

Estimation of physicochemical properties and tectonic environment of gabbro masses from south of Germe city (Ardabil province) based on the chemistry of clinopyroxene crystals

Gholamreza Ahmadzadeh*¹ and Mohammad Mobashergarmi²

¹ Department of Geology, Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran

² Department of Geology, Faculty of Science, Lorestan University, Lorestan, Iran

Abstract

The studied gabbroic rocks, trending northwest- southeast, outcropped in the south of Germe, northwest of Iran. These rocks composed of plagioclase, clinopyroxene and iddingsitic olivines. Mineral chemistry studies reveal that these clinopyroxenes have augitic to diopsidic composition and are classified as Ca - Mg and Fe clinopyroxenes. These clinopyroxenes have igneous nature and belong to the alkaline- shoshonitic series from tectono-magmatic setting. Moreover, normal and oscillatory zoning are observed in these phases. Crystal chemical composition studies show that variable, different oxidation conditions, and oxygen fugacity have had the greatest effect in zoning of the clinopyroxenes studied. Thermo-barometry studies indicate these clinopyroxenes crystallized at temperature of up to 1200 °C and calculated pressure ranges from 9 to 13 Kb, on the base of $0.04 < Al^{VI}$ contents in mineral structural formula. The presence of ferric iron in the core of clinopyroxenes can be ascribed to high oxygen fugacity in the source of magma.

Key words: mineral chemistry, clinopyroxene, thermo-barometry, gabbro, Germe, Talesh zone

* g_ahmadzadeh@uma.ac.ir

برآورد ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و پهنه زمین‌ساختی توده‌های گابرویی جنوب شهرستان گرمی (استان اردبیل) بر پایه شیمی بلورهای کلینوپیروکسن

غلامرضا احمدزاده^{۱*} و محمد مبشرگرمی^۲

^۱ گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

^۲ گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، لرستان، ایران

چکیده

گابروهای بررسی شده با روند شمال‌باختری - جنوب‌خاوری، در جنوب شهرستان گرمی و در شمال‌باختری ایران برون‌زد دارند. پلاژیوکلاز، کلینوپیروکسن و الیون‌های ایدینگزیتی‌شده از کانی‌های اصلی سازنده این گابروها هستند. بررسی شیمی کانی‌های کلینوپیروکسن نشان می‌دهد این کانی‌ها از نوع اوژیت تا دیوپسید هستند و در گستره کلینوپیروکسن‌های کلسیم، منیزیم و آهن‌دار جای می‌گیرند. این کلینوپیروکسن‌ها سرشت آذرین دارند و از دیدگاه تکتونوماگمایی، از کلینوپیروکسن‌های سری ماگمایی آلکالن تا شوشونیتی به‌شمار می‌روند. عموماً منطقه‌بندی شیمیایی عادی و نوسانی در بلورهای کلینوپیروکسن منطقه دیده می‌شود. بررسی‌های ترکیب شیمیایی این کانی‌ها نشان می‌دهد عواملی مانند شرایط متفاوت اکسیداسیون و فوگاسیته اکسیژن، بیشترین تأثیر را در پیدایش منطقه‌بندی کلینوپیروکسن‌های منطقه داشته‌اند. بررسی‌های دماسنجی نشان‌دهنده تبلور کلینوپیروکسن‌ها در گستره دمایی نزدیک به ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد هستند و بر پایه مقدار $Al^{VI} < 0.4$ اتم در ساختار کانی، فشار در بازه ۹ تا ۱۳ کیلو بار برآورد شده است. دارا بودن مقادیری آهن فریک، به‌ویژه در هسته کلینوپیروکسن‌ها، نشان‌دهنده فوگاسیته بالای اکسیژن در خاستگاه ماگماست.

واژه‌های کلیدی: شیمی کانی، کلینوپیروکسن، دما فشارسنجی، گابرو، گرمی، پهنه تالش

مقدمه

(*al.*, 2004; Zhu and Ogasawara, 2004). از این‌رو،

بررسی‌های سنگ‌نگاری و شیمی کانی‌ها از بهترین راه‌های شناخت فرایندهای ماگمایی به‌شمار می‌رود و بررسی شرایط تبلور و فرایندهای تأثیرگذار بر تبلور کانی

به‌باور بسیاری از پژوهشگران، ترکیب شیمیایی کانی‌های سنگ از سری ماگمایی سنگ میزبان پیروی می‌کند (Princivalle *et al.*, 2000; Avanzinelli *et*

* g_ahmadzadeh@uma.ac.ir

با مقادیری از کاتیون Fe^{+3} به ظرفیت ۲ مول می‌رسد. سایت M1 نیز با کاتیون‌های Al^{3+} ، Fe^{+3} ، V^{3+} ، Cr^{3+} ، Zr^{4+} و Ti^{3+} و نهایتاً در صورت نرسیدن به ظرفیت یک مول، با کاتیون‌های Fe^{2+} ، Mg^{2+} ، Zn^{2+} ، Sc^{3+} و Ti^{3+} و Mn^{+2} پر می‌شود. همچنین، سایت M2 با کاتیون‌های مشترکی از سایت M1 مانند Mg^{2+} ، Fe^{2+} و Mn^{+2} و همچنین، کاتیون‌های Ca^{2+} و Na^{+} به ظرفیت یک مول می‌رسد و کانی شکل می‌گیرد.

بررسی‌های Akbari (۲۰۰۷) روی سنگ‌نگاری و ضریب انجماد در سنگ‌های منطقه و بررسی‌های Mobashergarmi و همکاران (۲۰۱۵) دربارهٔ تحولات ماگمایی گابروهای جنوب گرمی از بررسی‌های پیشین در منطقهٔ جنوب شهرستان گرمی هستند. نتیجهٔ هر دو پژوهش برپایهٔ شیمی سنگ کل در گابروها، نشان‌دهندهٔ سرشت آکالن، خاستگاه گوشته‌ای غنی‌شده با متاسوماتیسم فرورانشی و ارتباط با پهنه زمین‌ساختی پشت کمان است.

هدف از این پژوهش بررسی سنگ‌نگاری و شیمی کانی‌های کلینوپیروکسن در این گابروهاست و تلاش می‌شود سری ماگمایی، دماشارسنجی، فوگاسیته و جایگاه زمین‌ساختی برپایهٔ شیمی کانی کلینوپیروکسن شناسایی شوند.

زمین‌شناسی عمومی و شواهد صحرایی

منطقهٔ بررسی‌شده در ۲۰ کیلومتری جنوب شهر گرمی، در میان طول‌های جغرافیایی خاوری $47^{\circ}59'$ تا $48^{\circ}00'$ و عرض‌های جغرافیایی شمالی $38^{\circ}59'$ تا $39^{\circ}53'$ جای دارد (شکل ۱). از پیشینهٔ پهنه‌بندی‌های زمین‌ساختی برای منطقه به بررسی‌های زمین‌شناسی ساختمانی Nabavi (۱۹۷۶) اشاره می‌شود که در آن، منطقه تالش در پهنهٔ البرز- آذربایجان دانسته شده است. در پهنه‌بندی Alavi (۱۹۹۶) نیز این منطقه در پهنهٔ

می‌تواند با دقت بیشتری تحولات ماگمایی سنگ میزبان را توضیح دهد (Molina *et al.*, 2009). ترکیب شیمیایی کانی‌ها، به‌ویژه کانی کلینوپیروکسن، برپایهٔ حضور در مرحله‌های گوناگون تبلور سنگ، اطلاعات بهتری دربارهٔ دماسنجی و پهنه زمین‌ساختی سنگ میزبان ارائه می‌دهد (Deer *et al.*, 1992; Molina *et al.*, 2009).

به‌باور Morimoto و همکاران (۱۹۸۸)، کاتیون‌های شرکت‌کننده در سایت‌های ساختمانی کانی کلینوپیروکسن، در تعادل با ماگمای میزبان هستند و می‌توانند نشان‌دهندهٔ خاستگاه ماگمای مادر، تحولات سنگ‌شناسی، سری ماگمایی، شرایط دماشارسنجی و جایگاه تکتونوماگمایی ماگمای میزبان باشند (Le Bas, 1962; Leterrier *et al.*, 1982; Morimoto *et al.*, 1988; Beccaluva *et al.*, 1989; Bindi *et al.*, 1999; Avanzinelli *et al.*, 2004).

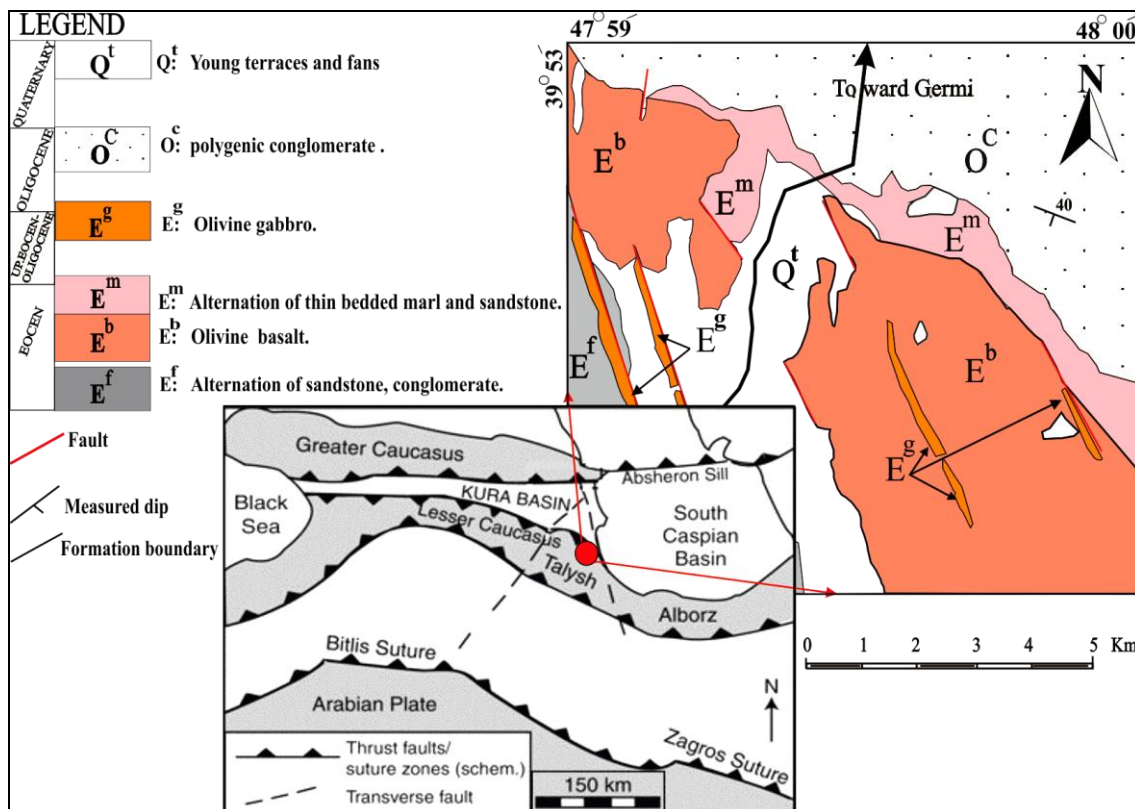
از این رو، بررسی کلینوپیروکسن‌ها برای شناسایی سری ماگمایی سنگ میزبان و نیز شناسایی جایگاه تکتونوماگمایی اهمیت پیدا کرده است (Leterrier *et al.*, 1982). پژوهش‌های Schweitzer و همکاران (۱۹۷۹) نشان داده است مؤلفه‌های فیزیکوشیمیایی (مانند: فشار و فوگاسیته) را برپایهٔ ترکیب کانی‌های پیروکسن و جایگیری کاتیون‌ها در سایت‌های بلوری، می‌توان اندازه‌گیری کرد. بر همین پایه، Nimis و Taylor (۲۰۰۰) فرمولی برای به‌دست‌آوردن دمای تعادل پیدایش کلینوپیروکسن پیشنهاد کرده‌اند.

پیروکسن‌ها با فرمول عمومی $M_2M_1T_2O_6$ در رده سیلیکات‌های زنجیره‌ای هستند و سایت بلوری T یک جایگاه چهاروجهی و سایت‌های M1 و M2 دو جایگاه هشت‌وجهی در بلورهای پیروکسن به‌شمار می‌روند. عموماً سایت بلوری T با ظرفیت کاتیونی ۲ مول پر می‌شود و اگر با کاتیون‌های Al^{3+} ، Si^{+4} پر نشد، نهایتاً

(Khan Nazer, 1997).

گستره بررسی شده در بخش مرکزی نقشه Babakhani and Khan Nazer, (۱:۱۰۰۰۰۰ لاهرود) و نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ رضی (Abbasi, 2005) با نفوذی‌های الیوین‌گابرویی معرفی شده است. بر پایه نفوذ Mobashergarmi, در سنگ‌های بازالتی ائوسن پسین (2013) و پوشیده شدن با رسوب‌های الیگوسن (Babakhani and Khan Nazer, 1997)، نفوذی‌های الیوین‌گابرویی جنوب گرمی سن ائوسن بالایی تا الیگوسن دارند. این نفوذی‌های گابرویی ۴ رخمون با راستای تقریباً شمال‌باختری - جنوب‌خاوری دارند و در توده‌های آتشفشانی نفوذ کرده‌اند. بررسی صحرائی نشان‌دهنده ارتباط این نفوذی‌ها با گسل‌های پراکنده در راستای شمال‌باختری - جنوب‌خاوری است.

آتشفشانی ترشیری - کواترنری جای گرفته است. بر پایه به‌روزترین رده‌بندی‌ها، سنگ‌های گابرویی جنوب شهرستان گرمی بخشی از پهنه ماگمایی تالش و پهنه آتشفشانی البرز - آذربایجان هستند (Masson *et al.*, 2006; Aghazadeh *et al.*, 2010, 2011; Castro *et al.*, 2013) که در فاصله میان باختر حوضه جنوب دریای خزر، شمال افیولیت‌الهیارلو و خاور گسل چپگرد ارس جای دارند. این گابروها در فاز پس از فوران ائوسن، در پی رفتار گسل‌های کششی، در میان نهشته‌های ائوسن نفوذ کرده‌اند (Babakhani and Khan Nazer, 1997). توده‌های بررسی شده پیش از وارون‌شدگی لایه‌های الیگوسن و هم‌راستا با گسل‌های فعال تزریق شده‌اند (Babakhani and



شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی جنوب شهرستان گرمی، برگرفته از چهارگوش لاهرود از (Babakhani and Khan Nazer, 1997) با تصحیح و موقعیت منطقه بررسی شده در نقشه ساختار زمین‌شناسی پهنه قفقاز، شامل قفقاز بزرگ، قفقاز کوچک و کمربند تالش از Kazmin و Tikhonova (۲۰۰۶) و Vincent و همکاران (۲۰۰۷) با تصحیح Johnson و همکاران (۲۰۱۰)

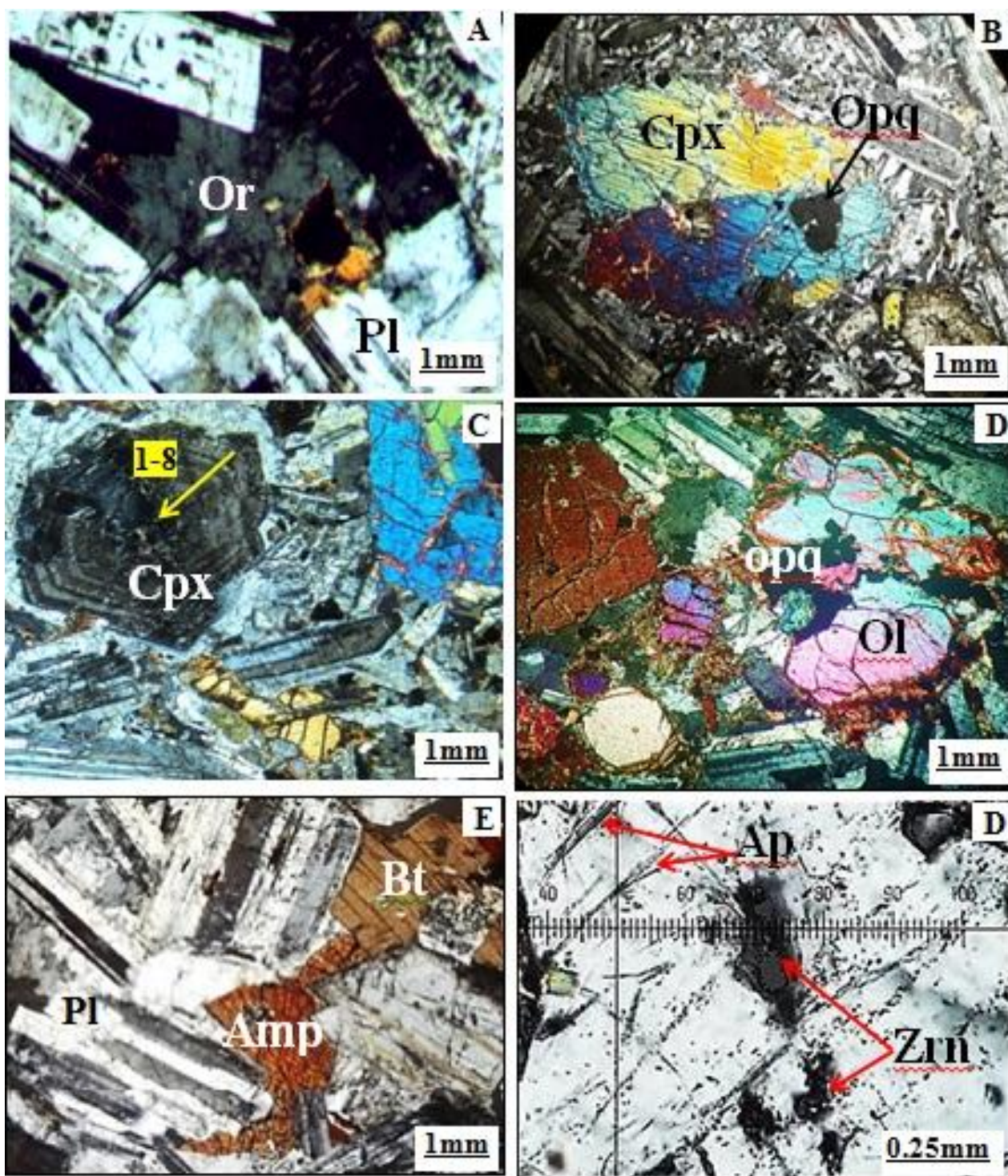
روش انجام پژوهش

پس از بررسی‌های میکروسکوپی نخستین، شمار ۷ مقطع نازک صیقلی از نمونه‌های مناسب ساخته و برای تجزیه به مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران فرستاده شدند. در این مرکز، تجزیه یادشده با دستگاه ریزکاو الکترونی مدل Cameca-SX 100 (ساخت شرکت Cameca فرانسه) انجام شد. این دستگاه مجهز به اسپکترومتر با گیرنده دیود الکترونی است و به صورت خودکار بر پایه دقت بالای ۰.۱٪ و عملکرد هم‌زمان چند دیتکتور دیودی و پایداری پرتوی الکترونی با پوشش کربن کار می‌کند. تجزیه روی کانی‌های مورد نظر در شرایط ولتاژ ۱۵ Kev، فشار 4×10^{-7} Torr، آمپراژ ۲۰ nA و بزرگی طول‌موج ۲/۵ میکرومتر انجام گرفت. فرایند کالیبره‌شدن دستگاه نیز بر پایه Ca/Wo ، Si/Wo ، Al/Crn ، Mg/Per ، Fe/Hm ، $Mn/MnSiO_3$ ، K/Or ، Na/Ab و Ti/Rt انجام گرفت. داده‌های به‌دست‌آمده با نرم‌افزارهای رایانه‌ای AX، Minpet بررسی و نمودارهای لازم رسم شدند. داده‌های به‌دست‌آمده از تجزیه به صورت اکسید هستند و مقدار اتم هر اکسید در فرمول کانی بر پایه ۶ اتم اکسیژن به روش Droop (1987) به‌دست آمده است. مقادارهای Fe^{2+} و Fe^{3+} با برنامه‌های کامپیوتری بر پای روش Papike و همکاران (۱۹۷۴) به‌دست آمده‌اند.

سنگ‌نگاری

نفوذی‌های گابرویی منطقه جنوب شهرستان گرمی در رخنمون‌های صحرایی و نمونه دستی به صورت درشت و رنگ خاکستری تا خاکستری تیره هستند. بررسی سنگ‌نگاری که روی ۵۰ مقطع نازک انجام شده است نشان می‌دهد بیشتر

رخنمون‌ها از جنس الیوین‌گابرویی هستند و عموماً بافت گرانولار دارند. پلاژیوکلاز، کلینوپیروکسن کانی‌های اصلی هستند. در میان کانی‌های فرعی، الیوین بیشترین مقدار را دارد و هورنبلند قهوه‌ای، کانی کدر، میکای قهوه‌ای، آپاتیت و زیرکن از دیگر کانی‌های فرعی هستند. بیش از ۵۰٪ حجم سنگ را کانی پلاژیوکلاز در برمی‌گیرد. همچنین، این سنگ‌ها ۲۰ تا ۳۰٪ کلینوپیروکسن، نزدیک به ۱۰٪ الیوین و کمتر از ۵٪ هورنبلند قهوه‌ای، میکای قهوه‌ای به‌همراه مقدارهای اندکی آپاتیت و زیرکن دارند که عموماً به صورت میانبار در پلاژیوکلاز دیده می‌شوند. همچنین، در برخی مقطع‌ها، آکالی‌فلدسپار دیده می‌شود (شکل ۲- A). پلاژیوکلاز به صورت بلورهای درشت‌دانه با ماکل پلی‌سینتیک هستند. بلورهای درشت پیروکسن عموماً ماکل دوقلویی دارند. برخی پیروکسن‌ها میانبارهایی از کانی کدر دارند که هم‌زمان و یا پیش از پیدایش این بلورها پدید آمده‌اند (شکل ۲- B). برخی کانی‌های کلینوپیروکسن نیز منطقه‌بندی دارند (شکل ۲- C) که در بررسی‌های میکروسکوپی منطقه‌بندی عادی به‌نظر می‌رسند. کانی‌های الیوین عموماً گرد شده‌اند و گاه حاشیه ایدینگزیتی شده دارند (شکل ۲- D). کانی‌های هورنبلند قهوه‌ای، عموماً در همجواری با میکاها پدید آمده‌اند (شکل ۲- E). بلورهای میکای آمفیبول به صورت همزیست و در کنار همدیگر در میان کانی‌های پلاژیوکلاز دیده می‌شوند. آپاتیت به صورت بلورهای تیغه‌ای شکل با فراوانی بسیار کم در میان بلورهای پلاژیوکلاز دیده می‌شوند. همچنین، بلورهای نادری از زیرکن‌های متامیکتی به صورت میانبار درون کانی‌های پلاژیوکلاز دیده می‌شوند (شکل ۳- F).



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی XPL از گابروهای گرمی: (A) کانی آلکالی‌فلدسپار؛ (B) کانی پیروکسن با ماکل دوقلوبی و میانبرهای کانی کدر در آن؛ (C) منطقه‌بندی در کانی کلینوپیروکسن؛ (D) بلورهای الیون با لبه‌های ایدینگزیتی‌شده، به‌همراه کانی‌های مافیک در الیون گابرو؛ (E) کانی‌های آمفیبول و میکای قهوه‌ای که در میان پلاژیوکلازها جای گرفته‌اند؛ (F) حضور زیرکن و آپاتیت به‌صورت میانبار در کانی پلاژیوکلاز (نام اختصاری کانی‌ها برگرفته از Evans و Whitney (۲۰۱۰) است)

شیمی بلور پیروکسن

برپایه داده‌های جدول ۱، در ترکیب شیمیایی پیروکسن‌های بررسی شده، SiO_2 از ۴۸/۳۸ تا ۵۰/۰۳، TiO_2 از ۱/۱۲ تا ۱/۵۹، Al_2O_3 از ۵/۰۱ تا ۶/۱۸، CaO از ۱۸/۳۵ تا ۲۰/۰۹ و Na_2O از ۰/۲۳ تا ۰/۹۱ درصدوزنی

هستند. برپایه درصدمولی، Fs از ۱۱٪ تا ۱۳٪، En از ۴۴٪ تا ۴۶٪ و Wo از ۴۳٪ تا ۴۵٪ در نمودار سه‌تایی شناسایی پیروکسن‌ها برپایه درصد مؤلفه‌های Wo-En-Fs (شکل ۳-A)، کلینوپيروکسن‌های بررسی شده در گستره ترکیب اوژیت تا دیوپسید جای گرفته‌اند.

جدول ۱- داده‌های تجزیه ریزکوالکترونی برای کلینوپيروکسن در گابروهای جنوب گرمی برپایه شش اتم اکسیژن، به‌همراه سازنده‌های پایانی آنها و پارامترهای دما- و فشارسنجی آنها

Sample No.	CPX1-8	CPX1-7	CPX1-6	CPX1-5	CPX1-4	CPX1-3	CPX1-2	CPX1-1	CPX2-5	CPX2-4
SiO₂	49.27	49.22	49.21	49.15	49.08	48.97	48.88	48.56	50.03	49.85
TiO₂	1.29	1.23	1.32	1.36	1.39	1.41	1.42	1.45	1.28	1.31
Al₂O₃	5.82	5.86	5.82	5.68	5.65	5.55	5.49	5.21	5.64	5.68
Cr₂O₃	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02
FeO	5.73	5.82	6.92	6.88	6.96	7.00	7.11	7.31	5.78	5.74
Fe₂O₃	2.79	2.73	2.82	2.86	2.89	2.91	2.92	2.95	2.78	2.81
MnO	0.19	0.19	0.21	0.21	0.22	0.24	0.26	0.27	0.26	0.26
MgO	13.94	13.98	14.07	14.16	14.18	14.21	14.27	14.36	13.94	13.91
CaO	18.53	18.81	18.92	18.92	19.01	19.04	19.12	19.24	19.04	19.03
Na₂O	0.86	0.84	0.72	0.72	0.71	0.62	0.57	0.51	0.89	0.78
K₂O	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.08	0.09
Total	98.48	98.74	100.07	99.99	100.15	100.00	100.09	99.91	99.73	99.48
Si	1.85	1.84	1.83	1.82	1.82	1.82	1.82	1.81	1.86	1.86
Ti	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Al	0.26	0.26	0.25	0.25	0.25	0.24	0.24	0.23	0.25	0.25
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe³⁺	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Fe²⁺	0.18	0.18	0.22	0.21	0.22	0.22	0.22	0.23	0.18	0.18
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.79	0.79	0.80	0.77	0.77
Ca	0.75	0.76	0.75	0.75	0.76	0.76	0.76	0.77	0.76	0.76
Na	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.06	0.06
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
En	0.46	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Fs	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.11	0.11
Wo	0.44	0.44	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.44	0.44
XAl^{IV} (T)	0.15	0.157	0.175	0.176	0.181	0.18	0.184	0.192	0.144	0.144
XAl^{VI} (M1)	0.108	0.102	0.079	0.072	0.066	0.063	0.056	0.037	0.103	0.105
Mg/(Mg+Fe²⁺)	0.71	0.71	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.66	0.71	0.71
Y_{PT}	-26.96	-27.04	-26.63	-26.59	-26.53	-26.42	-26.36	-26.12	-27.25	-27.15
X_{PT}	34.71	34.82	35.38	35.45	35.52	35.6	35.7	35.86	35.34	35.28
T(Nimis and Taylor, 2000)	1234	1236	1216	1214	1211	1209	1207	1201	1232	1232
T(Putirka, 2008)	1224	1220	1210	1209	1208	1207	1206	1204	1220	1219
P(Putirka, 2003)	9.90	10.21	10.58	10.49	10.38	9.86	9.44	12.38	10.57	10.04
T (Kretz, 1994)	1223	1219	1213	1217	1214	1213	1209	1201	1270	1272
T(Bertrand and Mercier,1985)	1195	1267	1268	1268	1267	1265	1264	1266	1267	1265
P(Putirka, 2003)	9.90	10.22	10.58	10.49	10.38	9.86	9.44	12.38	10.57	10.04
P(Putirka, 2008)	10.39	10.7	11.07	10.98	10.87	10.35	9.93	12.87	11.06	10.53
h(Km)	36	37	39	38	38	36	35	45	39	37

جدول ۱- ادامه

Sample No.	CPX2-3	CPX2-2	CPX2-1	CPX3-5	CPX3-4	CPX3-3	CPX3-2	CPX3-1	CPX4-5	CPX4-4
SiO ₂	49.32	49.03	48.98	49.28	49.22	49.13	48.69	48.38	49.13	49.16
TiO ₂	1.45	1.46	1.46	1.12	1.23	1.33	1.46	1.48	1.22	1.25
Al ₂ O ₃	5.57	5.48	5.35	5.94	5.59	5.58	5.39	5.16	5.69	5.59
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02
FeO	6.04	6.08	6.48	6.38	6.36	6.29	6.30	6.39	6.42	6.56
Fe ₂ O ₃	2.95	2.96	2.96	2.62	2.73	2.83	2.96	2.98	2.72	2.75
MnO	0.29	0.31	0.32	0.27	0.29	0.31	0.32	0.34	0.22	0.22
MgO	14.13	14.20	14.35	13.63	13.45	14.11	14.13	14.11	13.98	14.06
CaO	19.13	19.19	19.53	18.35	18.52	19.62	20.01	20.03	18.54	18.62
Na ₂ O	0.57	0.54	0.41	0.86	0.83	0.36	0.35	0.23	0.69	0.55
K ₂ O	0.03	0.03	0.02	0.08	0.07	0.04	0.03	0.02	0.08	0.06
Total	99.50	99.30	99.88	98.55	98.32	99.63	99.67	99.15	98.70	98.84
Si	1.84	1.83	1.82	1.85	1.86	1.83	1.82	1.82	1.85	1.85
Ti	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04
Al	0.25	0.24	0.24	0.26	0.25	0.25	0.24	0.23	0.25	0.25
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Fe ²⁺	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.21
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	0.79	0.79	0.80	0.76	0.76	0.79	0.79	0.79	0.78	0.79
Ca	0.77	0.77	0.78	0.74	0.75	0.79	0.80	0.81	0.75	0.75
Na	0.04	0.04	0.03	0.06	0.06	0.03	0.03	0.02	0.05	0.04
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
En	0.45	0.45	0.45	0.45	0.44	0.45	0.44	0.44	0.45	0.45
Fs	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12
Wo	0.44	0.44	0.44	0.43	0.44	0.44	0.45	0.45	0.43	0.43
XAl ^{IV} (T)	0.16	0.167	0.177	0.148	0.142	0.167	0.182	0.182	0.155	0.154
XAl ^{VI} (M1)	0.085	0.075	0.058	0.115	0.107	0.079	0.055	0.047	0.097	0.094
Mg/(Mg+Fe ²⁺)	0.7	0.7	0.69	0.68	0.68	0.69	0.69	0.69	0.69	0.68
Y _{PT}	-26.79	-26.67	-26.59	-26.73	-26.43	-26.78	-26.52	-26.25	-26.69	-26.63
X _{PT}	35.47	35.45	35.87	34.62	34.82	35.7	35.83	35.88	34.99	35.24
T(Nimis and Taylor, 2000)	1222	1220	1215	1232	1222	1225	1215	1211	1228	1225
T(Putirka, 2008)	1213	1213	1210	1218	1215	1215	1212	1210	1215	1214
T (Kretz, 1994)	1260	1260	1242	1230	1227	1246	1246	1241	1236	1231
T(Bertrand and Mercier,1985)	1262	1260	1261	1273	1270	1259	1252	1248	1269	1267
P(Putirka, 2003)	9.16	8.76	11.65	11.16	11.25	11.30	10.78	9.93	10.09	9.43
P(Putirka, 2008)	9.65	9.25	12.14	11.65	11.74	11.79	11.27	10.42	10.58	9.92
h(Km)	34	32	42	41	41	41	39	36	37	35

شمار اتم Al^{Total} در ساختار کانی‌های تجزیه شده از Na و Cr، Ti و مقدارهای ۰/۲۲ تا ۰/۲۷ اتم است و مقدارهای Ti، Cr و Na به ترتیب از ۰/۰۰ تا ۰/۰۱، از ۰/۰۳۲ تا ۰/۰۴۴ و از ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۶۶ هستند. برپایه این داده‌ها، در نمودار Al^{Total} در برابر مجموع اتم‌های Ti+Cr+Na در ساختار کانی، کانی‌های بررسی شده در بازه ترکیبی کلینوپیروکسن‌های ماگمایی جای می‌گیرد (شکل ۳- D).

همچنین، در نمودار $Ti-Na-Al^{IV}$ ، نمونه‌های کلینوپیروکسن در صد مولی (CATS) Ca-tschermaks (molecule) بیش از ۵۰٪ دارند و ویژگی غنی‌شدگی از کلسیم (CATS) از خود نشان می‌دهند (شکل ۳- B). در نمودار Q در برابر J، نمونه‌های بررسی شده به ترتیب با مقدارهای Q از ۱/۶۷ تا ۱/۸ و مقدارهای J از ۰/۰۳ تا ۰/۱۳ در بازه ترکیبی پیروکسن‌های Fe و Mg و Ca دار جای می‌گیرند (شکل ۳- C). تغییرات

جدول ۱- ادامه

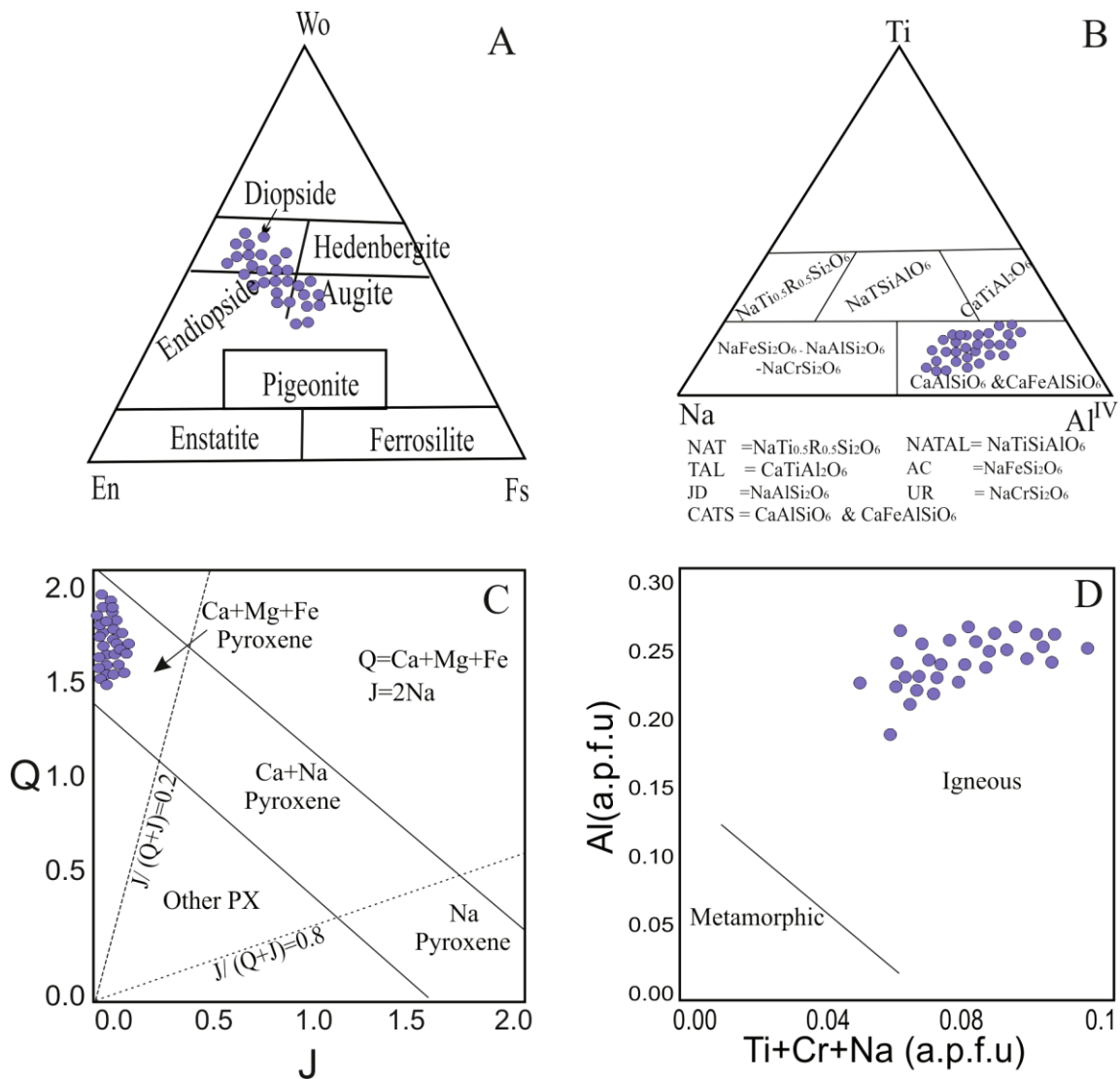
Sample No.	CPX4-3	CPX4-2	CPX4-1	CPX5-3	CPX5-2	CPX5-1	CPX6-4	CPX6-3	CPX6-2	CPX6-1
SiO ₂	48.89	48.81	48.77	49.15	48.98	48.69	49.94	49.76	49.33	49.28
TiO ₂	1.32	1.32	1.35	1.36	1.41	1.49	1.18	1.21	1.51	1.59
Al ₂ O ₃	5.48	5.02	5.01	5.66	5.45	5.38	6.18	6.12	6.08	5.78
Cr ₂ O ₃	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02
FeO	6.78	7.22	7.21	6.10	6.22	6.49	5.82	5.84	5.85	6.24
Fe ₂ O ₃	2.82	2.82	2.85	2.86	2.91	2.99	2.68	2.71	3.01	3.09
MnO	0.29	0.32	0.36	0.28	0.29	0.31	0.15	0.17	0.31	0.33
MgO	14.13	14.21	14.21	14.06	14.24	14.28	13.28	13.38	13.63	13.81
CaO	18.99	19.04	19.08	19.15	19.36	20.09	18.73	18.81	19.13	19.15
Na ₂ O	0.53	0.43	0.35	0.86	0.71	0.51	0.91	0.87	0.84	0.78
K ₂ O	0.04	0.04	0.04	0.08	0.06	0.05	0.08	0.08	0.07	0.06
Total	99.29	99.26	99.26	99.58	99.65	100.31	98.96	98.97	99.78	100.13
Si	1.83	1.83	1.83	1.83	1.82	1.80	1.87	1.86	1.83	1.83
Ti	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04
Al	0.24	0.22	0.22	0.25	0.24	0.24	0.27	0.27	0.27	0.25
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09
Fe ²⁺	0.21	0.23	0.23	0.19	0.19	0.20	0.18	0.18	0.18	0.19
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	0.79	0.80	0.80	0.78	0.79	0.79	0.74	0.75	0.76	0.76
Ca	0.76	0.77	0.77	0.76	0.77	0.80	0.75	0.75	0.76	0.76
Na	0.04	0.03	0.03	0.06	0.05	0.04	0.07	0.06	0.06	0.06
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
En	0.45	0.45	0.44	0.45	0.45	0.44	0.44	0.44	0.45	0.44
Fs	0.12	0.13	0.13	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
Wo	0.43	0.43	0.43	0.44	0.44	0.45	0.45	0.45	0.45	0.44
XAl ^{IV} (T)	0.17	0.169	0.169	0.173	0.178	0.196	0.131	0.137	0.166	0.172
XAl ^{VI} (M1)	0.071	0.053	0.053	0.075	0.061	0.039	0.142	0.133	0.1	0.081
Mg/(Mg+Fe ²⁺)	0.68	0.66	0.66	0.7	0.7	0.69	0.7	0.7	0.7	0.69
Y _{PT}	-26.45	-26.16	-26.1	-26.83	-26.72	-26.54	-27.09	-27.03	-26.74	-26.52
X _{PT}	35.46	35.85	35.9	35.19	35.48	35.93	34.7	34.75	34.96	35.33
T(Nimis and Taylor, 2000)	1217	1207	1206	1223	1219	1210	1236	1235	1229	1219
T(Putirka, 2008)	1211	1207	1206	1215	1213	1210	1222	1221	1214	1209
T (Kretz, 1994)	1222	1202	1203	1205	1203	1190	1202	1203	1209	1212
T(Bertrand and Mercier, 1985)	1263	1267	1266	1264	1260	1254	1270	1268	1266	1266
P(Putirka, 2003)	9.07	12.29	11.89	10.34	9.21	11.18	11.27	10.97	11.11	11.08
P(Putirka, 2008)	9.56	12.78	12.38	10.83	9.7	11.67	11.76	11.46	11.6	11.57
h(Km)	33	45	43	38	34	41	41	40	41	40

شیب مثبت افزایش می‌یابند (شکل‌های ۴- A، ۴- B و ۴- C). با اینکه مقادارهای Na و K در پیروکسن‌ها کم است، اما افزایش مقدار این دو عنصر در سنگ‌های بازیگ نشان‌دهنده ترکیب مذاب اولیه آلكالین است؛ زیرا در مذاب بازالتی، با افزایش روند جدایش بلورین، مقدار عنصرهای آلكالین به‌سرعت افزایش می‌یابد (Berndt *et al.*, 2005). در نمودار شمار اتم‌های Si در برابر شمار

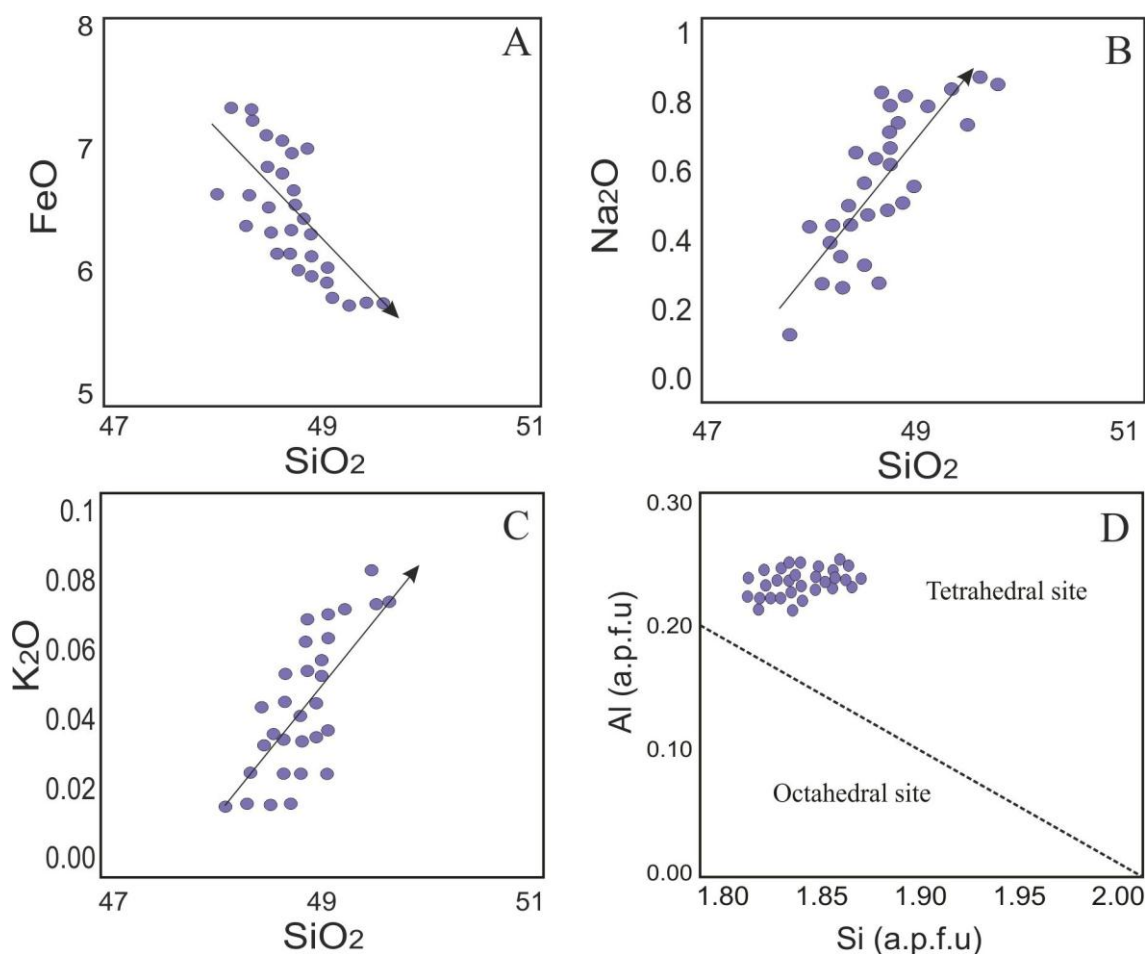
از آنجایی که کلینوپیروکسن‌های با عدد منیزیم کمتر از ۸۶٪ پیامد جدایش بلورین ماگما هستند (Lebas, 1962; Deer *et al.*, 1992) نمونه‌های بررسی شده Mg# از ۶۶ تا ۷۱٪ دارند، پس همه نمونه‌ها پیامد جدایش بلورین ماگمایی دانسته می‌شوند. با افزایش مقدار SiO₂ در پیروکسن‌ها، مقدار FeO با شیب منفی کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، مقادارهای Na₂O و K₂O با

چهاروجهی سیستم کانی کلینوپیروکسن آن تنها با Si پر می‌شد. در این نمودار، موقعیت جایگیری بلورهای کلینوپیروکسن نشان‌دهنده جایگزینی بخشی از اتم‌های آلومینیم در سایت تترائدری است و این نکته نشان می‌دهد ماگمای مادر این کانی‌ها کم سیلیس بوده است (Papike *et al.*, 1974).

اتم‌های Al در ساختار کانی‌های کلینوپیروکسن (شکل ۴- D)، نمونه‌ها بالای خط اشباع جای می‌گیرند. این نمودار نشان‌دهنده کلینوپیروکسن‌هایی است که بخشی از موقعیت چهاروجهی ساختار آنها با کاتیون‌های Si و Al در ترکیب کلینوپیروکسن پر شده است؛ اما اگر نمونه‌ای زیر خط اشباع جای گرفته بود، موقعیت



شکل ۳- ترکیب کلینوپیروکسن‌های گابروهای جنوب گرمی روی: A) نمودار سه‌تایی انستاتیت (En)، ولاستونیت (Wo) و فروسیلیت (Fs) (Deer *et al.*, 1992)؛ B) نمودار سه‌تایی Ti-Na-Al^{IV} (Papike *et al.*, 1974)؛ C) نمودار رده‌بندی کلینوپیروکسن‌ها (Morimoto, 1988)؛ D) نمودار Ti+Na+Cr در برابر Al (Berger *et al.*, 2005)



شکل ۴- ترکیب کلینوپیروکسن‌های گابروهای جنوب گرمی در: A, B, C) نمودارهای تغییرات SiO_2 در برابر FeO ، Na_2O و K_2O ; D) نمودار توزیع Si در برابر Al (Nosova et al., 2002)

نشان‌دهنده این نکته هستند.

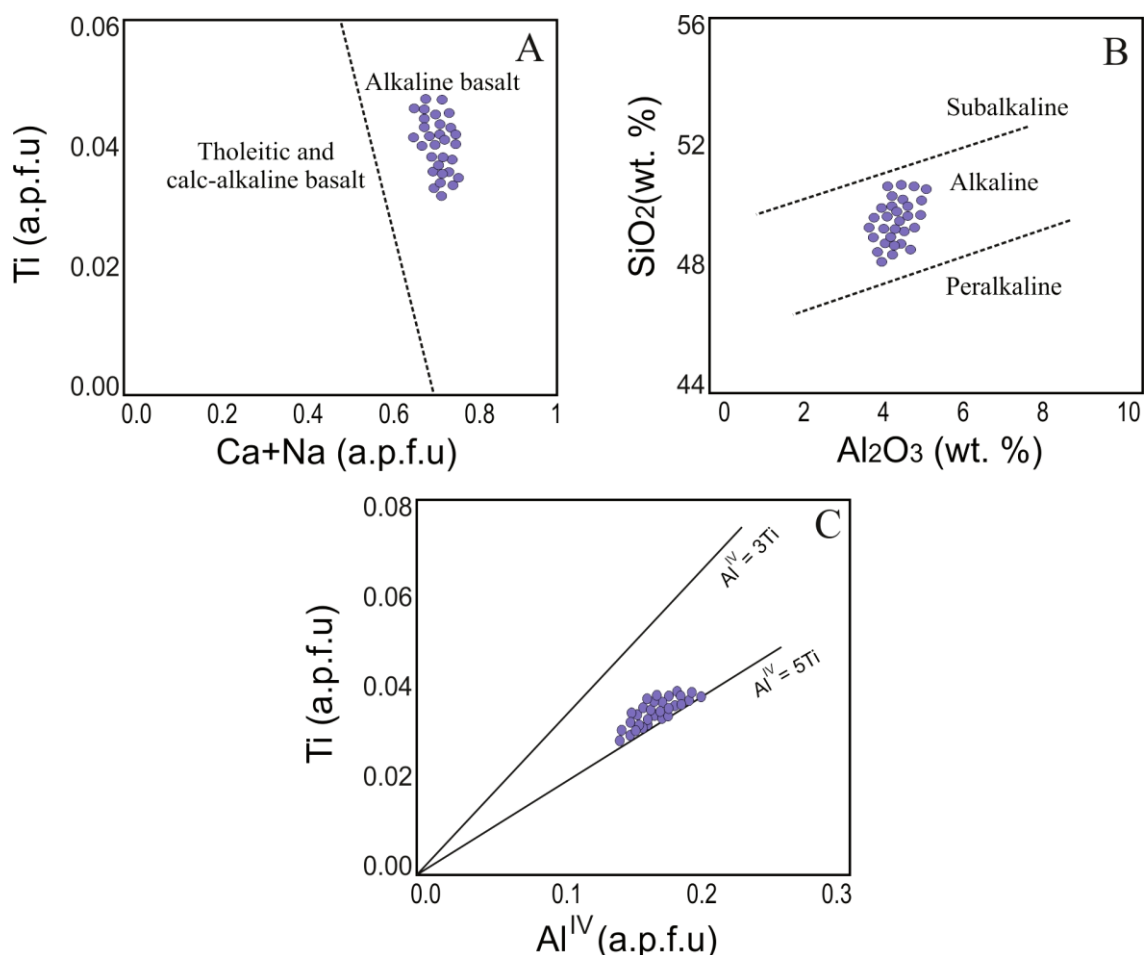
برپایه داده‌های تجزیه ریزکاوا الکترونی یا EPMA و محاسبه به روش پیشنهادی Deer و همکاران (۱۹۶۶) برپایه ۳ اتم اکسیژن در جدول ۲، کانی‌های تیره عموماً در دو گروه جای می‌گیرند. هر دو گروه $\text{FeO} > 70$ (wt. %) دارند؛ اما گروه نخست، مقدار FeO از ۳۹/۹۱ تا ۴۵/۱۴ و مقدار TiO_2 از ۴۹/۱۱ تا ۵۶/۲۳ و در گروه دوم، مقدار FeO از ۶۲/۲۱ تا ۶۵/۹۱ و مقدار TiO_2 از ۱۹/۳۴ تا ۲۴/۸۹ است و به ترتیب ترکیب ایلمنیت (FeTiO_3) تا تیتانومگنتیت دارند.

همچنین، ترکیب بلورهای کلینوپیروکسن برای ارزیابی سرشت ماگما در نمودار پیشنهادی Leterrier و همکاران (۱۹۸۲) به کار برده شد. برپایه این نمودار، ترکیب ماگمای توده‌های گابرویی بررسی شده در محدوده آکالن است (شکل ۵- A). همچنین، در نمودار پیشنهادی Nisbet (۱۹۹۷) برای شناسایی سری ماگمایی برپایه ترکیب شیمی پیروکسن نیز نمونه‌ها در محدوده ماگمای میزبان با سرشت آکالن هستند (شکل ۵- B). وجود کانی آلکالی‌فلدسپار و همخوانی با سرشت شیمیایی سنگ کل برپایه پژوهش Mobashergarmi و همکاران (۲۰۱۵)

نمودار تغییرات Al^{IV} در برابر Ti نیز نشان‌دهنده کمبود میزان تیتانیم در کانی‌های بررسی شده است (شکل ۵- C). به باور Nosava و همکاران (۲۰۰۲) این پدیده چه‌بسا به تبلور تیتانومگنتیت و ایلمنیت در گابروها وابسته باشد. تبلور کانی‌های کدر تیتانیم‌دار (ایلمنیت و تیتانومگنتیت) با کلینوپیروکسن به صورت هم‌زمان و همزیست باعث تهی شدن کلینوپیروکسن از تیتانیم می‌شود (Nosova *et al.*, 2002).

جدول ۲- داده‌ها و محاسبه‌های انجام‌شده روی داده‌های ریزکالکترونی برای کانی‌های تیره برپایه ۳ اتم اکسیژن در گابروهای جنوب گرمی

Mineral	Ilm	Ilm	TiMag	TiMag
SiO ₂	0.07	0.00	0.13	0.22
TiO ₂	49.11	56.23	24.89	19.34
Al ₂ O ₃	1.12	0.04	6.21	7.53
FeO	45.14	39.91	62.21	65.91
MnO	1.28	0.85	0.65	0.58
MgO	0.91	2.39	4.89	5.87
CaO	0.01	0.00	0.08	0.06
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.08
Total	97.64	99.42	99.06	99.59
Si	0.00	0.00	0.00	0.01
Al	0.03	0.00	0.20	0.25
Ti	0.95	1.04	0.52	0.41
Fe	0.98	0.82	1.44	1.54
Mn	0.03	0.02	0.02	0.01
Mg	0.04	0.09	0.20	0.25
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	2.03	1.96	2.38	2.47



شکل ۵- ترکیب کلینوپیروکسن‌های گابروهای جنوب گرمی در: (A) نمودار $Ca+Na$ در برابر Ti (Leterrier *et al.*, 1982) برای تعیین سری ماگمایی؛ (B) نمودار تعیین سری ماگمایی برپایه Al_2O_3 در برابر SiO_2 در ترکیب شیمیایی کانی کلینوپیروکسن (Nisbet, 1997)؛ (C) نمودار تغییرات Al^{IV} در برابر Ti (Zhu and Ogasawara, 2001)

دماسنجی

برای دماسنجی تک کانی کلینوپیروکسن، روش ترسیمی (Soesoo, 1997) با تعیین پارامترهای محاسباتی X_{PT} و Y_{PT} دما به دست آورده می‌شود. در این روش پارامترهای X_{PT} و Y_{PT} با فرمول ۱ و ۲ محاسبه می‌شوند:

$$1) X_{PT} = 0.446 SiO_2 + 0.187 TiO_2 - 0.404 Al_2O_3 + 0.346 FeO^{Total} - 0.052 MnO + 0.309 MgO + 0.431 CaO - 0.446 Na_2O.$$

$$2) Y_{PT} = -0.369 SiO_2 + 0.535 TiO_2 - 0.317 Al_2O_3 + 0.323 FeO^{Total} + 0.235 MnO - 0.516 MgO - 0.167 CaO - 0.153 Na_2O$$

مقدار X_{PT} برای نمونه‌های بررسی شده در گستره ۳۴/۶۲ تا ۳۵/۹۳ و مقدار Y_{PT} در گستره ۲۷/۳- تا ۲۶/۱- است. برپایه این روش دمای پیدایش کلینوپیروکسن‌های منطقه بررسی شده، در بازه ۱۲۰۰ تا ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد برآورد می‌شود (شکل ۶- A). در دماسنجی پیدایش کلینوپیروکسن‌ها، فرمول پیشنهادی Nimis و Taylor (۲۰۰۰) برای نمونه‌های کانی کلینوپیروکسن به کار برده شد. این فرمول به صورت فرمول ۳ است:

$$(3) T(^{\circ}K) = 23166 + 39.28 (P \text{ kbar}) / 13.25 + 15.35 Ti + 4.5 Fe - 1.55 (Al + Cr - Na - K) + (Ln a_{En}^{Cpx})^2$$

با توجه به محاسبات انجام شده برپایه این روش، دمای پیدایش کلینوپیروکسن‌ها ۱۲۰۱ تا ۱۲۳۶ درجه سانتیگراد با تغییرات ± 25 است (جدول ۱). دماسنجی کانی کلینوپیروکسن به روش پیشنهادی Putirka (۲۰۰۸) و برپایه رابطه ۴ نیز میانگین دمای تبلور کلینوپیروکسن‌ها را ۱۲۰۴ تا ۱۲۲۴ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد (جدول ۱).

$$(4) T(^{\circ}K) = 93100 + 544 P(Kbar) / 61.1 + 36.6 X_{Ti}^{Cpx} + 10.9 (X_{Fe}^{Cpx}) - 0.95 (X_{Al}^{Cpx} + X_{Cr}^{Cpx} - X_{Na}^{Cpx} - X_{K}^{Cpx}) + 0.395 [(\ln a_{En}^{Cpx})^2]$$

فشارسنجی

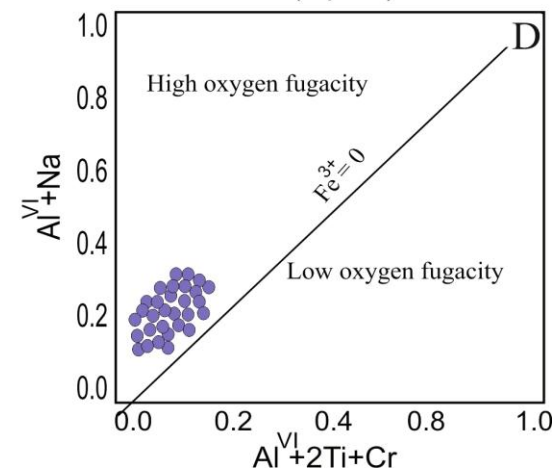
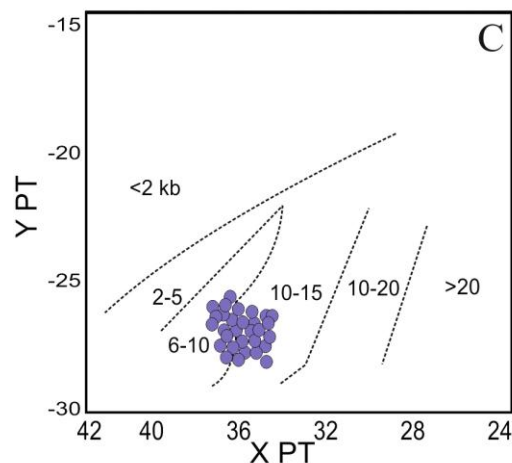
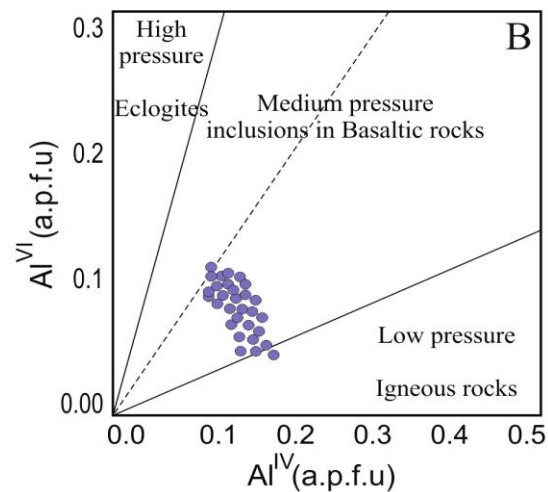
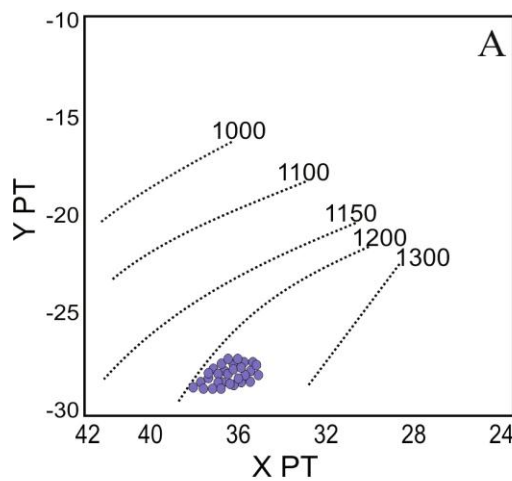
برخی روش‌های دما-فشارسنجی کانی پیروکسن که تاکنون پیشنهاد شده‌اند برپایه تعادل میان دو پیروکسن (ارتوپیروکسن-کلینوپیروکسن) هستند. این روش را Lindsley (۱۹۸۳) پیشنهاد کرده است. این نکته محدودیت‌هایی را در به کارگیری این نمودار برای نمونه سنگ‌های بی ارتوپیروکسن (همچون سنگ‌های گابروبی جنوب شهرستان گرمی) پدید آورده است. از این رو برای انجام بررسی‌های دما-فشارسنجی نمونه‌های بررسی شده، روش‌های پیشنهاد شده بر پایه تعادل میان کلینوپیروکسن - مذاب و یا ترکیب تک‌بلور کلینوپیروکسن به کار برده می‌شوند. به باور بسیاری از پژوهشگران، در روش تک‌بلور کلینوپیروکسن، نسبت Al^{VI}/Al^{IV} در پیروکسن‌ها برای سنجش فشار تبلور کاربرد دارد (Helz, 1973; Aoki and Shiba, 1973; Wass, 1979). در نمودار نسبت Al^{IV} در برابر Al^{VI} (شکل ۶- B)، نمونه‌های بررسی شده در منطقه فشار متوسط جای گرفته‌اند. همچنین برای سنجش فشار محیط پیدایش کلینوپیروکسن‌های بررسی شده، نمودار فشارسنجی پیشنهادی Soesoo (۱۹۹۷) به کار برده شد. در این نمودار، فشار پیدایش بیشتر از ۶-۱۰ و کمتر از ۱۵ کیلو بار است (شکل ۶- C). همچنین، بررسی‌های جدید نشان می‌دهند ترکیب شیمیایی کلینوپیروکسن‌ها در شرایط دما و فشار گوناگون دچار تغییر می‌شود؛ از این رو، شرایط P-T ماگما نقش مهمی در ترکیب کلینوپیروکسن‌ها دارد (Bindi et al., 1999; Aydin et al., 2009). کلینوپیروکسن‌های ماگماهای بازیک هنگام تغییرات شیمیایی در

فشار پیدایش کانی‌های بررسی شده ۸/۷۶ تا ۱۲/۳۸ کیلوبار به دست آمد. برای دقت بیشتر در اندازه‌گیری فشار، معادله Putirka (۲۰۰۸) بر پایه فرمول ۶ نیز به کار برده شد. این معادله نشان‌دهنده فشار پیدایش برابر با ۹/۳ تا ۱۲/۹ کیلوبار است (جدول ۱).

$$(5) P(\text{Kbar}) = -88.3 + 2.82 \times 10^{-3} T(\text{K}) \ln[\text{Jd}^{\text{Cpx}} / (\text{Na}^{\text{liq}} \text{Al}^{\text{liq}} (\text{Si}^{\text{liq}})^2) + 2.19 \times 10^{-2} T(\text{K}) - 25.1 \ln(\text{Ca}^{\text{liq}} \text{Si}^{\text{liq}}) + 7.03 [(\text{Mg}^{\text{liq}}) + 12.4 \ln(\text{Ca}^{\text{liq}})]$$

$$(6) P(\text{Kbar}) = 3205 + 0.384 T(\text{K}) - 518 \ln T(^{\circ}\text{K}) - 5.62 (X^{\text{Cpx}}_{\text{Mg}}) + 83.2 (X^{\text{Cpx}}_{\text{Na}}) + 68.2 (X^{\text{Cpx}}_{\text{DiHd}}) + 2.52 \ln (X^{\text{Cpx}}_{\text{Al(VI)}}) - 51.1 (X^{\text{Cpx}}_{\text{DiHd}})^2 + 34.8 (X^{\text{Cpx}}_{\text{EnFs}})^2$$

ترکیب کانی‌شناسی خود در فشارهای گوناگون پایدار هستند. مدل‌سازی ساختار بلوری، روش مهمی برای برآورد تغییرات ساختمانی در کلینوپیروکسن‌هاست. Negro و همکاران (۱۹۸۹) نشان دادند که عامل‌های ساختاری پیروکسن‌ها در شناخت شرایط سنگ‌زایی آنها کاربرد دارد و می‌توان برای آن معادله عددی پیشنهاد کرد. از این‌رو، Putirka و همکاران (۲۰۰۳) فرمول ۵ را برای به دست آوردن فشار پیدایش کانی کلینوپیروکسن بر پایه ترکیب شیمیایی آن پیشنهاد کردند. بر پایه این فرمول،



شکل ۶- A) ارزیابی دمای تبلور کلینوپیروکسن‌های گابروی جنوب گرمی بر پایه نمودار پیشنهادی Soesoo (۱۹۷۷); B) نمودار تغییرات Al^{VI} در برابر Al^{IV} برای ارزیابی فشارهای کلینوپیروکسن (Aoki and Shiba, 1973); C) نمودار تغییرات X_{PT} در برابر Y_{PT} برای برآورد فشارهای کلینوپیروکسن (Soesoo, 1997); D) موقعیت کلینوپیروکسن‌ها در نمودار $\text{Cr}+2\text{Ti}+\text{Al}^{\text{IV}}$ در برابر $\text{Na}+\text{Al}^{\text{VI}}$

فوگاسیته

فوگاسیته اکسیژن تأثیر ویژه‌ای در تغییر دمای لیکیدوس و ترکیب مذاب دارد (France *et al.*, 2010) و عامل مؤثری در کنترل فرایندهای ماگمایی و توالی تبلور ماگماست (Botcharnikov *et al.*, 2005; Moretti, 2005). برای ارزیابی فوگاسیته اکسیژن، نمودار $Al^{IV}+2Ti+Cr$ در برابر $Na+Al^{IV}$ به کار برده می‌شود که Schweitzer و همکاران (۱۹۷۹) آن را پیشنهاد کرده‌اند. این نمودار بر پایه موازنه Al در موقعیت تتراهدری و Cr, Al, Ti در موقعیت‌های اکتاهدری است. در ترکیب پیروکسن‌ها عنصر Fe جانشین عنصرهای سه‌ظرفیتی (مانند: Al و Cr) در موقعیت‌های هشت‌وجهی می‌شود. پس فراوانی Fe در پیروکسن‌ها به موازنه Al^{IV} در موقعیت چهاروجهی و هشت‌وجهی ساختمان پیروکسن بستگی دارد. هرچه میزان Al^{IV} بیشتر باشد، امکان ورود عنصرهای سه‌ظرفیتی دیگر (مانند: Fe) به موقعیت هشت‌وجهی سیستم بیشتر فراهم می‌شود. پس نمونه‌های بالای خط $Fe^{3+}=0$ در محیطی با فوگاسیته اکسیژن بالا متبلور شده‌اند و نمونه‌های زیر خط در فوگاسیته اکسیژن کمتری پدید آمده‌اند (شکل ۶-D). به باور Cameron و Papike (۱۹۸۱)، هرچه فاصله نمونه‌ها از این خط بیشتر شود، مقدار فوگاسیته اکسیژن در محیط پیدایش آنها بیشتر است. چنانچه در شکل ۶-D نشان داده شده است نمونه‌های بررسی شده در محدوده با فوگاسیته اکسیژن بالا جای گرفته‌اند.

بررسی منطقه‌بندی در کلینوپیروکسن‌های منطقه و دلایل آن

کلینوپیروکسن‌های منطقه که عموماً در بخش‌های گوناگون از حاشیه تا هسته تجزیه

شده‌اند، نشان می‌دهند بیشتر بخش‌های میانی ترکیب متغیر دارند و منطقه‌بندی نوسانی با نوارهایی از رنگ‌های تیره و روشن به ضخامت چند ده میکرون نشان می‌دهند (شکل ۲-C) که به بخش نوارهای حاشیه‌ای ختم می‌شوند. وجود منطقه‌بندی با رابطه میان درجه انتشار یون‌های شناخته‌شده در مذاب و درجه رشد بلور کنترل می‌شود (Aydin *et al.*, 2008). مرحله‌های بعدی تبلور با تمرکز یون‌های دیگر که در مذاب پیرامون غنی هستند، همراه می‌شود (Deer *et al.*, 1978). عموماً بلورهای بررسی شده روند تبلور عادی دارند و از حاشیه بلور به سوی گوشته و هسته، مقدار عنصرهایی مانند منیزیم، کلسیم و اکسیدهای آهن و تیتانیم روند افزایشی نشان می‌دهند و برعکس سیلیسیم و اکسیدهای آلومینیم، سدیم و پتاسیم کمتر می‌شود. این پدیده می‌تواند نشان‌دهنده تأثیر مستقیم تبلور هنگام جدایش بلورین ماگمایی باشد. برپایه شکل ۷، منطقه‌بندی در کلینوپیروکسن‌های منطقه بیشتر پیامد نوسان در میزان اکسیدهای آهن، منیزیم، تیتانیم و تا اندازه‌ای آلومینیم بوده است. اگر کانی کلینوپیروکسن بیگانه‌بلورهای گوشته‌ای یا ماگمایی باشد منطقه‌بندی نشان می‌دهد (Vollmer *et al.*, 1981; Barton *et al.*, 1982). از آنجایی که همه نمونه‌های منطقه از بیگانه‌بلور تهی هستند، پس منطقه‌بندی کلینوپیروکسن‌ها پیامد آمیختگی با بیگانه‌بلورهای گوشته‌ای نیست.

به باور برخی پژوهشگران، در منطقه‌بندی کلینوپیروکسن‌ها، به تغییرات فشار می‌توان توجه کرد (Dobosi and Horvath, 1988;)

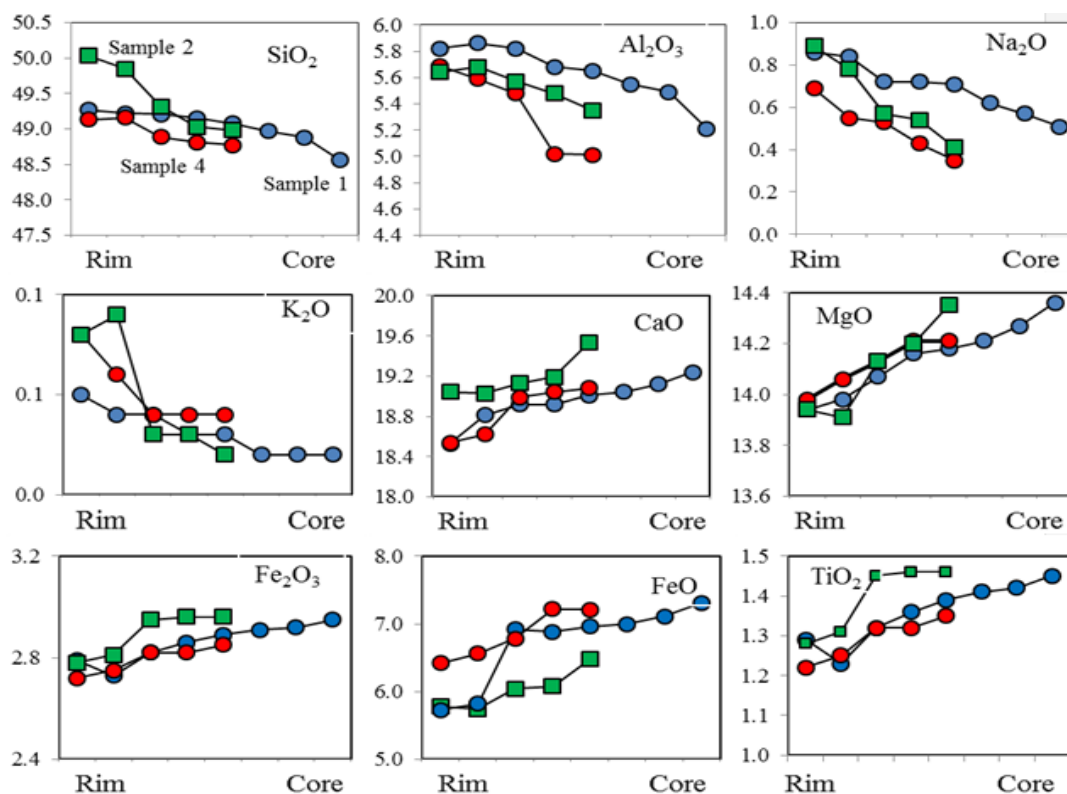
هسته بلور، تأثیر بسزایی داشته است. نقش سیال‌های آزادشده از صفحه فرورونده از عواملی است که ذوب‌بخشی گوشته بالایی (ناحیه خاستگاه) را در پی دارد. این سیال‌ها از مواد فرار سرشار هستند و با داشتن این مواد چه بسا بسیار اکسیدکننده باشند. پس هنگام فرورانش باید به نقش رسوب‌ها، مواد فرار و ترکیب سیال‌های همراه توجه کرد. چه بسا چنین موادی شرایط اکسیداسیون قوی در مذاب‌های آلكالین پدید می‌آورند که در آن تبلور با ترکیب‌های آهن‌دار آغاز می‌شود (Praper and Brandon, 1996).

برپایه دارابودن آلكالی‌فلدسپار در مودال گابروهای بررسی‌شده (شکل ۲- A) و نتایج نمودارهای (شکل‌های ۴- C، ۵- A و ۵- B) و یافته‌های Mobashergarmi و همکاران (۲۰۱۵)، سرشت سنگ میزبان آلكالین تا شوشونیتی بوده است. همه این شرایط نشان‌دهنده این فرضیه هستند که خاستگاه گوشته‌ای این ماگماها دچار شرایط اکسیداسیون شده است که به احتمال بالا، همانند بررسی‌های Kress و Carmicheal (۱۹۹۸)، پیامد رویداد پدیده فرورانش بوده است.

به باور Ridolfi و همکاران (۲۰۱۰) نیز فوگاسیتته بالا و محیط اکسایشی نشان‌دهنده وابستگی به پهنه فرورانشی مرزهای فعال قاره‌ای هستند. همچنین، تبلور کلینوپیروکسن‌ها در فشارهای متوسط نشان می‌دهد در سنگ‌های آلكالین منطقه هر دو عامل غنی‌شدگی (به‌ویژه فلزهای قلیایی) هنگام متاسوماتیسم سیال‌های فرورانشی بررسی‌شده به‌دست Mobashergarmi و همکاران (۲۰۱۵) و شرایط اکسیداسیون و فوگاسیتته بالای ماگمای این سنگ‌ها برپایه شکل ۶- D روی داده‌اند.

(Aydin *et al.*, 2008). این تغییرات فشار در بخش‌های گوناگون بلور باید با کاهش مقدار آن از هسته بلور به‌سوی حاشیه بلور همراه باشد. برپایه جدول ۱، درباره بلورهای منطقه این موضوع درست نیست و مقدار فشار از هسته به حاشیه بلورها با نوسان همراه است. از این‌رو، تغییر فشار در بلورهای منطقه عامل مؤثری در پیدایش منطقه‌بندی نبوده است. شرایط متغیر حالت اکسیداسیون و فوگاسیتته اکسیژن نیز از عوامل مهم پیدایش منطقه‌بندی در بلورهای کلینوپیروکسن است و با به‌یادداشتن تغییرات Fe^{3+} از مرکز بلور به‌سوی حاشیه، به این مبحث می‌توان توجه کرد.

پژوهشگران بسیاری درباره این موضوع بحث کرده‌اند (Hamilton *et al.*, 1964; Hoskin *et al.*, 1998; Aydin *et al.*, 2000, 2001). تغییر در فوگاسیتته اکسیژن تغییر پرشتاب ترکیب شیمیایی و میزان Fe^{3+} را به‌دنبال دارد. این تغییرات فوگاسیتته اکسیژن چه بسا در پی بالآمدن و تأثیر سیال‌ها روی می‌دهند. در کلینوپیروکسن‌های سنگ‌های گابرویی منطقه، مقدار بالای Fe^{3+} در بخش مرکزی بلور چه بسا به بالابودن فوگاسیتته اکسیژن در ناحیه خاستگاه ماگما وابسته است. بالآمدن پرشتاب ماگما در پی کاهش فشار به‌سوی بالا، تغییرات پرشتابی در فوگاسیتته اکسیژن ماگما به‌دنبال دارد (Kress and Carmicheal, 1988). کاهش Fe^{3+} از هسته به حاشیه نمونه‌ها از ۰/۰۸۵ تا ۰/۰۷۳ و همراهی تیتانومگنتیت در مودال، بالابودن فوگاسیتته اکسیژن در خاستگاه را نشان می‌دهند. پس تغییر در فوگاسیتته اکسیژن در منطقه‌بندی بلور، به‌ویژه در بخش

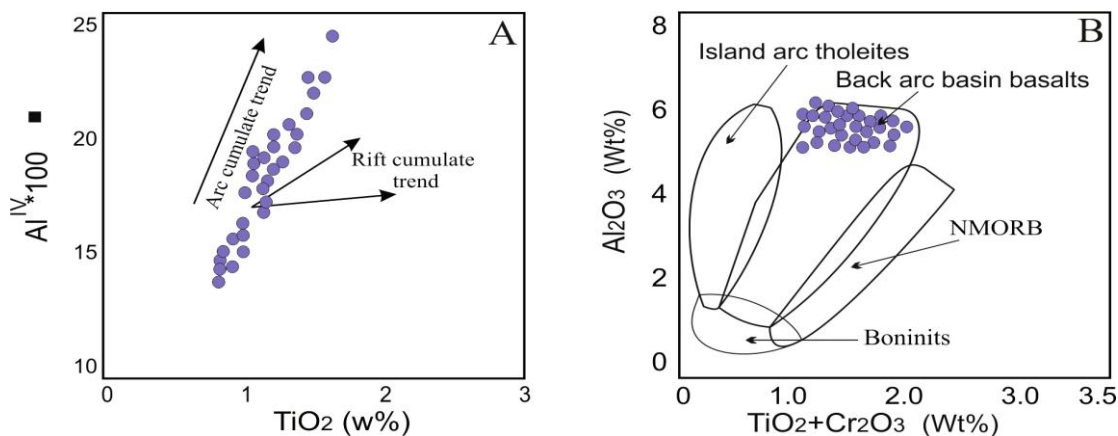


شکل ۷- نمودار تغییرات ترکیبی و منطقه‌بندی عادی سه نمونه از کلینوپیروکسن‌های جنوب گرمی از حاشیه به هسته بلور

زمین‌ساخت

نمونه‌ها در موقعیت متناسب با پهنه زمین‌ساختی پشت کمان ماگمایی (BAB) جای می‌گیرند و برپایه شیمی سنگ کل، با یافته‌های Mobashergarmi و همکاران (۲۰۱۵) مبنی بر پیدایش این سنگ‌ها در پهنه کششی پشت کمان ماگمایی همخوانی دارند.

در نمودار $Al^{IV} * 100$ در برابر TiO_2 (شکل ۸- A)، روند نمونه‌ها نسبت به افزایش TiO_2 از ۱/۱۲ تا ۱/۵۹ همانند کمان‌های ماگمایی است. در نمودار درصدوزنی $TiO_2 + Cr_2O_3$ در برابر درصدوزنی Al_2O_3 (شکل ۸- B) نیز همه



شکل ۸- ترکیب کلینوپیروکسن‌های درون گابروهای گرمی در: (A) نمودار TiO_2 در برابر $Al^{IV} * 100$ (Ao et al., 2010); (B) نمودار $TiO_2 + Cr_2O_3$ در برابر Al_2O_3

نتیجه‌گیری

در فشار کمابیش بالایی روی داده است. حضور آهن به صورت Fe^{3+} در هنگام تبلور نشان‌دهنده شرایط اکسایشی ماگمای در هنگام بالا آمدن است. تبلور کانی‌های کلینوپیروکسن در محدوده با فوگاسیته بالای اکسیژن روی داده است. همراهی با تیتانومگنتیت نشان‌دهنده فوگاسیته ماگمای میزبان این کانی‌هاست. بررسی‌ها نشان می‌دهند در پیدایش منطقه بن‌دی کلینوپیروکسن‌های بررسی‌شده با نوسان‌های میزان اکسیدهای آهن، منیزیم، تیتانیم و تا اندازه‌های آلومینیم، عواملی مانند تغییرات فوگاسیته اکسیژن و پیدایش شرایط اکسیدان، بیشترین نقش را داشته‌اند.

سپاس‌گزاری

نگارندگان از پیش‌نهادهای ارزشمندان داوران و تلاش‌های هیأت تحریریه سپاس‌گزاری می‌کنند.

پلاژیوکلاز، کلینوپیروکسن و الیوین از کانی‌های اصلی سازنده گابروهای جنوب شهرستان گرمی هستند. کلینوپیروکسن‌های این گابروها از نوع اوژیت تا دیوپسید هستند و در گستره کلینوپیروکسن‌های کلسیم، منیزیم و آهن دار جای می‌گیرند. همچنان، سرشت آذرین دارند و از سری ماگمایی آلکالن تا شوشونیتی در پهنه کششی پشت‌کمان ماگمایی هستند. بررسی‌های داماسنجی نشان‌دهنده تبلور کلینوپیروکسن‌ها در گستره دمایی ۱۲۰۰ تا ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد هستند. گستره یادشده نشان‌دهنده نوسان‌های دمایی هنگام تبلور کلینوپیروکسن‌هاست. برپایه نمودار و روابط فشارسنجی، فشار به دست آمده هنگام تبلور این کانی‌ها از ۹/۲ تا ۱۲/۹ کیلوبار به دست آمده است. برپایه افزایش ۳/۶۵ کیلوبار فشار برای هر کیلومتر ژرفا، ژرفای تبلور این کانی‌ها ۳۴ تا ۴۷ کیلومتر برآورد می‌شود. تبلور کلینوپیروکسن‌ها

منابع

- Abbasi, S. (2005) Geological Quadrangle Map and report 1:100000. Geological Survey of Iran, Tehran, Iran (in Persian).
- Aghazadeh, M., Castro, A., Omrani, N. R., Emami, M. H., Moinevaziri, H. and Badrzadeh, Z. (2010) The gabbro (shoshonitic)-monzonite-granodiorite association of Khankandi pluton, Alborz mountains, NW Iran. *Journal of Asian Earth Sciences* 38: 199-219.
- Aghazadeh, M., Emami, M.H., Moin Vaziri, H., Rashidnezhad Omran, N. and Castro, A. (2011) Post-collisional shoshonitic, C-type adakitic and lamprophyric plutonism in the Khankandi Pluton, Arasbaran (NW Iran). *Geosciences* 20(80): 167-172 (in Persian).
- Akbari, Z. (2007) Petrogenesis of igneous rocks in southern west of Germi in Ardebil province. M.Sc. thesis, University of Shahid Beheshti, Tehran, Iran (in Persian).
- Alavi, M. (1996) Tectonics of Zagros orogenic belt of Iran: New data and interpretations. *Tectonophysics* 229: 211-238.
- Ao, S. J., Xiao, W. J., Han, C. M., Mao, Q. G. and Zhang, J. E. (2010) Geochronology and geochemistry of early Permian mafic-ultramafic complexes in the Beishan area, Xinjiang, NW China: implications for late Paleozoic tectonic evolution of the southern Altaids. *Gondwana Research* 18: 466-478.

- Aoki, K. I. and Shiba, I. (1973) Pyroxenes from Iherzolite Inclusions of Itinome-Gata, Japan. *Lithos* 6: 41-51.
- Avanzinelli, R., Bindi, L., Menchetti, S. and Conticelli, S. (2004) Crystallization and genesis of per alkaline magmas from Pantelleria volcano, Italy: an integrated petrological and crystal-chemical. *Lithos* 73(1-2): 41-69.
- Aydin, F., Karsli, O. and Chen, B. (2008) Petrogenesis of the Neogene alkaline volcanics with implications for post-collisional lithospheric thinning of the Eastern Pontides, NE Turkey. *Lithos* 104: 249-266.
- Aydin, F., Karsli, O. and Sadiklar, M. B. (2000) Petrologic significance of the complexly zoned clinopyroxenes in the volcanic rocks from Eastern Pontides (NE-Turkey). *Beihefte zum European Journal of Mineralogy* 12: 5.
- Aydin, F., Karsli, O., Sadiklar, M. B. and Altherr, R. (2001) Mineralogy and chemical characteristics of the sector and oscillatory zoned diopsides from Pliocene alkaline volcanic suites, South of Trabzon/NE-Turkey. *Beihefte zum European Journal of Mineralogy* 13: 17.
- Babakhani, A. R. and Khan Nazer, H. (1997) Geological Quadrangle Map and report 1:100000 Lahrud, No.5567. Geological Survey of Iran, Tehran, Iran (in Persian).
- Barton, M., Varekamp, J. C. and Van Bergen, M. J. (1982) Complex zoning of clinopyroxenes in the lavas of Vulcini, Latium, Italy: Evidence for Magma Mixing. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 14: 361-388.
- Beccaluva, L., Macciotta, G., Piccardo, G. B. and Zeda, O. (1989) Clinopyroxene composition of ophiolite basalts as petrogenetic indicator. *Chemical Geology* 77: 165-182.
- Berger, J., Féménias, O., Mercier, J. C. C. and Demaiffe, D. (2005): Ocean-floor hydrothermal metamorphism in the Limousin ophiolites (western French Massif Central): evidence of a rare preserved. *Journal of Metamorphic Geology* 23: 795-812.
- Berndt, J., Koepke, J. and Holtz, F. (2005) An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa. *Journal of Petrology* 46: 135-167.
- Bertrand, P. and Mercier, J. C. (1985) The mutual solubility of coexisting ortho- and clinopyroxene: toward an absolute geothermometer for natural system? *Earth and Planetary Science Letters* 76: 109-122.
- Bindi, L., Cellai, D., Melluso, L., Conticelli, S., Morra, V. and Menchetti, S. (1999) Crystal chemistry of clinopyroxene from alkaline undersaturated rocks of the Monte Vulture Volcano, Italy. *Lithos* 46: 259-274.
- Botcharnikov, R. E., Koepke, J., Holtz, F., McCammon, C. and Wilke, M. (2005) The effect of water activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferro-basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 5071-5085.
- Cameron, M. and Papike, J. J. (1981) Structural and chemical variations. *American Mineralogist* 66: 1-50.
- Castro, A., Aghazadeh, M., Badrzadeh, Z. and Chichorro, M. (2013) Late Eocene-Oligocene post-collisional monzonitic intrusions from the Alborz magmatic belt, NW Iran: An example of monzonite magma generation from a metasomatized mantle source. *Lithos* 180-181: 109-127.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1992) An Introduction to the Rock forming minerals. 2nd edition, single chain silicates. Longman, London, UK.
- Dobosi, G. and Horváth, I. (1988) High- and low-pressure cognate clinopyroxenes from alkali lamprophyres of the Velence and Buda Mountains. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen* 158: 2-412.
- Droop, G. T. R. (1987) A general equation for estimating Fe³⁺ in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analysis, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine* 51: 431-437.

- France, L., Ildefonse, B., Koepke, J. and Bech, F. (2010) A new method to estimate the oxidation state of basaltic series from microprobe analyses. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 189: 340-346.
- Hamilton, D. L., Burnham, C. W. and Osborn, E. F. (1964) The stability of water and effects of oxygen fugacity and water content crystallization of mafic magma. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 4: 21-39.
- Helz, R. T. (1973) Phase relations of basalts in their melting range at $P_{H_2O} = 5$ kb as a function of oxygen fugacity. *Journal of Petrology* 17: 139-193.
- Hoskin, P. W. O., Arslan, M. and Aslan, Z. (1998) Clinopyroxene phenocryst formation in an alkaline magma: Interpretations from oscillatory zoning. *Goldschmidt Conference, Mineralogical Magazine Abstracts* 62: 653-654.
- Johnson, C. L., Hudson, S. M., Rowe, H. D. and Efendiyeva, M. A. (2010) Geochemical constraints on the Palaeocene–Miocene evolution of eastern Azerbaijan, with implications for the South Caspian Basin and eastern Paratethys. *Basin Research* 22: 733–750.
- Kazmin, V. G. and Tikhonova, N. F. (2006) Late Cretaceous–Eocene marginal seas in the Black Sea–Caspian region: Paleotectonic reconstructions. *Geotectonics* 40(3): 169-182.
- Kress, V. C. and Carmichael, I. S. E. (1988) Stoichiometry of the iron oxidation reaction in silicate melts. *American Mineralogist* 73: 1267-1274.
- Kretz, R. (1994) *Metamorphic Crystallization*. John Wiley & Sons, New York, US.
- Lebas, N. J. (1962) the role of aluminous in igneous clinopyroxenes with relation to their parentage. *American Journal of Science* 260: 267-288.
- Leterrier, J., Maury, R. C., Thonon, P., Girard, D. and Marchal, M. (1982) Clinopyroxene Composition as a Method of Identification of the Magmatic Affinities of Paleo-Volcanic Series. *Earth and Planetary Science Letters* 59: 139-154.
- Lindsley, D. H. (1983) Pyroxene thermometry. *American Mineralogist* 68: 477-493.
- Masson, F., Djamour, Y., Van Gorp, S., Chéry, J., Tavakoli, F., Nankali, H. and Vernant, P. (2006) Extension in NW Iran driven by the motion of the south Caspian basin. *Earth and Planetary Science Letters* 252: 180-188.
- Mobashergarmi, M. (2013) Petrological, petrographical and geochemical studies of basaltic rocks in south Germe (Ardabil province). MSc thesis, University of Tabriz, Tabriz, Iran (in Persian).
- Mobashergarmi, M., Akbari, Z. and Jamshedi Badr, M. (2015) Geochemistry, Petrogenesis and Origin Magmatic Evolution in the Olivine Gabbro Dikes of SW Germe city. *Iranian Journal of Petrology* 6(24): 65-86 (in Persian).
- Molina, J., Scarrow, J., Montero, P. G. and Bea, F. (2009) High-Ti amphibole as a petrogenetic indicator of magma chemistry: evidence for mildly alkalic-hybrid melts during evolution of Variscan basic-ultrabasic magmatism of Central Iberia. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 158: 69-98.
- Moretti, R. (2005) Polymerization, basicity, oxidation state and their role in ionic modelling of silicate melts. *Geophysics* 48: 583-608.
- Morimoto, N., Fabrice, J., Ferguson, A., Ginzburg, I. V., Ross, M., Seifert, F. A., Zussman, J., Akoi, K. I. and Gottardi, G. (1988) Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogical Magazine* 52: 535-55.
- Nabavi, M. H. (1976) *Introduction to geology of Iran*, Publication by Geological survey of Iran (in Persian).
- Negro, A. D., Carbonin, S., Molin, G. M., Cundari, A., Piccirillo, E. M. (1982) Intracrystalline Cation Distribution in Natural Clinopyroxenes of Tholeiitic, Transitional, and Alkaline Basaltic Rocks. In: *Advances in Physical Geochemistry*. *Advances in Physical Geochemistry* (Ed. Saxena S. K.) Springer, New York, US.

- Nimis, P. and Taylor, W. R. (2000) Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part I. Calibration and testing of the Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 139: 541-554.
- Nisbet, E. G., Pearce, J. A. (1997) Clinopyroxene composition of mafic lavas from different tectonic settings. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 63: 161-173.
- Nosova, A. A., Sazonova, L. V., Narkisova, V. V. and Simakin, S. G. (2002) Minor elements in clinopyroxene from Paleozoic volcanics of the Tagil Island arc in the Central Urals. *Geochemistry International* 40: 219-232.
- Papike, J. J., Cameron, K. L. and Baldwin, K. (1974) Amphiboles and pyroxenes: characterization of other than quadrilateral components and estimates of ferric iron from microprobe data. *Geology Society of America* 6: 1053-1054.
- Princivalle, F., Tirone, M. and Comin-Chiaromonte, P. (2000) Clinopyroxenes from metasomatized spinel-peridotite mantle xenoliths from Nemby (Paraguay): crystal chemistry and petrological implications. *Mineralogy and Petrology* 70: 25-35.
- Putirka, K. D. (2008) Thermometers and barometers for volcanic systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 69: 61-120.
- Putirka, K. D., Mikaelian, H., Ryerson, F. and Shaw, H. (2003) New clinopyroxene-liquid thermobarometers for mafic, evolved, and volatile-bearing lava compositions, with applications to lavas from Tibet and Snake River Plain, Idaho. *American Mineralogist* 88: 1542-1554.
- Ridolfi, F., Renzulli, A. and Puerini, M. (2010). Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 160: 45-66.
- Schweitzer, E. L., Papike, J. J. and Bence, A. E. (1979) Statistical analysis of clinopyroxenes from deep-sea basalts *American Mineralogist* 64: 501-513.
- Soesoo, A (1997) a multivariate statistical analysis of clinopyroxene composition: empirical coordinates for the crystallization PT-estimations. *Geological Society of Sweden (Geologiska Föreningen)* 119: 55-60.
- Vincent, S. J., Morton, A. C., Carter, A., Gibbs, S. and Bara-badze, T. G. (2007) Oligocene uplift of the Western Greater Caucasus: an effect of initial Arabia Eurasia collision. *Terra Nova* 19: 160-166.
- Vollmer, R., Johnston, K., Ghiara, M. R., Lirer, L. and Munno, R. (1981) Sr isotope geochemistry of megacrysts from continental rift and converging plate margin alkaline volcanism in South Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 11: 317-327.
- Wass, S. Y. (1979) Multiple origins of clinopyroxenes in alkali basaltic rocks. *Lithos* 12:115-132.
- Whitney, D. L. and Evans, B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* 95: 185-187.
- Zhu, Y. and Ogasawara, Y. (2004) Clinopyroxene phenocrysts (with green salite cores) in trachybasalts: implications for two magma chambers under the Kokchetav UHP massif, North Kazakhstan. *Journal of Asian Earth Sciences* 22: 517-527.