

Condiciones P-T en xenolitos mantélicos de los volcanes la Banya del Boc y el Puig d'Adri (Girona)

P-T conditions of mantle xenoliths from La Banya del Boc and Puig d'Adri volcanoes (Girona)

V. Oliveras y G. Galán

Departament de Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona. Edifici C(Sur), 08193 Bellaterra, Barcelona. valenti.oliveras@uab.cat

ABSTRACT

Several thermometers and one barometer are used in order to determine the P-T conditions of type I xenoliths enclosed in alkaline mafic lavas from the Catalan Neogene-Quaternary volcanism. Average temperatures from the different thermometers are similar and higher in harzburgites (1106- 1036° C) than in lherzolites (1043- 867° C), and one pyroxenite shows similar T to harzburgites (1078° C). Low standard deviation for the T estimates reflects equilibrium in most samples for the thermometric reactions. Pressure estimates show high uncertainty, except for few samples, the pyroxenite included, which give consistent values (15.0- 9.6 kbar) within the spinel lherzolite field.

Key words: lherzolites, harzburgites, pyroxenites, thermometers, barometers.

Geogaceta, 43 (2007), 19-22
ISSN: 0213683X

Introducción, contexto geológico y objetivos

Los xenolitos mantélicos (tipo I de Frey y Prinz, 1978) en lavas básicas alcalinas ofrecen la oportunidad de conocer la historia térmica del manto litosférico, previa a su fragmentación y arrastre hacia la superficie, ya que la velocidad de emplazamiento suele ser rápida y las interacciones con las lavas encajantes poco significativas. Por otra parte, si se demuestra que los xenolitos están en equilibrio, los datos termobarométricos pueden ayudar a reconstruir la geotermia mantélica.

Xenolitos de tipo I aparecen en las coladas de lava y materiales piroclásticos de los volcanes La Banya del Boc y el Puig d'Adri (Fig. 1), ambos situados en la zona de la Garrotxa, que pertenece al volcanismo de intraplaca continental Neógeno-Cuaternario catalán (Tournon, 1968; Solé Sugrañés, 1978; Araña *et al.*, 1983; Martí *et al.*, 1992). Las lavas encajantes son basaltos alcalinos, basanitas y basanitas leucíticas (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1985; Cebriá *et al.*, 2000), intruidas en un período de distensión post-Alpina, que por edad (Donville 1973a, b, c) y situación se integraría en el rift centro-occidental europeo (Wilson y Downes, 1991).

Entre los xenolitos de tipo I de estos volcanes dominan las lherzolitas y

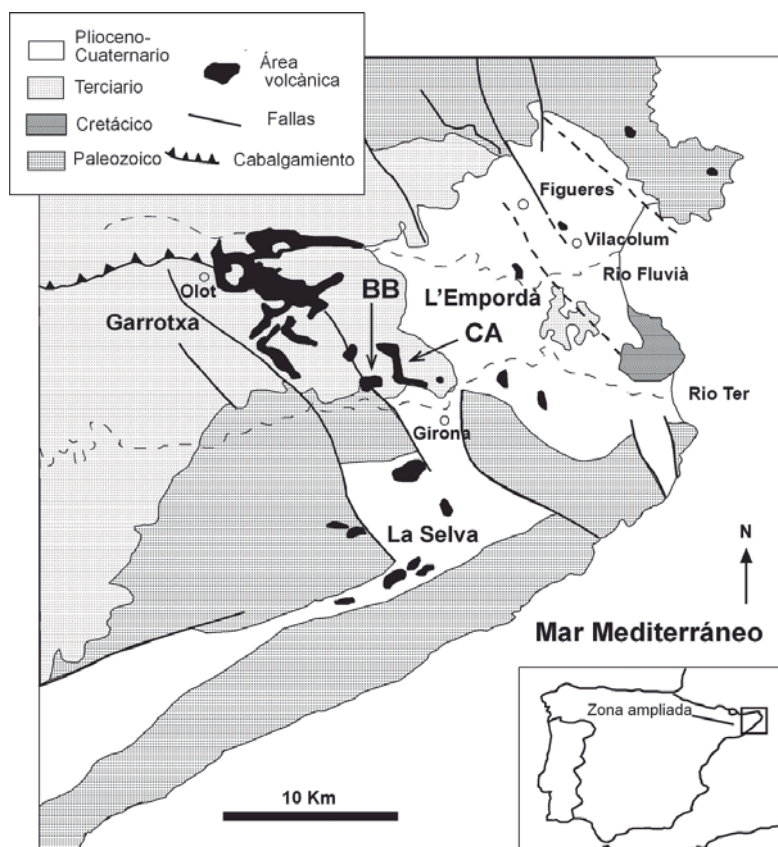


Fig. 1.- Esquema geológico del volcanismo catalán, basado en Solé Sabarís (1962), Tournon (1968) y Guérin *et al.* (1986), con la situación de los volcanes de la Banya del Boc (BB) i del Puig d'Adri (CA).

Fig. 1.- Geological mapping of the Catalan volcanism, based on Solé Sabarís (1962), Tournon (1968) and Guérin *et al.* (1986), showing the location of La Banya del Boc (BB) and Puig d'Adri (CA) volcanoes.

harzburgitas con espinela, pero hay también piroxenitas en menor proporción (Galán, 2004, Oliveras, 2005, Oliveras y Galán, 2006 y Galán *et al.*, 2006, 2008). El objetivo del presente estudio es la determinación de las condiciones P-T de una selección representativa de estos xenolitos (13 lherzolitas, 9 harzburgitas y 1 piroxenita), a partir de la aplicación de termómetros y barómetros adecuados. Para ello se utilizan composiciones químicas de elementos mayores de los minerales, analizados por microsonda electrónica en los «Serveis Científicotècnics» de la Universidad de Barcelona. Los datos obtenidos nos permitirán discutir el estado de equilibrio y la evolución térmica de estos xenolitos.

Petrografía y química mineral

El tamaño de los xenolitos varía de algunos milímetros a varios centímetros (< 5 cm). La proporción modal de olivino (45-88%) en las peridotitas aumenta de las lherzolitas a las harzburgitas y la de clinopiroxeno (19-0%), ortopiroxeno (40-11%) y espinela (4-0%) se correlacionan negativamente con la moda del olivino (Oliveras, 2005), sin saltos importantes entre los dos tipos de rocas. Solo en una lherzolita seleccionada se ha

encontrado anfíbol accesorio y hay también flogopita accesorio en una harzburgita. La piroxenita seleccionada es una websterita olivínica con un 6.9% de olivino modal y sin espinela.

La textura dominante, tanto en peridotitas como en piroxenitas, es protogranular (Mercier y Nicolas, 1975) ($\varnothing > 2\text{mm}$), con bordes rectos o ligeramente curvados entre los cristales y con escasos síntomas de deformación, pero entre las lherzolitas, hay algunas texturas porfidoclásicas, o intermedias entre protogranulares y porfidoclásicas, y mas raramente equigranulares. Los porfidoclastos son mayoritariamente de olivino y ortopiroxeno, y como neocristales hay olivino, ortopiroxeno, clinopiroxeno y espinela, con contactos que pueden ser a 120° . Las texturas pirometamórficas son esporádicas (Pike y Schwarzman, 1976). En dos de las muestras seleccionadas (BB-154-04 y CA-44-05), la espinela muestra coronas de clinopiroxeno, olivino, plagioclasa y neoespinela o está pseudomorfizada por estos mismos minerales.

El rango de forsterita en el olivino de las lherzolitas es 89.1-90.9%, en la mayoría de las harzburgitas alcanza valores más altos (90.7-91.6%), y en las piroxenitas la forsterita es menor

(87.6%). El CaO (0.04-0.15%) aumenta hacia el olivino de las harzburgitas.

El *ortopiroxeno* es enstatita aluminica, cromífero aluminica o cromífera (Morimoto *et al.*, 1988). Sus #Mg y #Cr [$\#Mg = 100 * Mg / (Mg + Fe)$; $\#Cr = 100 * Cr / (Cr + Al)$], ambos parámetros en cationes por fórmula unidad] también aumentan regularmente de lherzolitas a harzburgitas: #Mg y #Cr en lherzolitas son 89.3-91.1 y 4.3-9.8 respectivamente, en harzburgitas 90.3-92.1 y 13.9-19.4 y finalmente, #Mg= 89.4 y #Cr= 15.9 en el ortopiroxeno de la piroxenita. Por otra parte, la concentración de Al_2O_3 (4.8-2.1%) disminuye y la de CaO (0.4-1.5%) aumenta de lherzolitas a harzburgitas. Las concentraciones de Al_2O_3 y CaO en piroxenitas son 2.4 y 1.2% respectivamente.

El *clinopiroxeno* es diópsido y augita, próxima a diópsido, rico en Al, Cr y Na en las lherzolitas, cromífero aluminico en las harzburgitas, y augita cromífera en la piroxenita (Morimoto *et al.*, 1988). También #Mg y #Cr en el clinopiroxeno aumentan de lherzolitas (#Mg: 89.0-91.5; #Cr: 5.6-11.9) a harzburgitas (#Mg: 91.3-93.2; #Cr: 18.2-26.7). En la piroxenita, #Mg es 90.60 y #Cr es 21.3. Igualmente, las concentraciones de Al_2O_3 (2.8-7.3%) y de CaO (19.2-22.3%) disminuyen y aumentan respectivamente hacia las peridotitas mas refractarias.

La *espinela* es espinela ss y cromita magnésiana. Al contrario de los silicatos presenta una correlación inversa entre #Mg y #Cr de lherzolitas a harzburgitas: #Mg y #Cr en lherzolitas varían entre 77.8-72.7 y 7.8-25.5 respectivamente, mientras en las harzburgitas los rangos de estos números son 70.8-64.9 y 43.0-57.8.

Termometría

Para el cálculo de las temperaturas se han usado los siguientes termómetros: (1) dos calibraciones del termómetro clinopiroxeno-ortopiroxeno (Brey y Köhler, 1990; Taylor, 1998; TBKN90 y TT98 respectivamente), la última más apropiada para composiciones más fértiles; (2) la solubilidad del Ca en ortopiroxeno en equilibrio con clinopiroxeno (Brey y Köhler, 1990; TCa-in-opx); (3) la solubilidad Al-Cr en ortopiroxeno coexistente con espinela y olivino (Witt-Eickschen y Seck, 1991; TWS91) y finalmente (4), el intercambio Mg-Fe entre olivino y espinela (Ballhaus *et al.*, 1991; TB91). TBKN90 será utilizado como referencia para comparar los datos de los demás termómetros (Fig. 2).

Termómetros/barómetro	TBKN90	$\pm 1s$	TT98	$\pm 1s$	TCa-in-opx	$\pm 1s$	TWS91	$\pm 1s$	TB91	$\pm 1s$	PKB90	$\pm 1s$
LHERZOLITAS												
BB-16-04	989	21	915	23	975	10	947	4	984	33	11,3	$\pm 2,9$
BB-81-04	1025	21	945	21	990	10	964	13	1181	81	16,2	$\pm 1,2$
BB-26-04 (Eq)	933	4	896	4	958	3	Sin espinela		Sin espinela		14,4	$\pm 1,1$
BB-64-04	1023	9	955	8	981	1	968	2	981	45	15,0	$\pm 1,6$
BB-146-04	1010	5	950	7	975	0	944	1	972	31	18,4	$\pm 1,0$
BB-179-04	1080	6	1058	6	1072	3	1055	14	1031	44	14,0	$\pm 0,0$
BB-154-04	972	21	917	22	963	17	933	4	929	36	12,0	$\pm 1,6$
BB-133-04 (Pf)	952	24	884	24	946	12	906	6	821	39	28,4	$\pm 4,7$
BB-139-04 (Pf)	804	53	772	51	931	10	891	17	950	49	0,1	$\pm 1,1$
CA-44-05	937	29	859	49	976	3	942	3	893	73	0,6	$\pm 1,1$
CA-47-05 (Pf-p)	915	80	892	77	856	4	829	9	844	30	10,4	$\pm 2,4$
CA-47-05 (Pf-n)	853	174	845	162	854	± 1	828	± 9	852	27	13,8	$\pm 2,3$
CA-36-04 (Pf-trans)	792	32	730	23	963	94	933	0	1034	85	-7,9	$\pm 9,4$
CA-45-05	922	41	847	41	981	5	998	8	830	21	4,1	$\pm 1,4$
Media Termómetros $\pm 1s$	950	83	894	83	967	47	942	56	954	102		
HARZBURGITAS												
BB-02-04	1075	8	1030	8	1088	14	1041	17	1070	27	14,0	$\pm 1,1$
BB-74-04	1091	33	1074	28	1128	12	Sin espinela		Sin espinela		13,7	$\pm 7,0$
BB-93-04	1062	13	1028	12	1073	9	1001	11	958	29	11,0	$\pm 2,4$
BB-180-04	1045	10	1018	10	1066	4	1010	6	913	10	9,7	$\pm 6,0$
BB-96-04	1095	9	1051	8	1082	6	993	7	1054	31	12,4	$\pm 1,8$
BB-178-04	1027	17	981	17	1081	11	1045	11	1058	106	0,3	$\pm 4,7$
CA-22-04	1037	21	1023	20	1096	9	1060	8	1063	17	3,2	$\pm 5,4$
CA-50-05	1066	4	1064	6	1099	1	Sin espinela		Sin espinela		3,9	$\pm 3,7$
CA-49-05	1139	5	1121	6	1170	17	Sin espinela		Sin espinela		9,6	$\pm 0,9$
Media Termómetros $\pm 1s$	1071	35	1043	40	1098	32	1025	27	1019	67		
PIROXENITA												
BB-83-04	1078	22	1068	27	1116	4	Sin espinela		Sin espinela		10,8	$\pm 1,6$

Tabla I.- Temperaturas, presiones y desviaciones estándar, a partir de diferentes termómetros y barómetro. Explicación de los acrónimos en el texto. Las lherzolitas equigranulares (Eq), porfidoclásicas (Pf), porfidoclásicas transicionales (Pf-trans), así como datos de porfidoclastos (p) y de neocristales (n), se especifican en la tabla.

Table I. – Temperatures, pressures and standard deviations from different thermometers and barometer. See text for acronyms. Eq stands for equigranular, Pf for porphyroclastic and Pf-trans for transitional porphyroclastic textures in lherzolites. p corresponds to estimates from porphyroclasts and n to estimates from neocrystals.

Los resultados de las temperaturas se pueden ver en la tabla I, expresados como media y desviación estándar ($\pm 1s$) para cada muestra, asumiendo en el cálculo una P de 15 kbar, en el caso de que la reacción termométrica también sea dependiente de la P. En el cálculo se han considerado centros y bordes de minerales en contacto. Para las muestras porfidoclásticas, sólo se especifican separadamente los resultados a partir de porfidoclastos y de neocristales si existen diferencias significativas entre ellos. De la tabla I se deduce: (1) la media de las temperaturas para las lherzolitas es inferior a la de las harzburgitas con todos los termómetros; (2) no se observan saltos significativos entre los dos tipos de peridotitas, si consideramos el rango de T; (3) las medias de los diferentes termómetros son comparables para las peridotitas; (4) las temperaturas de lherzolitas porfidoclásticas a equigranulares están entre las más bajas (eg. BB-133-04, BB-139-04, CA-36-04, CA-47-05, BB-26-04); (5) la incertidumbre ligada a las estimaciones de cada muestra es muy inferior en la mayoría de los casos a 80°C, exceptuando TCa-in-opx y TB91 en la muestra CA-36-04, TBKN90 y TT98 en la muestra CA-47-05 y TB91 en la muestra BB-81-04, todas ellas lherzolitas; (6) no se observan diferencias significativas entre datos de porfidoclastos y de neocristales, exceptuando en la muestra CA-47-05, para la cual el termómetro ortopiroxeno-clinopiroxeno da temperaturas más bajas y menor precisión en los neocristales; finalmente (7), la temperatura de la piroxenita está entre las más altas de las peridotitas.

La correlación entre las dos calibraciones del termómetro clinopiroxeno-ortopiroxeno es buena (Fig. 2a), pero TBKN90 sobreestima la T para las lherzolitas respecto a TT98. TCa-in-opx vs. TBKN90 (Fig. 2b) muestra también una buena correlación, con TCa-in-opx dentro del rango $TBKN90 \pm 50$ para la mayoría de las muestras, excepto para dos lherzolitas de temperaturas más bajas, en las cuales $TCa-in-opx > TBKN90$. TWS91 muestra respecto a TBKN90, una correlación semejante a la anterior (Figs. 2b y c), lo que se explicaría por la utilización de TCa-in-opx en la calibración del termómetro Al-Cr en ortopiroxeno (Witt-Eickschen i Seck, 1991). Finalmente, la correlación TB91 vs TBKN90 es más dispersa (Fig. 2d).

Barometría

El único barómetro calibrado para el dominio de estabilidad de las lherzolitas

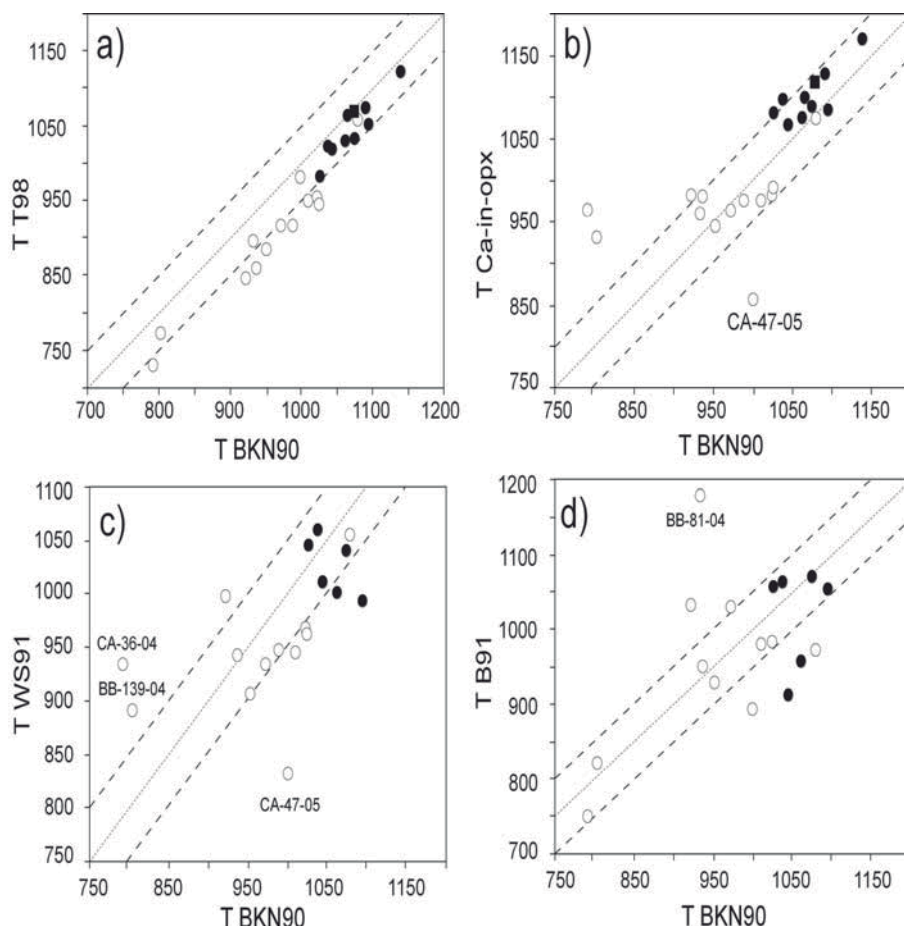


Fig. 2.- Datos de diferentes termómetros vs. datos del termómetro clinopiroxeno-ortopiroxeno. Ver texto. Lherzolitas (○), harzburgitas (●), piroxenita (■).

Fig. 2.- Different thermometric data vs. clinopyroxene-orthopyroxene estimates. See text. Lherzolites (○), harzburgites (●), pyroxenite (■).

con espinela está basado en el intercambio de Ca entre clinopiroxeno y olivino coexistentes (Köhler y Brey, 1990; PKB90). Sin embargo, la aplicación de este barómetro presenta dificultades analíticas y de fuerte dependencia de la temperatura, lo que limita considerablemente su utilidad (O'Reilly *et al.*, 1997). Las dificultades analíticas derivan de la contaminación, por el efecto de la fluorescencia secundaria, en la determinación de la concentración de Ca en el olivino, por microsonda (Köhler y Brey, 1990; Llovet y Galán, 2003). Por esta razón, en el cálculo de P (Tabla I) solo se han considerado análisis de núcleos de cristales de olivino, además de los valores de temperatura TBKN90, que tienen poca dispersión. Aún y así, los valores medios de P son muy dispersos ($1s > 2$ kbar) en la mayoría de las muestras, exceptuando seis (3 lherzolitas, 2 harzburgitas y una piroxenita), que además dan valores coherentes y se resaltan en negrita en la tabla I. Se puede observar que los valores no solo son dispersos, sino

que en algunos casos son absurdos por excesivamente bajos y negativos.

Además, en la estimación de la P de dos muestras (BB-154-04 y CA-44-05) se debe tener en cuenta la presencia de plagioclasa en coronas entorno a espinela. Es decir, estos dos xenolitos en su evolución subsolidus habrían pasado por una presión mínima correspondiente al límite de estabilidad entre las lherzolitas con espinela y las lherzolitas con plagioclasa, lo que significa 8 kbar de presión para los valores TBKN90 de las dos muestras (Gasparik, 1987). PKB90 da valores coherentes y precisos, aunque ligeramente superiores (12 ± 1.6 kbar) para BB-154-04 y absurdos para CA-44-05 (Tabla I).

Discusión

Los valores medios y la desviación estándar para cada muestra indican que en general, tanto peridotitas como piroxenitas parecen equilibradas para las diferentes reacciones termométricas, es

decir para Enstatita (cpx) = Enstatita (opx) (Brey y Köhler, 1990; Taylor, 1998), Diopsido (opx) = Diópsido (cpx) (Brey y Köhler, 1990), ortopiroxeno+ espinela = Mg-Tschermak+ olivino (Witt-Eickschen y Seck, 1991) y para olivino (Mg,Fe²⁺) = Espinela (Fe²⁺,Mg). Las T son coherentes y comparables en la mayoría de las muestras, con buena correlación respecto a TBKN90, exceptuando dos lherzolitas porfidoclásicas o transicionales con temperaturas más bajas, y los datos TB91 que salen más dispersos. Esto significaría que la mayoría de termómetros registraron en estas muestras el mismo evento térmico, mientras que el intercambio Fe²⁺+Mg-1 entre olivino y espinela podría tener una temperatura de cierre inferior (Fabriès, 1979), lo que explicaría que muchos valores TB91 fuesen inferiores a los TBKN90 (Fig. 2d). La otra posibilidad es que este intercambio estuviera perturbado por procesos más tardíos. Perturbaciones térmicas posteriores podrían también afectar a la reacción termobarométrica $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \text{ (ol)} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 \text{ (cpx)} = \text{CaMgSiO}_4 \text{ (ol)} + \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \text{ (cpx)}$, que da valores de P absurdos o muy dispersos para la mayoría de las muestras (Tabla I). La poca precisión de los valores de P podría deberse a los inconvenientes de aplicación que presenta este barómetro (O'Reilly *et al.*, 1997) o al hecho de que procesos térmicos posteriores, eg, metasomatismo, hayan perturbado el equilibrio entre estos dos minerales (Galán *et al.*, 2008): el Ca es un elemento de comportamiento móvil y su velocidad de difusión es de 3-4 órdenes superior en el olivino que en el clinopiroxeno (Köhler y Brey, 1990), lo que causaría disequilibrio en la partición de este elemento entre las dos fases. Cualesquiera de las razones posibles dificultan la estimación precisa de la P en la mayoría de xenolitos, para los cuales solo se puede decir que su evolución subsolidus tendría lugar entre 18-19 kbar de P máxima, definida por la presión mínima de aparición de granate en lherzolitas para el rango de T que aquí se presenta (O'Neill, 1981) y, 8 kbar de P mínima, que marca la coexistencia de espinela y plagioclasa en estas rocas (Gasparik, 1987). La P de equilibrio de las piroxenitas (10.8 ± 1.6 kbar) correspondería también al dominio de estabilidad de las lherzolitas con espinela.

Por otra parte, la T inferior que registran las lherzolitas porfidoclásicas y equigranulares podría indicar que la deformación ligada a estas texturas tuvo lugar en zonas más superficiales, si las

lherzolitas siguen una misma geoterma. No obstante, la deformación que afecta a una de ellas (CA-47-05) parece haber causado un disequilibrio importante, a juzgar por la poca precisión de los datos termométricos para esta muestra (Tabla I). Un proceso de deformación corto y próximo en el tiempo al emplazamiento de estos xenolitos podría ser el responsable de este disequilibrio (Galán *et al.*, 2008).

Conclusiones

Los resultados de este estudio indican que la mayor parte de xenolitos peridotíticos y la piroxenita son rocas equilibradas, entre 867 y 1043° C las lherzolitas (datos TBKN90) y a temperaturas más altas las harzburgitas (1036-1106° C). Los datos de temperaturas más bajas se registran en las lherzolitas más deformadas. La temperatura de equilibrio de la piroxenita es comparable a la de las harzburgitas.

Solo seis muestras, una de ellas la piroxenita, dan valores de presión coherentes y precisos, entre 15 y 9.6 kbar, aunque la coexistencia de plagioclasa y espinela en dos muestras sugiere que al menos algunos xenolitos estuvieron a una profundidad menor (8 kbar).

Agradecimientos

Este trabajo se ha beneficiado de una beca FI del DURSI, del Fondo Social Europeo y de los proyectos MEC BTE2003-08653-C02-01 y CGL2006-09509/BTE.

Referencias

- Araña, V., Aparicio, A. y Martín Escorza, C. (1983). *Acta Geológica Hispánica*, 18, 1-17.
- Brey, G.P. y Köhler, T. (1990). *Journal of Petrology*, 31, 1353-1278.
- Cebriá, J.M., López-Ruiz, J., Doblas, M., Oyarzun, R., Hertogen, J. y Benito, R. (2000). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 102, 217-235.
- Donville, B. (1973a). *Comptes Rendue de l'Académie de Sciences de Paris*, 276, 2497-2500.
- Donville, B. (1973b). *Comptes Rendue de l'Académie de Sciences de Paris*, 276, 3253-3256.
- Donville, B. (1973c). *Comptes Rendue de l'Académie de Sciences de Paris*, 277, 1-4.
- Frey, F. A. y Prinz, M. (1978). *Earth and Planetary Science Letters*, 38, 129-176.
- Galán, G. (2004). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, A 723.
- Galán, G., Oliveras, V. y Paterson, B. (2006). *Geophysical Research Abstracts*, 8, 05961.
- Galán, G., Oliveras, V. y Paterson, B.A. (2008). *Journal of the Geological Society, Special Publication* 293.
- Gasparik, T. (1987). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 96, 357-370.
- Guerin, G., Benhamou, G. y Mallarach, J. M. (1986). *Vitrina: publicació del Museu Comarcal de la Garrotxa*, 1, 19-26.
- Köhler, T.P. y Brey, G.P. (1990). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2375-2388.
- López-Ruiz, J. y Rodríguez-Badiola, E. (1985). *Estudios geológicos*, 41, 105-126.
- Llobera Sanchez, J. (1983). *Acta Geológica Hispánica*, 18, 19-25.
- Llovet, X. y Galán, G. (2003). *American Mineralogist*, 88, 121-130.
- Martí, J., Mitjavila, J., Roca, E. y Aparicio, A. (1992). *Tectonophysics*, 203, 145-165.
- Mercier, J.-C. y Nicolas, A. (1975). *Journal of Petrology*, 16, 454-487.
- Morimoto, N., y Subcommittee Members on Pyroxenes IMA (1988). *American Mineralogist*, 73, 1123-1133.
- Oliveras, V. (2005). *Petrologia i geoquímica dels enclavaments ultramàfics del volcà de La Banya del Boc (Girona)*. Treball de Recerca, Univ. Autònoma de Barcelona, 70 p.
- Oliveras, V. y Galán, G. (2006). *Geogaceta*, 40, 107-110.
- O'Neill, H. StC. (1981). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 77, 185-194.
- Pike, J.E.N. y Schwarzmamm, E.C. (1976). *Journal of Geology*, 85, 49-61.
- Solé Sabarís, L. (1962). *Memorias de la Real Academia de las Ciencias y Artes de Barcelona*, 34, 359-372.
- Solé Sugrañés, L. (1978). *Tecniterrae*, 22, 6-16.
- Taylor, W.R. (1998). *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie Abhandlungen*, 172, 381-408.
- Tournon, J. (1968). *Le volcanisme de la province de Gérone (Espagne). Études des basaltes quaternaires et de leurs enclaves*. Thèse 3°Cycle. Labor. de Pétrographie de la Faculté de Sciences de Paris, 128 p.
- Wilson, M. y Downes, H. (1991). *Journal of Petrology*, 32, 811-849.
- Witt-Eickschen, G. y Seck, H.A. (1991). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106, 431-439.