się piroksenu i odpowiednio bytownitu.

W przypadku przejścia oliwinu w piroksen proces ten ogólnie zapisać można za pomocą reakcji :



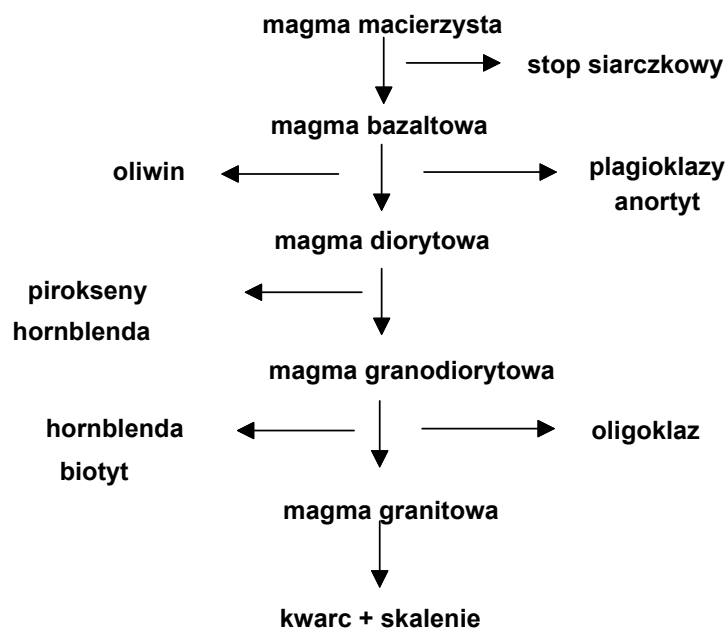
Oznacza to, że w przejściu oliwinu w piroksen towarzyszy pobieranie SiO₂ z magmy. Podobnie jest z drugim członem szeregu, gdyż przejściu anortytu w albit również towarzyszy pobieranie krzemionki z magmy. Jednocześnie zachodzi wzrost zawartości pierwiastków

alkalicznych kosztem wapnia. Całkowite przejście anortytu w albit, które tworzą szereg zwany plagioklazami lub skaleniami sodowo-wapniowymi, można zapisać reakcją:



Przy dalszej powolnej krystalizacji pirokseny mogą być zastąpione przez hornblendę, a bytownit przez labrador. Na koniec powolnej krystalizacji uzyskuje się skalenie.

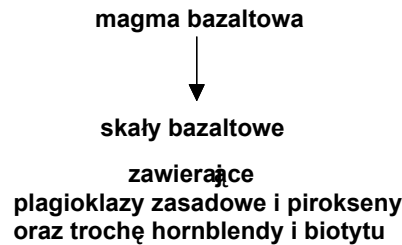
Proces krystalizacji może jednak zachodzić w sposób frakcjonowany, tzn. że powstające minerały usuwane są z miejsca krystalizacji (separacja od magmy) wtedy powstają kolejno te minerały, które podano na rys.2 w szeregach Bowena, a jednocześnie magma zmienia swój skład (rys. 2b). Oznacza to, że każda kolejna magma jest bogatsza w SiO₂.



Rys. 2b. Powstawanie różnego rodzaju magm

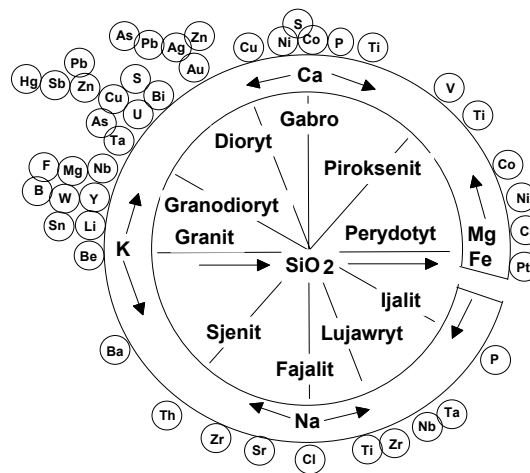
Zatem w wyniku reakcji ze stopem (prawy szereg Bowena reaguje z SiO₂ ze stopu) zwiększa się ilość SiO₂ w wytraconych minerałach a jednocześnie następuje wymiana wapnia na pierwiastki alkaliczne. Podobnie dzieje się z oliwinem, gdy zachodzi reakcja z SiO₂ z jednoczesną wymianą jonów magnezu i żelaza na jony alkaliczne.

Jeżeli magma bazaltowa ulegnie szybkiemu oziębieniu, otrzymamy wtedy skały bazaltowe zawierające głównie plagioklasy i pirokseny a w mniejszej ilości hornblendę i biotyt, czyli różne, wyjątkiem kwarcu, minerały z szeregu Bowena (rys. 2c).



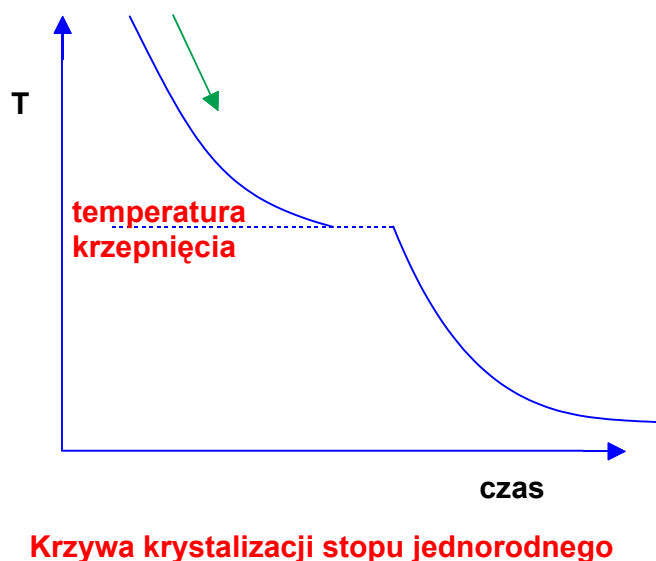
Rys. 2c. Szybka krystalizacja magmy bazaltowej

Powstające skały magmowe, w zależności od warunków powstawania, mają różny skład chemiczny. Związek pomiędzy różnymi pierwiastkami chemicznymi a typem skał magmowych pokazano za Serkiesem (1970) na rys. 3. Z rysunku tego wynika, że najbogatsze w pierwiastki chemiczne są skały granitowe i diorytowe.



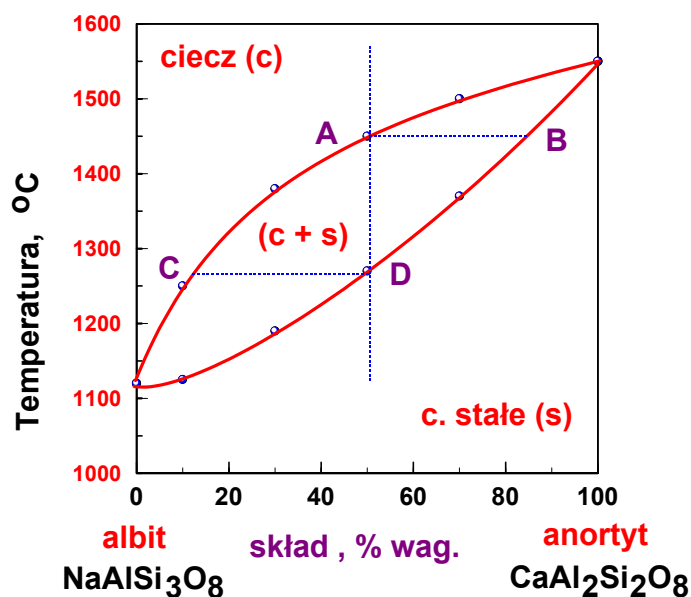
Rys. 3. Związek pomiędzy różnymi pierwiastkami chemicznymi a typem skał magmowych pokazano

Gdy proces krystalizacji prowadzi do tworzenia się jednej fazy o ściśle określonym składzie i jednorodnym charakterze, wtedy jego opis krystalizacji jest prosty i wygląda tak, jak to pokazano na rys. 4. Prostota układu wynika z faktu, że skład fazy ciekłej jest taki sam jak fazy stałej, a proces zmiany fazy z ciekłej na stałą zachodzi w określonej stałej temperaturze.



Rys. 4. Krzywa krystalizacji stopu jednorodnego

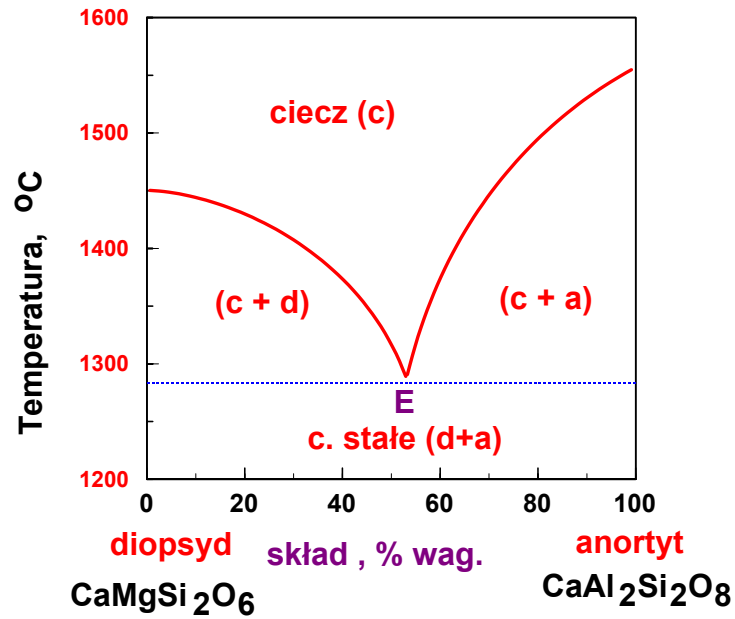
Proces krystalizacji staje się bardziej skomplikowany gdy krystalizacji ulega stop, z którego mogą powstać dwa minerały, które wzajemnie ze sobą się mieszają. Przykładem może być układ pokazany na rys. 5, z którego wynika, że w zależności od składu wyjściowego stopu można otrzymać albo albit albo anortyt lub jednorodną fazę (roztwór stały) obu tych minerałów o zmiennym udziale anortytu rozpuszczonego w albicie. Dla takich układów skład fazy stałej determinowany jest zarówno składem wyjściowego stopu ciekłego oraz etapem na jakim znajduje się proces krystalizacji realizowany przez obniżanie jego temperatury. Jeżeli krystalizacji poddano np. stop zawierający 50% albitu i 50% anortytu to krystalizacja zacznie się w temperaturze 1450°C (punkt A), a pierwsze kryształy powstające w procesie będą jednorodnym roztworem zawierającym 81% anortytu i 19% albitu (punkt D). W miarę postępu krystalizacji powstające kryształy będą zmieniać skład, aż w temperaturze 1290°C układ ulegnie całkowitej krystalizacji, a ostatnie kryształy będą roztworem stałym albitu w anortycie zawierającym 50% każdego składnika (punkt B). Skład ostatniej kropli cieczy przed końcem krystalizacji odpowiada punktowi C cieczy, która zawiera w sobie 13% anortytu i 87% albitu.



Rys. 5. Krystalizacja stopu dwuskładnikowego albit-anortyt

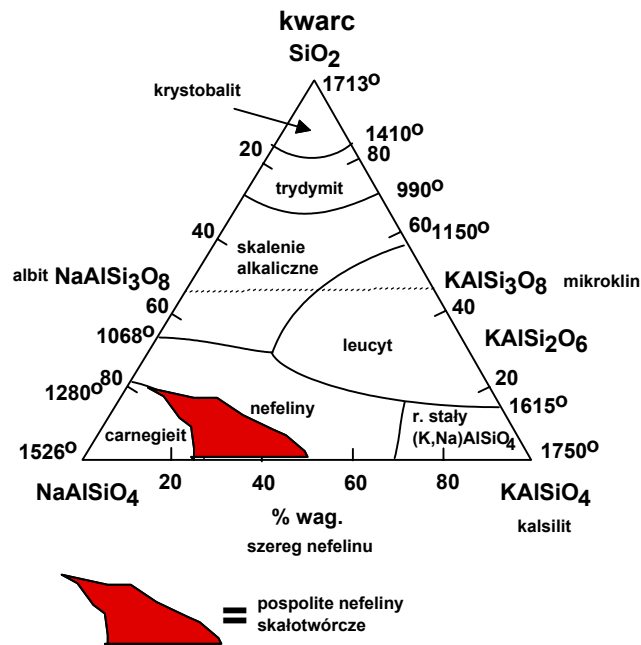
Taka ciągła zmiana w składzie kryształów plagioklazu ze spadkiem temperatury jest możliwa tylko wtedy, gdy spadek ten jest dostatecznie powolny i pozwala na całkowitą reakcję uprzednio wydzielonych kryształów ze stopem. W przeciwnym przypadku tworzą się tzw. kryształy pasowe. Końcowy produkt krystalizacji będzie miał wtedy przeciętny skład anortyt (50%) - albit (50%). Jednakże środek kryształów będzie bardziej wapienny, a partie zewnętrzne bardziej sodowe (Borkowska, Smulikowski, 1973).

Jeżeli dwa minerały powstające w wyniku krystalizacji nie mieszają się ze sobą (nie stanowią jednej, lecz dwie fazy), jak to ma miejsce w przypadku anortytu i diopsydu, wtedy diagram fazowy ma inny charakter, co pokazano na rys 6. Jeżeli krystalizacji będzie ulegać stop o składzie na przykład 25% anortytu i 75% diopsydu, wtedy będzie powstał czysty diopsyd a nastąpi to w temp. 1340°C. W temp. 1270°C proces krystalizacji diopsydu zakończy się. Natomiast gdy krystalizacji poddany będzie stop o innym składzie (73% anortytu i 27% diopsydu), wtedy pojawiać się będzie w układzie anortyt. Ponieważ powstaje czysty anortyt, skład cieczy będzie zmieniał się od 73% anortytu do 42% anortytu w temp. 1270°C. W tej temperaturze (punkt E) ciecz ma zawsze skład 42% anortytu i 58% diopsydu. Ciecz ta ulega zestaleniu i powstają położone obok siebie ziarna anortytu i ziarna diopsydu tworzące tzw. mieszaninę eutektyczną.



Rys. 6. Krystalizacja stopu dwuskładnikowego anortyt-diopsyd

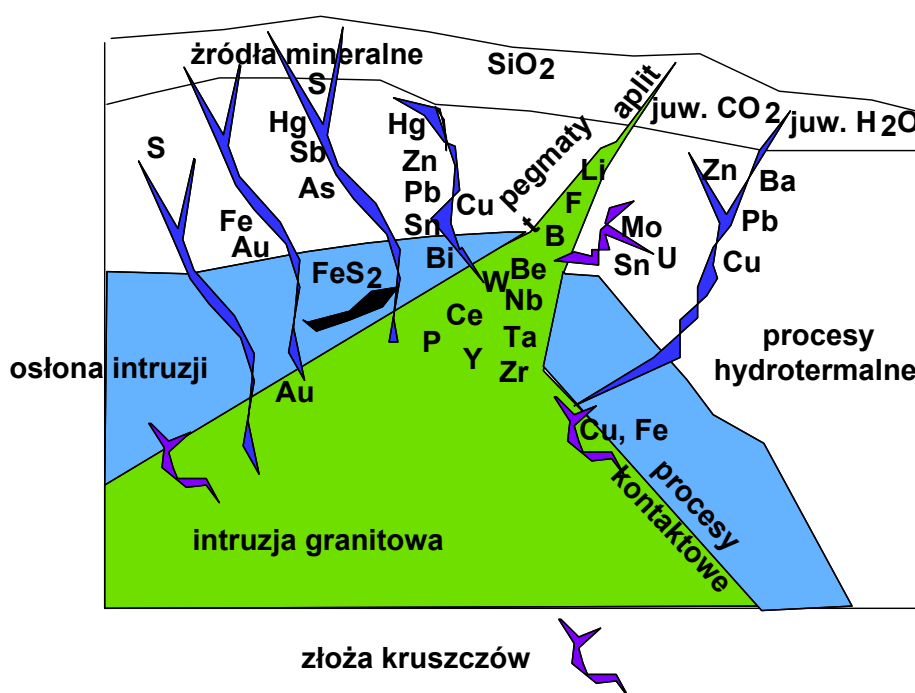
Diagramy fazowego dla innych skałotwórczych składników są bardziej skomplikowane niż diagramy na rys. 4-6, ale posiadają w sobie elementy, które zostały do tej pory omówione. Przykład wykresu fazowego dla układów trójskładnikowych wielofazowych pokazany jest na rys. 7.



Rys. 7. Przykład układu trójskładnikowego

Procesy pomagmowe

Po etapie krystalizacji w temp. poniżej 600°C zachodzą skomplikowane procesy pomagmowe (pegmatytowy, pneumatolityczny i hydrotermalny), które za Serkiesem (1970) zobrazowano na rys. 8. Zróżnicowanie mineralizacji wokół intruzji magmowej, zgodnie z przytoczonymi wyżej etapami prowadzi do strefowego układu różnych minerałów i pierwiastków użytecznych. Każdy z etapów pomagmowych: pegmatytowy, pneumatolityczny i hydrotermalny ma pewne charakterystyczne minerały i zespoły rzadkich pierwiastków.



Rys. 9. Procesy pomagmowe (pegmatytowy, pneumatologiczny i hydrotermalny) (Serkies, 1970)

Dla pegmatytów charakterystyczne jest występowanie skaleni potasowo-sodowych, kwarcu, monacytu, berylu, oraz takich pierwiastków jak Li, Ta, Nb, Be, Mn, ziemie rzadkie.

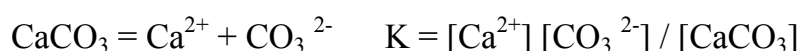
Dla pneumatolitów charakterystyczne jest występowanie kwarcu, muskowitu, molibdenitu, kasyterytu, wolframitu, bizmutynu, oraz F, B, Mo, W, Sn.

Dla utworów hydrotermalnych charakterystyczne jest występowanie kwarcu, serycytu, albitu, chlorytu, kalcytu, dolomitu oraz Cu, S, As, Sb, Zn, Pb, Ag, Au, Hg, F, Ba.

Wietrzenie, transport, sedymentacja

Czynnikami, które działają na powierzchni ziemi - wolny tlen atmosferyczny, dwutlenek węgla, woda, świat organiczny - powodują wielorakie zmiany w masie mineralnej, które noszą nazwę wietrzenia. Zmiany te mogą prowadzić do wymywania i przeobrażania niektórych skał, zmniejszenia spoistości tych skał i w konsekwencji ich rozkruszenia. Głównymi procesami wietrzenia są: rozpuszczanie, hydratacja, hydroliza, karbonatyzacja i utlenienie (oksydacja).

Rozpuszczanie jest w odniesieniu do masy mineralnej procesem długotrwałym lecz posiada duże znaczenie, prowadzi bowiem do zniszczenia skał oraz przemieszczenia masy mineralnej. Jeżeli rozpuszczanie się minerałów następuje w wyniku działania samej wody, wtedy procesy rozpuszczania opisuje iloczyn rozpuszczalności tych związków. Rozpuszczanie się następuje tak długo, aż stężenie jonów powstających w wyniku rozpuszczania nie przekroczy iloczynu rozpuszczalności. Iloczyn rozpuszczalności np. dla reakcji rozpuszczania :



jest zdefiniowany jest jako

$$L_{\text{CaCO}_3} = K [\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

i wynosi on 5×10^{-9} w temp. 20°C , a wyrażenie $[\text{CaCO}_3]$ dla węglanu wapnia w fazie stałej jest wartością stałą. Gdy roztwór jest przesycony wtedy $[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] > L_{\text{CaCO}_3}$, a gdy nienasycony $[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] < L_{\text{CaCO}_3}$.

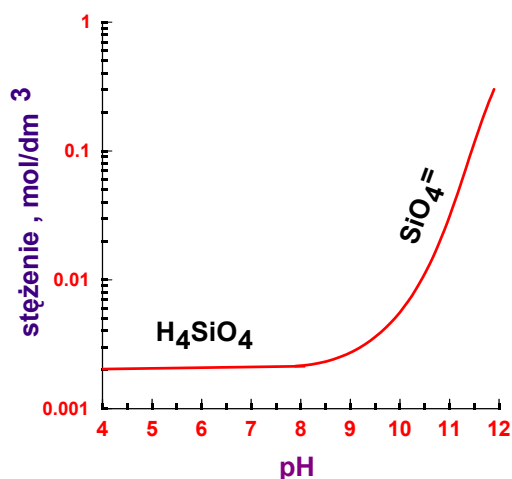
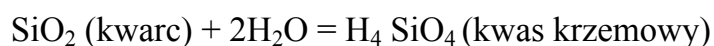
W tabeli 1 pokazano iloczyny rozpuszczalności wybranych słabo rozpuszczalnych minerałów (Barycka i Skudlarski, 1993; Młochowski, 1988; CRC Handbook, 1986).

Tabela 1. Iloczyny rozpuszczalności wybranych słabo rozpuszczalnych minerałów

Związek	iloczyn rozpuszczalności (L)
CaF ₂ (fluoryt)	4×10^{-11}

AgCl (chlorargyryt)	1.8×10^{-10}
Cu ₂ S (chalkozyn)	7.2×10^{-49}
BaSO ₄ (baryt)	9.8×10^{-11}
CaSO ₄ (gips)	9.1×10^{-6}
CaCO ₃ (kalcyt)	5×10^{-9}
MgCO ₃ (magnezyt)	2×10^{-8}
Ca(OH) ₂	4.68×10^{-6}

Jeżeli rozpuszczanie nie prowadzi do rozpadu cząsteczki na jony, wtedy proces ten opisuje stała równowagi reakcji rozpuszczania. Na przykład rozpuszczanie się kwarcu następuje zgodnie z reakcją:



rozpuszczalność SiO₂ w wodzie w temp. 25 °C

Rys. 10. Rozpuszczalność kwarcu w wodzie

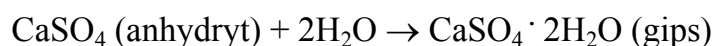
$$K = [\text{H}_4 \text{SiO}_4] / \{[\text{SiO}_2] [\text{H}_2\text{O}^2]\}$$

a ilość powstającego kwasu krzemowego w wodzie wynosi (Henderson, 1982):

$$[\text{H}_4 \text{SiO}_4] = K [\text{SiO}_2] [\text{H}_2\text{O}^2] \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3.$$

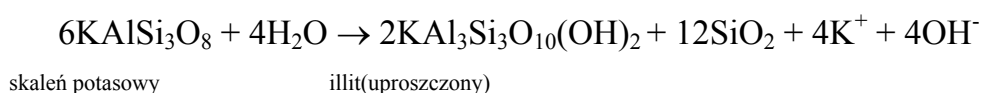
Rozpuszczalność zależy znacznie od pH roztworu. Na rys. 10 pokazano diagram rozpuszczalności dla kwarcu. Wynika z niego, że w środowisku alkalicznym dominuje rozpuszczanie się z utworzeniem jonów SiO_4^{2-} , podczas gdy w środowisku kwaśnym powstaje kwas krzemowy, który jest źródłem koloidalnej krzemionki. W warunkach naturalnych regulatorami pH są kwasy i zasady takie jak H_2SO_4 , powstający w procesie utleniania siarczków, oraz kwas węglowy H_2CO_3 , powstający tam, gdzie istnieje duże stężenie CO_2 , gdyż $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$. Środowisko alkaliczne w przyrodzie powstaje w wyniku hydrolizy soli silnych zasad i słabych kwasów jak np. w wyniku hydrolizy kalcytu (CaCO_3).

Hydratacja jest procesem zmiany minerałów bezwodnych w uwodnione. Proces ten może powodować przeobrażenia masy mineralnej, ale nie prowadzi do jej destrukcji. Najlepszym przykładem jest uwadnianie się anhydrytu do gipsu:

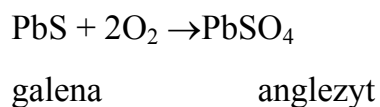


Hydratacja towarzyszy innym procesom, o czym będzie mowa później.

Hydroliza jest procesem, który powoduje destrukcyjne przeobrażenie skał. Produkty rozpadu hydrolitycznego, w pewnej swej części rozpuszczalne, ulegają usunięciu, zaś pozostały osad przemieszczeniu. Jednym z produktów hydrolizy jest związek nierozpuszczalny w wodzie, tak, że proces hydrolizy prowadzi do powstania nowych wtórnych minerałów, przy czym zwykle część składników przechodzi do roztworu w postaci jonowej (np. Na^+). Proces taki prowadzi do rozkładu głównych składników skał pierwotnych, tzn. glinokrzemianów na krzemionkę i wodorotlenek glinu. W klimacie umiarkowanym przebiega ona tylko częściowo, przy czym ostatecznym produktem jest kaolinit.



z procesem rozpuszczania powoduje silną destrukcję i niszczenie skał pierwotnych. Utlenianiu łatwo ulegają siarczki. Mechanizm ich utleniania jest skomplikowany, ale można go, na przykładzie galeny, sprowadzić do sumarycznej reakcji:

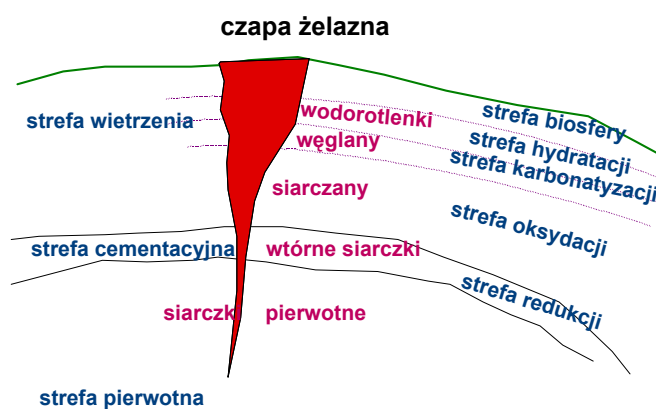


W przypadku siarczków żelaza, tworzący się w wyniku utleniania siarczan żelaza $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ulega hydrolizie i powstaje najbardziej trwała forma występowania utlenionego żelaza - limonit:



Według Bolewskiego i Maneckiego (1993) limonit jest mieszanką mineralną, której głównym składnikiem jest goethyt. Limonit zawiera więcej wody niż goethyt, który ma wzór FeOOH .

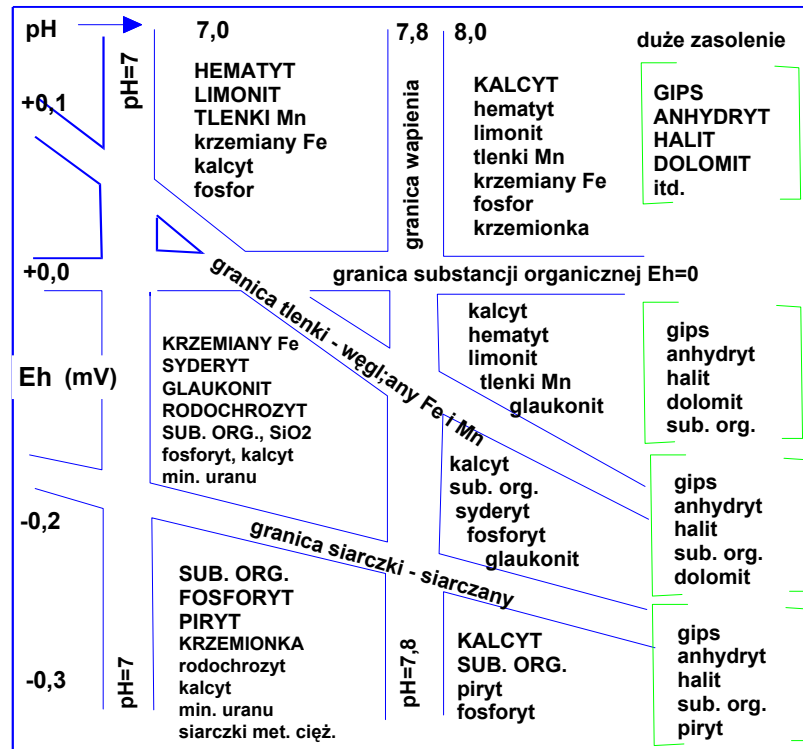
Produkty utleniania siarczków nagromadzają się w górnych, całkowicie utlenionych częściach złoża kruszcowego, w przypadku minerałów żelaza tworząc czapę żelazną. Rysunek czapy żelaznej z zaznaczeniem stref wietrzenia pokazano na rys. 11.



Podział środowiska wietrzeniowego na strefy

Rys. 11. Czapa żelazna z zaznaczeniem stref wietrzenia

Inny przykład utleniania to reakcja:

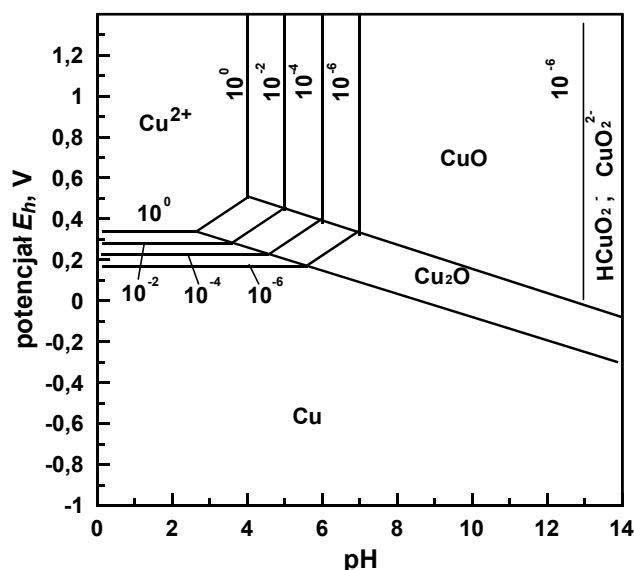


Rys. 12. Zależność pomiędzy warunkami redox a rodzajem wytrącających się związków w osadach morskich (Serkies, 1970)

Z kolei na rys. 13 pokazano typowy diagram Eh-pH dla miedzi. Eh (potencjał oksydacyjno-redukcyjny lub redox) jest zdefiniowany jako:

$$Eh = Eh^0 + \frac{RT}{nF} \ln(\text{steżenia formy utlenionej} / \text{steżenie formy zredukowanej})$$

gdzie Eh^0 jest wartością standardową, która można dla danej pary redox odszukać w tablicach fizykochemicznych.



Rys. 12.47. Diagram E_h -pH dla układu Cu-H₂O w temperaturze 25 °C (298 K).
 Diagram oparto na reakcjach: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e$ ($E = 0,747 - 0,0591 \text{ pH}$);
 $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e$ ($E = 0,471 - 0,0591 \text{ pH}$);
 $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e$ ($E = 0,337 + 0,0295 \lg [\text{Cu}^{2+}]$);
 $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e$ ($E = 0,203 + 0,0591 \text{ pH} + 0,0591 \lg [\text{Cu}^{2+}]$);
 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuO} + 2\text{H}^+$ ($\text{pH} = 3,44 - 0,5 \lg [\text{Cu}^{2+}]$) (Łętowski, 1975)

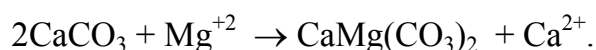
Rys. 13. Diagram Eh-pH dla miedzi (Łętowski, 1975)

Produkty wietrzenia można podzielić na trzy grupy. Do minerałów chemicznie niezmiennych należą te, które podczas wietrzenia ulegają tylko mechanicznemu rozdrobieniu. Z najpospolitszych minerałów pochodzenia magmowego można wymienić kwarc, turmalin, cyrkon, rutil, granat, korund. Do wtórnych minerałów nierozpuszczalnych w wodzie należą hydrokrzemiany i wodorotlenki o charakterze mikrokrystalicznym lub koloidalnym. Do produktów wietrzenia rozpuszczalnych w wodzie należą niektóre sole wapniowców i potasowców: siarczany, chlorki, bromki, itp.

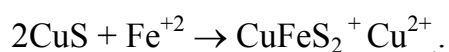
Diagenеза

Do diagenезы należy całokształt procesów zachodzących w gotowych już osadach. Proces te prowadzą do dalszego przekształcenia tych osadów. Diagenеза polega na zarówno na zmianach składu chemicznego jaki i zmianach struktury osadów. Zmiany składu chemicznego mogą być wywołane długotrwałymi oddziaływaniami roztworów pierwotnych i wystąpieniem tzw. reakcji następczych: przeobrażenie warunków fizyko-chemicznych w samym osadzie np. obniżanie pH i zmiana potencjału redox: zmianą składu roztworu nad

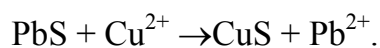
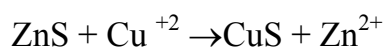
osadem, a wreszcie lokalnym zróżnicowaniem środowiska osadu. Zmiany stanu fizycznego, to przede wszystkim rekrytalizacja oraz twardnienie pierwotnego, luźnego osadu. Długotrwałe oddziaływanie roztworu pierwotnego na osad doprowadza do stanu równowagi wszystkie reakcje możliwe do zaistnienia w układzie roztwór-osad. Proces ten ma szczególne znaczenie dla tzw. dolomityzacji osadu. Pierwotnie strącony w morskim osadzie węglan wapnia wskutek długotrwałego oddziaływania zawartych w wodzie morskiej jonów magnezu ulega reakcji następującej:



Zjawisko to często prowadzi do całkowitej dolomityzacji osadu. W analogiczny sposób, wskutek długotrwałego oddziaływania jonów żelaza zawartych w wodzie morskiej na świeżo strącony siarczek miedzi (np. w facji siarkowodorowej) może dojść do powstania siarczku mieszanego - chalkopirytu:



Podobnie może następować przeobrażenie osadu dyfuzji jonów z wyższych warstw roztworu pierwotnego. Na przykład strącone siarczki cynku, ołowiu i miedzi w osadzie mogą ulec przejściu wyłącznie w siarczek miedzi, którego jony dyfundując z wyższych warstw roztworu oddziałują na osad:



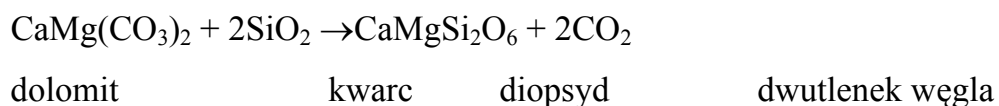
Zmiana warunków fizykochemicznych w osadzie zachodzić może w wyniku reakcji biochemicznych. Szczątki organiczne, zgromadzone wraz z innymi produktami sedymentacji, mogą w osadzie ulegać rozkładowi przy udziale bakterii. Wskutek tego następuje obniżanie pH środowiska i przesunięcie warunków redox w stronę redukcyjną. W kwaśnym środowisku wszelkie węglany przechodzą wówczas w rozpuszczalne sole kwaśne.

Proces taki połączony z ewentualną redukcją może doprowadzić do znacznego przeobrażenia składu osadów.

Zmian składu roztworu nad osadem, wywołany dostarczaniem do basenu sedymentacyjnego obcych składników z bliższych lub dalszych środowisk geochemicznych, można również powodować zmiany w osadzie. Następuje bowiem wówczas np. syderytacja osadu tzn. wypieranie z węglanu wapnia jonów Ca^{2+} przez jony Fe^{2+} i powstanie syderytu: fosfatacja osadu tzn. wypieranie węglanów przez fosforyty: sylifikacja osadu tzn. wypieranie węglanów przez krzemionkę, piritacja osadu itp.

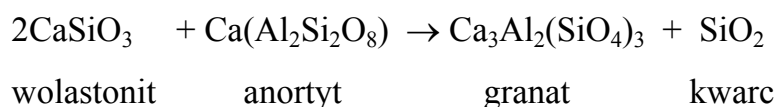
Zmiany struktury osadów wywołane są głównie procesami rekrytalizacji. W miejsce drobnych kryształów osadu powstają zespoły kryształów większych, wiążące osad w litą skałę. Muł wapienny przeobraża się w wapień zbity. Odmiana węglanu wapnia zwana aragonitem przechodzi w trwalszą odmianę kalcyt. Ciała koloidalne przechodzą w stan agregatów krystalicznych o grubszej strukturze. Następuje silne odwodnienie osadu i mocniejsze jego związanie. Między innymi opal przechodzi w chalcedon i kwarc. W rezultacie pierwotny, luźny drobnokrystaliczny osad przechodzi w jednorodną, związłą grubokrystaliczną skałę.

W procesach metamorficznych najważniejszą rolę odgrywają temperatura i ciśnienie. Duże znaczenie ma także skład mineralny (a zatem i chemiczny) pierwotnych skał. Istotnym czynnikiem jest także czas trwania procesu. Procesy metamorficzne przebiegają w temperaturze podwyższonej. Temperatura przyspiesza reakcje chemiczne pomiędzy składnikami skał ulegającymi metamorfizacji. W tym warunkach skały węglanowe reagują z krzemionką i zachodzi reakcja:



Ciśnienie wynika z ciężaru nadkładu. W procesach metamorficznych dużą rolę pełni ciśnienie takich gazów jak CO_2 i para wodna. Podwyższone ciśnienie prowadzi do tworzenia minerałów o większej gęstości. Wynika to z reguły przekory LeChaterliera-Brauna. Zwiększone ciśnienie w skale metamorficznej sprzyja powstawaniu takich minerałów, których

sumaryczna objętość molowa jest mniejsza od sumy objętości molowej minerałów pierwotnych. Przykładem może być reakcja (Bereś, 1988):



Objętość molowa wynikająca z ilorazu ciężaru cząsteczkowego przez ciężar właściwy dla lewej strony równania wynosi 180,1 a dla prawej zaś odpowiednio 150.5.

Literatura

- Barycka, I., Skudlarski, K., Podstawy chemii, Pol.Wrocł., Wrocław, 1993
Bereś, B., Zarys mineralogii i petrografii, Polit. Wrocł., Wrocław 1992
Bolewski, A., Manecki., Mineralogia szczegółowa, PAE, Warszawa, 1993
Borkowska , M., Smulikowski, K., Minerale skałotwórcze, PWN, Warszawa, 1973
CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, 1986
Henderson, P., Inorganic geochemistry, Pergamon, Oxford, 1982
Młochowski, J., Podstawy chemii., Pol.Wrocł., Wrocław, 1988
Polański, A., Podstawy geochemii, Wyd. Geol., Warszawa, 1988
Serkies, J., Mineralogia, Politech. Wrocł., Wrocław 1970
Stumm, W., Morgan, J.J., Aquatic Chemistry, Wiley, New York, 1970