

ANNIBALE MOTTANA

DETERMINAZIONE RAPIDA ROENTGENOGRAFICA
DEI PIROSSENI DELLE ECLOGITI (*)

SUMMARY. — *Determination of omphacitic pyroxenes by a rapid x-ray method.* Thirty pyroxenes from eclogites and related rocks, whose chemical composition and cell parameters had been previously determined by EDGAR, MOTTANA and MACRAE (Miner. Mag., in press), have been studied by powder diffractometer techniques in order to find a rapid x-ray method of determination of their jadeite contents. In the range from 5 to 15% Jd, the jadeite content in mole percent can be determined with an accuracy of $\pm 2\%$ using the following regression equations valid for $\text{CuK}\alpha$ radiation (fig. 1):

$$\Delta 2\theta (310-31\bar{1}) = 0.743 - 0.027 \text{ Jd}$$

$$\Delta 2\theta (22\bar{1}-310) = 0.332 + 0.020 \text{ Jd}$$

For jadeite contents greater than 20% the angular distance between the same peaks allows a determination of the jadeite content with an accuracy of $\pm 5\%$ using the following regression equations (fig. 1):

$$\Delta 2\theta (310-31\bar{1}) = 0.733 - 0.014 \text{ Jd}$$

$$\Delta 2\theta (22\bar{1}-310) = 0.388 + 0.0115 \text{ Jd}$$

The second equation gives only an approximate estimation of the jadeite content, whilst a better result can be obtained by splitting the regression line in two sections, the first one from 20 to 40% Jd, having as regression equation:

$$\Delta 2\theta (22\bar{1}-310) = 0.302 + 0.0145 \text{ Jd}$$

the second one from 40% Jd to the value of the miscibility gap (about 50% Jd) and with the regression equation:

$$\Delta 2\theta (22\bar{1}-310) = 0.188 + 0.015 \text{ Jd}$$

Alternatively an accuracy of $\pm 5\%$ Jd may be obtained using the migration of the 220 peak, for the range from 20 to 50% Jd, or the 311 peak, for the whole

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Milano nel quadro dei programmi della sez. IV del Centro Nazionale di Studi Geologico-Petrografici sulle Alpi del C.N.R.

range of variability of the sodic pyroxenes (5 to 50% Jd), both measured against a silicon internal standard (fig. 2 and 3):

$$2\theta (220) = 27.506 + 0.0161 \text{ Jd}$$

$$2\theta (311) = 39.181 + 0.021 \text{ Jd}$$

In order to improve the accuracy, particularly for omphacites with low jadeite contents, measurements of the shift in the 311 plane followed by an equation based on $\Delta 2\theta$ is recommended.

The reasons of the non-continuity of most regression lines in the whole range of jadeite contents of the omphacites are briefly discussed: indeed x-ray properties seem to agree with SMULIKOWSKI's (1968) opinion that the pyroxenes of garnet pyroxenites of igneous origin («type A eclogites», COLEMAN *et al*, 1965) should not be included among true omphacites.

Introduzione.

Le eclogiti (HAÜY, 1822) sono rocce essenzialmente bimineraliche costituite da granato e pirosseno sodico. Originariamente ESKOLA (1921) le disse rocce appartenenti a un'unica facies di alta temperatura e pressione; ora invece molti autori sostengono che esse possono essersi formate in tutte le facies metamorfiche per particolari condizioni di rapporto pressione/temperatura e tendono a chiamare diversamente (griquaiti, ariegiti) rocce analoghe chiaramente derivate dalla cristallizzazione di magmi suberostali.

La composizione chimica dei minerali che compongono le rocce eclogitiche *l. s.* è l'indicatore delle loro condizioni di formazione (SMULIKOWSKI, 1964, 1968; ESSENE e FYFE, 1967). Senonchè l'analisi chimica non solo richiede la separazione di alquanto materiale puro, ma anche è lunga e generalmente laboriosa. Per la normale pratica petrografica si rende perciò consigliabile una determinazione approssimativa della composizione di questi minerali, basata sulla misura delle loro proprietà fisiche. Per il granato esistono da tempo efficaci diagrammi determinativi; al contrario per l'onfacite (omphacite) la presenza di molteplici diadochie rende la correlazione tra composizione chimica e proprietà fisiche un problema complesso.

Cenni bibliografici.

Per l'onfacite i metodi ottici, studiati da TROEGER (1951), non danno risultati apprezzabili, come ammette l'autore stesso (1967, p. 412). In seguito sono stati tentati metodi roentgenografici o misti ottico-roentgenografici. ZWAAN (1954) per primo osservò che i piro-

seni onfacitici hanno uno spettro di diffrazione transizionale tra quello del diopside e quello dei pirosseni alcalini. GINZBURG e SIDORENKO (1964) hanno poi mostrato che, dall'esame qualitativo dei diffrattogrammi, è possibile suddividere le onfaciti in tre tipi strutturali che giacciono in aree diverse del triangolo $\text{NaAl}-\text{NaFe}^{3+}-\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$; il loro studio non tende però a determinazioni quantitative. ESSENE e FYFE (1967) hanno proiettato la variazione di n_{γ} e di d_{221} nel triangolo Aug-Jd-Ac e asseriscono di poter con ciò determinare la composizione dei pirosseni sodici di bassa temperatura (tipo C di COLEMAN e coll., 1965) in termini di queste tre molecole con un'approssimazione del 5%. SEKI e ONUKI (1967) hanno messo in relazione le variazioni nella cella elementare di nove pirosseni di scisti glaucofanici ed eclogiti con il contenuto di diopside e giadeite, essenzialmente per dimostrare l'inesistenza di una lacuna di miscibilità nella serie diopside-giadeite.

Infine EDGAR, MOTTANA e MACRAE (1968) hanno studiato le variazioni delle dimensioni della cella elementare di 55 pirosseni di rocce eclogitiche *l. s.* ed hanno dimostrato la possibilità di determinare il rapporto Di/Jd con una precisione di $\pm 5\%$. Inoltre essi hanno dimostrato che le onfaciti dei tre gruppi genetici suggeriti da SMULIKOWSKI (1964) si differenziano già nel rapporto Di/Jd, senza tener conto della presenza in soluzione solida di Hd, Ac, Tsch, ecc.

Per l'uso della curva determinativa da essi proposta è richiesto l'impiego di mezzi tecnici non usuali (calcolatore elettronico). Ciò ne costituisce indubbiamente uno svantaggio agli occhi del geologo-petrografo e ne limita l'uso. Si è quindi studiata la possibilità di trovare un metodo roentgenografico semplice, tale da permettere la determinazione del contenuto di giadeite del pirosseno in base alla misura di pochi elementi facilmente identificabili in un normale spettro di diffrazione di polvere. Tanto il metodo di ZWAAN (1954), basato sulla separazione angolare di righe caratteristiche e avente il vantaggio di non richiedere l'aggiunta di uno standard interno, quanto il metodo della migrazione di singoli picchi misurati contro lo standard interno di silicio metallico ⁽¹⁾ sono stati presi in considerazione ed entrambi hanno dato risultati soddisfacenti.

(¹) Questo procedimento fu usato per i pirosseni onfacitici da KUSHIRO (1965) nel suo studio delle soluzioni solide di diopside e giadeite cristallizzate ad alta pressione nel sistema diopside-albite. Egli però non rese note le sue curve determinative.

TABELLA 1.

*Contenuto di giadeite e riflessioni caratteristiche
dei pirosseni onfacitici esaminati.*

Località	%Jd	220	221	310	311	311
Kupplerbrunn, Austria	27.2	27.86	30.02	30.60	31.02	39.60
Burgstein, Austria	27.9	27.98	30.06	30.75	31.07	39.80
Ballyshannon, Eire	4.6	27.81	29.94	n. m.	30.98	n. m.
Silberbach, Germania	22.4	27.88	30.04	30.64	31.07	39.58
Leverburgh, Scozia	9.0	27.69	29.92	30.42	30.94	39.31
Lyell Hgw., Tasmania	28.3	27.92	30.04	30.72	31.08	39.64
Junetion School, California	35.8	28.19	30.17	31.04	—	40.07
Valley Ford, California	31.5	28.05	30.08	30.84	—	39.93
Healdsburg, California	31.4	28.10	30.07	30.92	—	n. m.
Burlington pen., Canada	33.0	27.99	30.06	30.84	31.11	39.84
Biella, Italia	38.0	28.17	30.18	31.04	31.22	40.11
Lago Muerone, Italia	45.0	28.21	30.19	31.05	—	40.12
Quincinetto, Italia	46.0	28.22	30.25	31.15	—	40.24
(Val Pellice?), Italia	23.0	27.84	29.98	30.57	31.01	39.57
Nowa Wieś, Polonia	36.0	28.02	30.10	30.86	31.17	39.84
Mellichen, Svizzera	45.0	28.12	30.17	31.05	—	40.05
Cabo Ortegal, Spagna	26.0	27.95	30.06	30.73	n. m.	39.69
Lherz, Francia	7.0	27.76	29.92	30.42	30.95	39.36
Lherz, Francia	8.0	27.77	29.95	30.43	30.96	39.35
(Silberbach?), Germania	20.0	27.90	30.04	30.70	31.08	39.62
Cratere Salt Lake, Hawaii	14.0	27.84	29.92	30.54	30.89	39.51
Cratere Salt Lake, Hawaii	13.0	27.77	29.93	30.52	30.90	39.44
Bultfontein, Sudafrica	11.0	27.85	29.99	30.56	31.02	39.48
Roberts-Victor, Sudafrica	28.3	27.98	30.03	30.82	n. m.	39.89
Roberts-Victor, Sudafrica *	41.0	n. m.	30.23	30.96	31.20	39.97
Valley Ford, California *	47.0	28.09	30.11	30.91	—	39.96
Valley Ford, California	36.0	28.11	30.12	30.95	—	n. m.
Uja di Ciamprella, Italia	39.0	28.19	30.19	31.02	—	40.14
Pian Comune, Italia	34.7	28.08	30.13	30.96	31.07	40.03
Findelen, Svizzera	42.0	28.16	30.16	30.99	—	40.07

Note:

n. m. = non misurato (picco poco intenso, sfumato o contaminato da impurezze);

— = picco non presente o non misurabile perchè sovrapposto a 310;

* = picco o pirosseno di cui non si è tenuto conto nel calcolo dell'equazione di regressione.

METODOLOGIA. Trenta pirosseni usati originariamente da EDGAR, MOTTANA e MACRAE (1968) per la determinazione delle costanti della cella elementare e di composizione chimica nota o analizzati con la sonda elettronica, sono stati esaminati ai raggi X con un diffrattometro Philips Norelco munito di monocromatore autofocheggiante. Condizioni strumentali: radiazione $\text{CuK}\alpha$, 35 KV, 18 mA, finestre $1^\circ - 4 \text{ mm} - 1^\circ$, scala 4 o 8, tempo 4 o 8, amplificatore 0,6 o 0,8. A tutti i preparati su portacampione di plexiglas a curvatura variabile è stato aggiunto silicio metallico purissimo come standard interno. La lettura dei picchi è stata fatta a due terzi dell'altezza di ciascuno e la correzione per il trascinarsi è stata apporata mediante estrapolazione lineare tra i picchi 111 e 220 del silicio. Le letture di 2θ sono state effettuate in millesimi di grado mediante un regolo speciale il cui errore massimo di precisione e riproducibilità è $\pm 0,005^\circ 2\theta$. Le letture angolari sono state quindi arrotondate al centesimo di grado, valore più normalmente ottenibile in un diffrattogramma e che non comporta una riduzione sensibile di precisione.

Risultati sperimentali.

Picchi che si prestino alla determinazione delle variazioni di composizione di una soluzione solida debbono possedere le seguenti caratteristiche:

- a) essere facilmente ed univocamente identificabili;
- b) avere una larga variazione al variare della composizione della soluzione solida esaminata, con la minima variazione possibile ad opera di altre diadochie presenti nel minerale;
- c) essere intensi a sufficienza, tanto da risaltare anche se il minerale investigato non è perfettamente privo di impurità di altri minerali.

I picchi delle onfaciti che meglio rispettano le condizioni surriportate, nel settore angolare investigabile col diffrattometro, sono, con l'indicizzazione di WARNER (1964):

220	a	27.65	28.35	2θ $\text{CuK}\alpha$
221		29.85	- 30.25	
310		30.30	- 31.15	
311		30.90	- 31.20	
311		39.35	- 40.25	

NB: espresso
come gradi e
centesimi di grado.

Lo spettro di polvere delle onfaciti è, come era già stato osservato da ZWAAN (1954), intermedio tra quello del diopside e quello della giadeite. In particolare il primo presenta tre picchi di inten-

sità decrescente ($22\bar{1}$, 310 e $31\bar{1}$), che nel prodotto sintetico sono rispettivamente a 29.853 , 30.274 e $30.882^\circ 2\theta$ $\text{CuK}\alpha$ (NOLAN e EDGAR, 1963); la seconda ha in questo stesso intervallo due soli picchi, rispettivamente a 30.59_4 e $31.60_3^\circ 2\theta$ $\text{CuK}\alpha$ (COLEMAN e CLARK, 1968: materiale naturale col 98% Jd).

Il secondo picco della giadeite è dato dalla sovrapposizione dei riflessi dei piani reticolari 310 e $31\bar{1}$ ed è quindi intenso come o più del primo⁽²⁾. Pirosseni di composizione intermedia tra diopside e giadeite (onfaciti *l. s.*) mostrano una diminuzione progressiva della distanza tra i picchi 310 e $31\bar{1}$ al crescere del contenuto di giadeite, fino a che i due picchi si confondono per un contenuto di giadeite del 30-35% (questo valore limite è leggermente influenzato dal contenuto in acmite del pirosseno).

La variazione della separazione angolare dei due picchi suddetti nei pirosseni esaminati è data dalla fig. 1. Per un contenuto di giadeite inferiore al 15% la variazione è rigorosamente lineare, secondo una retta di equazione

$$\Delta 2\theta(310-31\bar{1}) = 0.743 - 0.027 \text{ Jd}$$

che ha un coefficiente di correlazione altissimo ($r = 0.970$).

Ad un livello di confidenza massimo (99%) il corrispondente valore teorico di r è 0.917.

Per un contenuto di giadeite superiore al 20% i punti sperimentali sono distribuiti in modo più irregolare e la retta di regressione, di equazione

$$\Delta 2\theta(310-31\bar{1}) = 0.733 - 0.014 \text{ Jd}$$

ha un coefficiente di correlazione decisamente inferiore ($r = 0.810$), ma presenta pur sempre una confidenza superiore al 99% (valore teorico di $r = 0.765$).

Proiettando la separazione angolare tra $22\bar{1}$ e 310 (oltre 30-35% Jd: $310 + 31\bar{1}$) in funzione del contenuto di giadeite del pirosseno si ottiene un'altra retta, interrotta come la precedente tra il 15 e il 20% Jd. Il tratto di sinistra, di equazione di regressione

$$\Delta 2\theta(22\bar{1}-310) = 0.332 + 0.020 \text{ Jd}$$

(²) Si è presa in considerazione la possibilità di determinare il contenuto di giadeite delle onfaciti in base a misure di intensità relativa di questi e di altri picchi; i risultati ottenuti inducono però a credere che questo metodo non abbia possibilità di applicazione pratica.

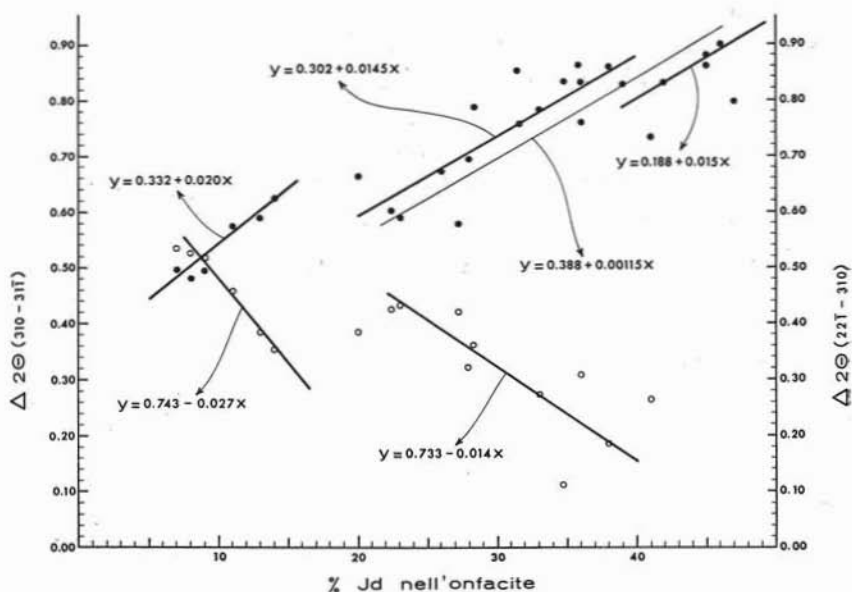


Fig. 1. — Variazione delle differenze angolari dei picchi 310-311 (cerchi vuoti) e dei picchi 221-310 (cerchi pieni) in funzione del contenuto di giadeite nei pirosseni esaminati. Ai punti determinati sperimentalmente sono sovrapposte le relative rette di regressione (ved. riferimenti nel testo).

mostra una significatività decisamente superiore ($r = 0.954$ contro $r_{\text{teor}} = 0.917$ al 99% liv. confidenza) a quello di destra, di equazione

$$\Delta 2\theta(221-310) = 0.388 + 0.0115 Jd$$

il cui coefficiente di correlazione è $r = 0.854$ ($r_{\text{teor}} = 0.549$ al 99% liv. confidenza).

Il valore per cui le curve di regressione sono interrotte coincide grosso modo col tenore di giadeite indicato da GINZBURG e SIDORENKO (1964) per il passaggio dal tipo strutturale dell'augite a quello di uno dei sottipi di onfacite da essi proposti. Sembra quindi che le proprietà roentgenografiche tendano a confermare l'opinione espressa da TROEGER (1962) e da SMULIKOWSKI (1964) che i pirosseni con meno del 20% Jd non dovrebbero essere considerati onfaciti e che essi sono tipici non delle eclogiti p. d., ma di rocce granatifero-pirosseniche di origine ignea.

Un esame più accurato suggerisce inoltre di suddividere la sezione di retta di regressione inerente le onfaciti p. d. in due tratti distinti, con una interruzione al 40% Jd. Questo valore corrisponde approssimativamente al limite di separabilità sui diffrattogrammi dei picchi 310 e 31 $\bar{1}$ e sembra perciò giustificato anche da considerazioni pratiche.

Le equazioni di regressione corrispondenti a questi due spezzoni, determinate con una regressione indipendente, sono:

$$\Delta 2\theta(22\bar{1}-310) = 0.302 + 0.0145 Jd$$

$$\Delta 2\theta(22\bar{1}-310 + 31\bar{1}) = 0.188 + 0.015 Jd$$

I loro rispettivi coefficienti di correlazione sono 0.835 e 0.949. Il primo, relativo allo spezzone compreso tra 20 e 40% Jd, ha una significatività elevata, decisamente superiore a r_{teor} che è 0.606 al 99% di livello di confidenza; il secondo coincide praticamente col valore di r_{teor} corrispondente al livello di confidenza del 95% (0.950).

Pur con un certo spazio di ambiguità dovuto alla sovrapposizione dei valori di più spezzoni di curva (ambiguità peraltro riducibile se si ha una conoscenza a priori della roccia d'origine del pirosseno in esame), è quindi possibile determinare il contenuto di giadeite dei pirosseni con un alto grado di precisione in base alla misura della distanza angolare di due picchi: le augiti giadeitiche si possono determinare, con la sezione sinistra delle rette di regressione, con un errore massimo di $\pm 2\%$ Jd; con la sezione di destra le onfaciti p. d. si determinano con un errore di $\pm 5\%$ Jd circa.

Il metodo della migrazione di un singolo picco è stato applicato con successo ai picchi 220 e 311. Il primo picco (fig. 2) risulta utilizzabile ai fini diagnostici solo in parte. Per tenori di giadeite inferiori al 20% infatti la retta di regressione, di equazione

$$2\theta(220) = 27.725 + 0.0066 Jd$$

mostra una inclinazione molto blanda e inoltre ha un coefficiente di correlazione $r = 0.669$ che, per quanto significativo ($r_{\text{teor}} = 0.632$ al 95% liv. confidenza), è tuttavia il peggiore tra quanti studiati. La seconda parte della retta, valida per il campo di tenori di giadeite tipico delle vere onfaciti, presenta invece un alto grado di attendibilità, come, per la retta di regressione di equazione

$$2\theta(220) = 27.506 + 0.016 Jd$$

si può dedurre dall'alto valore del coefficiente di correlazione ($r = 0.904$) in confronto a quello teorico ($r_{\text{teor}} = 0.575$ a 99% liv. confidenza).

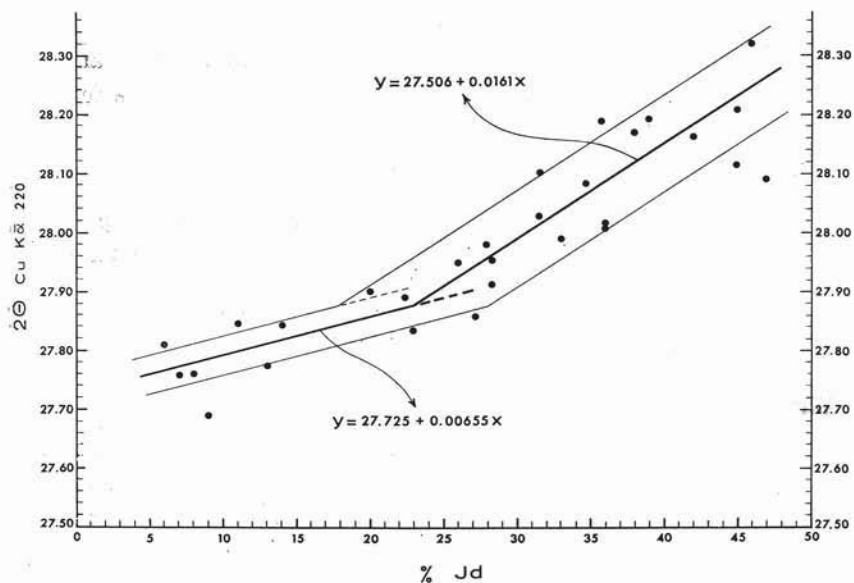


Fig. 2. — Migrazione della posizione angolare del picco 220 in funzione del contenuto di giadeite nei pirosseni esaminati. Parallelamente alla retta di regressione (tratto grosso) sono tracciate le rette corrispondenti a un errore di determinazione di $\pm 5\%$ Jd (tratto sottile).

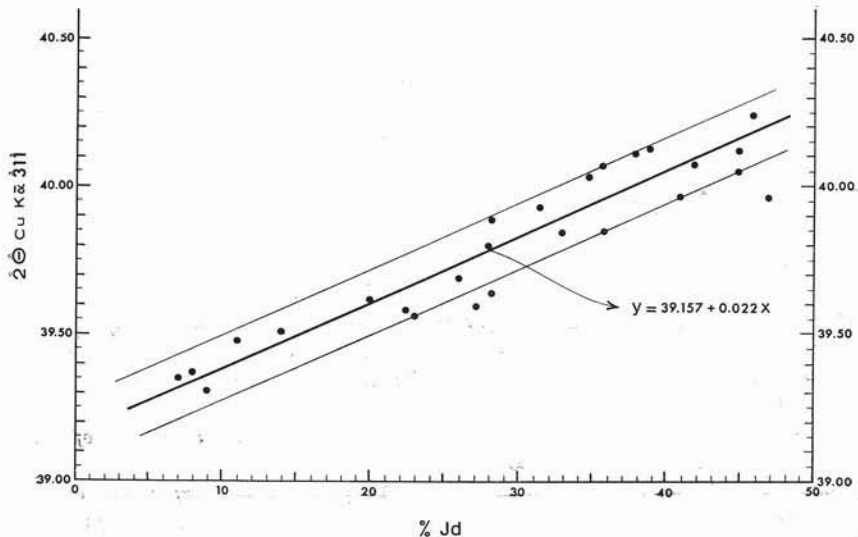


Fig. 3. — Migrazione della posizione angolare del picco 311 in funzione del contenuto di giadeite dei pirosseni esaminati. I valori determinati sperimentalmente sono dispersi in una fascia di $\pm 5\%$ Jd attorno alla retta di regressione.

Una attendibilità ancora superiore si ottiene determinando i pirosseni sodici, nell'intero spettro di composizioni studiate, mediante la migrazione del picco 311, la cui retta determinativa ha equazione di regressione

$$2\theta (311) = 39.181 + 0.021 Jd$$

Non solo infatti il coefficiente di correlazione è tra i più alti determinati ($r_{\text{calc}} = 0.941$ contro $r_{\text{teor}} = 0.496$ al 99% liv. confidenza), specie in considerazione dell'alto numero di punti sperimentali usati nel calcolarlo, ma anche dall'esame qualitativo della fig. 3, balza all'occhio che quasi tutti i punti cadono nella fascia di $\pm 5\%$ Jd.

In conclusione: con la semplice misura della posizione assoluta della riflessione reticolare 311 (o in subordine di 220) oppure con la misura della separazione angolare tra le riflessioni $22\bar{1}$ e 310 o 310 e $31\bar{1}$ è possibile determinare il contenuto di giadeite dei pirosseni onfacitici con una precisione di $\pm 5\%$ Jd, con un aumento della precisione a $\pm 2\%$ Jd per il campo delle augiti sodiche (« diopsidi giadeitici » AA.).

Il problema della interpretazione petrogenetica delle rocce granatifero-pirosseniche risulta così semplificato e reso indipendente dall'uso di calcolatori elettronici con evidente vantaggio per la normale ricerca geologico-petrografica.

Parte del lavoro sperimentale è stata svolta presso il Department of Geology della University of Western Ontario, nel corso di una ricerca sovvenzionata dalla N.A.T.O. Il dr. A. D. Edgar ha generosamente donato concentrati separati di onfaciti, analizzate in microsonda elettronica dal dr. N. D. MacRae.

Milano, Istituto di Mineralogia Petrografia e Geochimica della Università, settembre 1968.

BIBLIOGRAFIA

- COLEMAN R. G., LEE D. E., BEATTY L. B., BRANNOCK W. W. (1965), *Eclogites and eclogites: their differences and similarities*. Bull. Geol. Soc. America, 76, 483-508.
- COLEMAN R. G., CLARK J. R. (1968), *Pyroxenes in the blueschists facies of California*. Amer. Jour. Sci., 266, 43-59.
- EDGAR A. D., MOTTANA A., MACRAE, N. D. (1968), *The chemistry and cell parameters of omphacites and related pyroxenes*. Miner. Mag. (in stampa).
- ESKOLA P. (1921), *On the eclogites of Norway*. Vidensk. selskaps Skr. Kristiania, I. Mat. naturvid. Kl., 8, 1-118.

- ESSENE E. J., FYFE W. S. (1967), *Omphacite in the californian metamorphic rocks*. Contr. Mineral. and Petrol., 15, 1-23.
- GINZBURG I. V., SIDORENKO G. A. (1964), *Use of x-ray powder patterns to determine some crystal chemical characteristic of the pyroxenes*. Mineraly SSSR, Trudy, 15, 81-107 (trad. inglese: Geoch. Inter., 1, 536-562).
- HAÛY R. J. de (1822), *Traité de minéralogie*. II^e ed., Bachelier ed., Parigi.
- KUSHIRO I. (1965), *Clinopyroxenes solid solutions at high pressures*. Carnegie Inst. Washington Year Book, 64, 112-117.
- NOLAN J., EDGAR A. D. (1963), *An x-ray investigation of synthetic pyroxenes in the system acmite-diopside-water at 1000 kg/cm² water-vapour pressure*. Miner. Mag., 33, 625-634.
- SEKI Y., ONUKI H. (1967), *Variation of unit-cell dimensions in natural jadeite-diopside mineral series*. Jour. Japan. Ass. Min. Petr. Econ. Geol., 58, 233-237.
- SMULIKOWSKI K. (1964), *An attempt at eclogite classification*. Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. géol. géogr., 12, 27-33.
- SMULIKOWSKI K. (1965), *Chemical differentiation of garnets and clinopyroxenes in eclogites*. Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. géol. géogr., 13, 11-18.
- SMULIKOWSKI K. (1968), *Differentiation of eclogites and its possible causes*. Lithos, 1, 89-101.
- TROEGER W. E. (1951), *Ueber den Fassait und über die Einteilung der Klinopyroxene*. N. Jb. Miner. Mh., 132-139.
- TROEGER W. E. (1962), *Zur Systematik und Optik der Chlormelanitreihe*. Tschermak's Min. Petr. Mitt., 3.F., 8, 24-36.
- TROEGER W. E. (1959-1967), *Optische Bestimmung der gesteinsbildender Minerale*. Teil I: *Bestimmungstabellen* (1959) xi + 147 pp., Teil II: *Textband* (1967) xi + 822 pp.
- WARNER J. (1964), *X-ray crystallography of omphacite*. Amer. Min., 49, 1461-1467.
- ZWAAN P. C. (1954), *On the determination of pyroxenes by x-ray powder diagrams*. Leidse Geol. Meded., 19, 167-276.