

Xenòlits mantèl·lics lligats al vulcanisme Neògeno-Quaternari de Catalunya: caracterització, processos i condicions d'equilibri

Valentí Oliveras Castro



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

DEPARTAMENT DE GEOLOGIA.

UNITAT DE PETROLOGIA I GEOQUÍMICA.

2009

AGRAÏMENTS

Agraeixo:

- A la meva directora, Gumer Galán, per haver-me proposat aquest tema d'investigació i per la seva enorme paciència i dedicació durant tot el temps d'elaboració d'aquesta Tesi. Al meu co-director, el professor Francisco José Martínez pel seu acolliment dins l'Unitat de Petrologia i Geoquímica i per permetre la realització d'aquesta Tesi en el marc dels seus projectes d'investigació (BTE2003-08653-C02-01 i CGL2006-09509/BTE del "Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología").
- Per a dur a terme aquest treball he necessitat la col·laboració indispensable de moltes persones: Jaume Ques i Lluís Gordon, del laboratori de preparació de làmines primes del Departament de Geologia de la UAB, per a la preparació de les laborioses làmines primes embotides i les roques per a l'anàlisi. A en Xavier Llovet pel suport durant les llargues sessions de microsonda electrònica als Serveis Científicotècnics de la UB. A en Francesc Bohils per la seva assistència amb el microscopi electrònic d'escombrat del Servei de Microscòpia de la UAB. A en Bruce Patterson, per l'ajuda en la determinació d'elements traça en minerals amb LA-ICP-MS en el Earth Sciences Department de la Bristol University. A l'Anne Kelly i en Vincent Gallagher per les seves ensenyances durant la meva estança al Scottish Universities Environmental Research Centre.
- Apart dels dos projectes anteriors, la realització d'aquesta Tesi s'ha beneficiat d'una beca FI del Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya, del Fons Social Europeu i del Grup de Recerca de Qualitat (2005SGR-01011) del professor Jordi Carreras.
- Als altres professors de la Unitat de Petrologia i Geoquímica (Joan Reche, José Felipe Noguera i David Gómez) i a la resta de professors i personal administratiu del Departament de Geologia de la UAB, del que formo part com a professor associat els últims dos anys.
- Als amics i família, especialment a la meva germana, Laia, als meus pares, Valentí (alguns xenòlits son collita seva) i Isabel, per confiar en mi quan no estava pel que havia d'estar, i als avis, encara que ja no hi siguin, Magí, Teresa, Diego i Isabel.
- Als meus sogres (sí, als sogres) Alba i Josep, a en Francesc, a l'avia Maria i un record molt especial per a en Siscu (hauries de veure com n'és de bo el meu arròs).
- Com no podia ser d'altra manera, a la Lídia, per ajudar-me a buscar xenòlits, per aguantar les meves discussions geològiques (jo vaig aguantar les teves al seu moment, així que estem en pau), i també per corregir-me les errades d'ortografia (ai, aquests accents!), i, és clar, per moltes més coses que no cal dir.

Dedico la Tesi a la Lídia, però, la dedico molt especialment també a la persona que em va donar, fa 11 anys, un roc de granit, com els que hi ha a les vies de tren, perquè volia que hi donés un cop d'ull.....

A la Teresa

RESUM

En aquesta tesi doctoral, s'ha plantejat una caracterització del Mantell Subcontinental Litosfèric (MSCL) del NE de la península Ibèrica a partir de l'estudi de xenòlits mantèl·lics englobats en laves i piroclasts dels volcans La Banya del Boc i Puig d'Adri, (Girona), d'edat Neògeno-Quaternari i formats en context d'intraplaca continental. Inicialment, les úniques dades disponibles eren descriptives (Tournon, 1968), però durant l'elaboració d'aquesta tesi, Bianchini et al. (2007) va publicar noves dades que suggereixen que aquest mantell presenta unes característiques diferents de les d'altres àrees de la placa europea; segons aquest estudi previ, el MSCL de Catalunya estaria format per una suite bimodal de lherzolites i harzburgites, i aquestes últimes tindrien una història complexa d'empobriment múltiple que les equipararia a un mantell cratònic. La caracterització que aquí es farà, partint d'un mostreig diferent, té com a objectius, (1) establir les litologies i discutir les relacions entre elles; (2) discutir els processos petrogenètics que han condicionat l'evolució geoquímica del MSCL en aquesta àrea i comparar-la amb la d'altres àrees equivalents de la placa europea; i (3) determinar les condicions de temperatura, pressió i fugacitat d'oxigen durant la seva evolució subsòlida. La metodologia utilitzada ha estat l'estudi petrogràfic i geoquímic d'elements majors i traça, en minerals i roca total, i d'isòtops de Sr en cristalls separats de clinopiroxè.

Els xenòlits estudiats indiquen que el MSCL de Catalunya, estaria constituït principalment per lherzolites i harzburgites amb espinel·la i anhidres, i en molta menys proporció, per piroxenites (websterites i websterites olivíniques). Els dos tipus de peridotites apareixen en proporcions similars i existeix una transició gradual entre elles, tal com s'observa en altres zones equivalents de la província centre-occidental europea. Dominen les textures protogranulars, però hi ha també textures porfiroclàstiques, equigranulars i pirometamòrfiques.

La composició química d'elements majors i traça en minerals i roca total confirma la variació gradual entre els dos tipus de peridotites i una composició més diferenciada per a les piroxenites. Les composicions de les peridotites es correspondrien millor amb les d'un mantell circumcratònic que amb un cratònic. La correlació general negativa entre els components basàltics i els elements mitjanament incompatibles (V, Ga, Y i HREE) respecte #Mg i #Cr per una banda, i positiva dels elements traça compatibles (Ni i Co), per l'altra, serien coherents amb un empobriment per fusió parcial, encara que un procés de refertilització també explicaria aquestes variacions. Assumint un procés de fusió parcial, el model més adient seria una fusió fraccionada per descompressió, que hauria pogut començar dins del camp d'estabilitat de les lherzolites amb granat, però tindria lloc principalment dins el domini d'estabilitat de les lherzolites amb espinel·la. La composició de les lherzolites s'explicaria per un grau de fusió inferior al 20%, però arribaria fins a un 25-30% a les harzburgites. Posteriorment, les harzburgites i algunes lherzolites, haurien estat afectades per processos metasomàtics. S'han identificat dos tipus de metasomatisme, un en relació amb un fos silicatat alcalí de tipus basàltic, i l'altre, relacionat amb un fos carbonatític. Ambdós agents metasomàtics podrien estar lligats en l'espai i el temps si s'assumeix un procés de reacció i fraccionació cromatogràfica a partir d'un fos màfic alcalí inicial. Aquest fos podria ser d'edat cretàcia, i les piroxenites serien acumulats d'aquests fosos. Les dades isotòpiques de Sr disponibles, indiquen que existeix un desdoblament entre el comportament dels isòtops i els elements traça durant el metasomatisme.

Durant l'evolució subsòlida d'aquest mantell, harzburgites i piroxenites s'haurien equilibrat a temperatures més altes (1139-1027°C) que les lherzolites (1080-792 °C). També les harzburgites haurien registrat valors de pressió més baixos que la majoria de lherzolites. Finalment, els valors termobaromètrics de P_{O_2} de harzburgites i lherzolites es solapen.

ABSTRACT

This study is a characterization of the Subcontinental Lithospheric Mantle (SCLM) of NE Iberian Peninsula based on mantle xenoliths enclosed in lava flows and pyroclastic deposits from two Neogen-Quaternary volcanoes, La Banya del Boc and Puig d'Adri, both in Girona, Catalonia, and formed in a continental intraplate setting. The only data available were mainly descriptive (Tournon, 1968), but simultaneously with this study, Bianchini et al. (2007) published new data, which suggest that this mantle has peculiar characteristics with respect to other SCLM in equivalent areas of the European plate; the SCLM in Catalonia would be formed by a bimodal suite of lherzolites and harzburgites, the latter representing extreme refractory residua due to multistage melt extraction as it is typical of a cratonic mantle. Parting from a different sampling, the main objectives of this study are: (1) the petrographic and geochemical characterization of the mantle rocks in the area, along with the discussion on the relationships between them; (2) to discuss the petrogenetic processes that have constrained its geochemical evolution and to compare it with that observed in equivalent areas of the European plate; and (3), to estimate the conditions of temperature, pressure and oxygen fugacity during its subsolidus evolution. The methodology considered includes the using of petrographic and electronic microscopes, major and trace element geochemical analyses on both minerals and bulk rocks, and the Sr isotopic composition of separated clinopyroxene crystals.

The studied xenoliths show that the Catalan SCLM is mainly formed of anhydrous spinel lherzolites and harzburgites, but there are also scarce pyroxenites (websterites and olivine websterites). Both peridotite types appear in similar proportions and there is a gradual variation between them, as it is observed in equivalent areas of the western-central European volcanic province. Protogranular textures are dominant, with less porphyroclastic, equigranular and pyrometamorphic textures.

Major and trace element compositions in both minerals and bulk rocks confirm the gradual variation between both types of peridotites and a more evolved composition for pyroxenites. Most peridotite compositions correspond to a circumcratonic mantle rather than to a cratonic one. Both the negative correlation between numbers, such as #Mg and #Cr, and basaltic components on the one hand, and between these numbers and mildly incompatible trace elements (V, Ga, Y and HREE) on the other hand, along with the increasing compatible trace element (Co and Ni) abundances from lherzolites to harzburgites are consistent with partial melting depletion, although a refertilization process would be also in agreement with these correlations. Assuming a partial melting process, the most adequate model would be a polybaric fractional melting, caused by decompression, which could have started in the garnet lherzolite field, but it would have occurred mainly in the spinel lherzolite field. Lherzolites compositions could be explained by less than 20% degree of melting from a Primitive Mantle, but the most refractory harzburgites would require 25-30% degree of melting. Subsequently, metasomatism affected all harzburgites and a few lherzolites. Two metasomatic types have been detected, one related to a basaltic alkali-silicate melt, and the other to carbonatitic melts. Both metasomatic agents could be linked in space and time if reaction–chromatographic fractionation from an initial alkali mafic melt is assumed. That melt could be of Cretaceous age, and the pyroxenites could be formed as cumulates from it. The Sr isotopic compositions of clinopyroxene show a decoupling between the isotope and trace element behavior during metasomatism.

During the subsolidus evolution of this mantle, harzburgites and pyroxenites were equilibrated at higher temperatures (1139-1027°C) than lherzolites (1080-792°C). Harzburgites also registered lower pressures than most lherzolites. Finally, thermobarometric oxygen fugacity shows overlapping between harzburgites and lherzolites.

ÍNDIX

1	INTRODUCCIÓ.....	1
1.1	Els xenòlits a la península ibèrica.....	7
1.2	Els xenòlits del vulcanisme català: antecedents.....	9
1.3	Plantejament de la Tesi i objectius.....	13
1.4	Metodologia.....	14
2	CONTEXT GEOLÒGIC DEL VULCANISME NEÒGENO QUATERNARI DE CATALUNYA.....	18
3	PETROGRAFIA.....	22
3.1	Aspecte macroscòpic dels xenòlits.....	23
3.2	Classificació modal.....	23
3.3	Textures.....	25
3.4	Peridotites: textures i mineralogia.....	29
3.4.1	Peridotites protogranulars.....	29
3.4.2	Peridotites porfiroclàstiques.....	30
3.4.3	Peridotites equigranulars.....	30
3.4.4	Peridotites amb textures pirometamòrfiques.....	31
3.4.5	Mineralogia.....	34
3.4.5.1	Olivina.....	34
3.4.5.2	Clinopiroxè.....	34
3.4.5.3	Ortopiroxè.....	34
3.4.5.4	Espinel·la.....	35
3.4.5.5	Altres fases accessòries.....	35
3.5	Piroxenites.....	38
4	QUÍMICA MINERAL (ELEMENTS MAJORS).....	41
4.1	Olivina.....	42
4.2	Ortopiroxè.....	49
4.3	Clinopiroxè.....	54
4.3.1	Composició del clinopiroxè tipus 1-2.....	54
4.3.2	Composició dels altres tipus de clinopiroxè.....	62
4.4	Espinel·la.....	68
4.5	Amfíbol.....	72
4.6	Flogopita.....	73
4.7	Plagiòclasis.....	73
4.8	Ilmenita.....	73
4.9	Vidre.....	77
4.10	Correlacions entre minerals.....	77

5. CONDICIONS D'EQUILIBRI (P-T-fO ₂).....	80
5.1 Estimació de la temperatura.....	81
5.1.1 Termòmetre ortopiroxè-clinopiroxè.....	82
5.1.2 Termòmetre de Ca en ortopiroxè.....	84
5.1.3 Termòmetre de partició de Na entre clinopiroxè i ortopiroxè.....	85
5.1.4 Termòmetre ortopiroxè-espinel·la.....	85
5.1.5 Termòmetre olivina-espinel·la.....	86
5.1.6 Comparació entre els resultants dels diferents termòmetres.....	89
5.2 Estimació de la pressió.....	94
5.3 Fugacitat d'oxigen (fO ₂).....	97
6. GEOQUÍMICA DE ROCA TOTAL.....	100
6.1 Elements majors.....	101
6.2 Evolució dels elements majors: model·lització.....	112
6.2.1 Processos de fusió.....	112
6.3 Elements traça.....	122
6.4 Evolució d'alguns elements traça incompatibles: model·lització.....	132
6.4.1 Fusió en equilibri (no modal) eutèctica amb K ⁱ constant.....	133
6.4.2 Fusió fraccionada (no modal) eutèctica amb K ⁱ constant.....	136
7. GEOQUÍMICA D'ELEMENTS TRAÇA EN MINERALS.....	138
8. GEOQUÍMICA ISOTÒPICA.....	175
9. DISCUSSIÓ.....	179
9.1 Caracterització petrogràfica i geoquímica.....	180
9.1.1 Petrografia i mineralogia.....	180
9.1.2 Química d'elements majors en minerals i vidre.....	181
9.1.3 Geoquímica d'elements majors i traça en roca total.....	184
9.1.4 Geoquímica d'elements traça en minerals.....	186
9.1.5 Geoquímica isotòpica.....	188
9.2 Tipus de processos que han condicionat l'evolució del MSCL a Catalunya.....	188
9.2.1 Processos de fusió.....	188
9.2.2 Refertilització vs empobriment per fusió parcial com a origen de les lherzolites.....	190
9.2.3 Metasomatisme.....	191
9.2.4 L'origen de les piroxenites.....	194
9.3 Condicions de T, P i fO ₂	195
10. CONCLUSIONS.....	197
REFERÈNCIES.....	201

1

INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ

Encara que el terme “xenòlit mantèlic” porta implícit un caràcter estrany, ha esdevingut un concepte familiar per als petròlegs i geoquímics durant els últims anys. Això es deu a que aquestes roques representen un dels dos recursos possibles per a accedir directament a la composició del mantell litosfèric i de l'astenosfera.

El terme “xenòlit mantèlic” o “enclavament mantèlic” s'aplica a totes aquelles inclusions de roques i minerals, d'origen presumiblement mantèlic, que es troben englobats en roques volcàniques (Pearson et al., 2003).

Aquests fragments del mantell terrestre són, juntament amb els cossos mantèlics exposats en massissos orogènics i ofiolites, els únics testimonis directes d'aquesta capa tant important del planeta. L'informació que proporcionen ambdós tipus de mostres és, a més, complementària: els massissos ultramàfics orogènics i les ofiolites corresponen a parts del mantell localitzats en vores de placa i han estat exposades tectònicament; per contra, els xenòlits mantèlics proporcionen informació del mantell litosfèric en zones concretes, no necessàriament afectades per activitat tectònica.

L'estudi del mantell litosfèric a partir de xenòlits planteja, no obstant, una sèrie d'inconvenients respecte al dels massissos orogènics i ofiolites, però també alguns avantatges. Entre els inconvenients s'hi troben: (1) la falta de relacions espacials amb l'entorn; (2) la mida petita, no representativa, de molts xenòlits, fa difícil determinar amb precisió la seva composició química global, i accentua les heterogeneïtats modals; i (3) les infiltracions freqüents del magma encaixant, que poden contaminar la seva composició química. Entre els avantatges trobem: (1) són les úniques mostres disponibles del mantell en moltes parts del planeta; (2) la seva composició mineralògica i química sol estar fossilitzada, i reflecteix la profunditat de la seva procedència: ascendeixen ràpidament en la lava encaixant, sense temps de reequilibrar-se durant l'ascens, al contrari del que passa amb els massissos; i, finalment (3), algunes erupcions (kimberlites) engloben xenòlits d'un mantell molt més profund que el representat en els massissos orogènics i ofiolites.

Els xenòlits mantèlics s'han citat en relació a tres tipus de roques volcàniques (i piroclasts), amb les que no mantenen cap relació genètica:

- Basalts alcalins s.l (incloent-t'hi basanites, nefelinites i melilites).
- Lampròfirs i lamproïtes.
- Sèries de kimberlites.

La seva presència és més rara en roques més diferenciades.

En general, l'espectre de roques mantèliques que formen aquests xenòlits és divers (Nixon, 1987; Pearson et al., 2003), però els magmes alcalins i potàssics tendeixen a emetre peridotites equilibrades en el domini d'estabilitat de l'espinel·la, mentre que en les kimberlites trobem peridotites amb espinel·la i granat. Fins i tot dins de cada tipus de roca volcànica hoste, la varietat de xenòlits és gran. Així per exemple, Pearson et al. (2003), citen 5 grups diferents de xenòlits en basalts alcalins i laves màfiques potàssiques s.l: (1) grup de les lherzolites amb diòpsid cromífer, (2) grup de les piroxenites-wherlites amb augita alumínica, (3) grup de les piroxenites amb granat, (4) grup amb metasomatisme modal i (5) grup dels megacristsalls.

L'existència de xenòlits peridotítics es coneix en la literatura geològica des de fa almenys tres segles (Bergman, 1987). Es van publicar alguns treballs emblemàtics cap a la meitat del segle XX (eg., Ross et al., 1954; Forbes i Kuno, 1965), però ja existien treballs anteriors de síntesi, com els de Lacroix (1893) i Schalder (1913), que integraven els coneixements sobre el tema durant el segle XIX.

Durant els anys 70 del segle XX, es van publicar dos articles emblemàtics que intentaven donar una classificació global dels xenòlits mantèlics, encara que ambdós estaven basats només en les inclusions ultramàfiques de San Carlos, Arizona. Les dues classificacions són equivalents, encara que utilitzin una terminologia diferent. Wilshire i Shervais (1975) distingeixen dues sèries principals de xenòlits mantèlics, de la mateixa manera que Frey i Prinz (1978):

La sèrie del diòpsid cromífer (Wilshire i Shervais, 1975), que inclou lherzolites amb espinel·la (a més de harzburgites, i, rarament, lherzolites granatíferes amb o sense espinel·la), i piroxenites amb o sense espinel·la. Aquesta sèrie correspon al grup I de Frey i Prinz (1978) i es caracteritza per la presència de clinopiroxè i espinel·la rics en Cr, i d'olivina i ortopiroxens rics en Mg.

La sèrie de la augita alumínica (Wilshire i Shervais, 1975), que inclou cumulats d'origen igni (eg., piroxenites, wherlites i harzburgites) i els seus equivalents recristallitzats (piroxenites amb o sense granat, espinel·la, plagiòclasis, amfíbol, biotita). Aquesta sèrie és equivalent al grup II de Frey i Prinz (1978) i es caracteritza per la presència d'augita rica en Al i Ti, d'olivina i ortopiroxè relativament rics en Fe, i d'espinel·la rica en Al.

El 1987 es publica el llibre "Mantle xenoliths" editat per Nixon, que va representar una revisió exhaustiva del tema fins aleshores. El llibre està dividit en dues parts: una sobre estudis regionals de xenòlits en les diferents plaques tectòniques, i una altra sobre els processos implicats en la seva formació. Aquesta obra acaba amb les següents conclusions globals i perspectives (Nixon i Davies, 1987):

Els xenòlits s'agrupen en (1) peridotites amb espinel·la englobades en basalts alcalins s.l, de context oceànic, circumcratònic, i rifts continentals; (2) peridotites amb granat i espinel·la en roques basàltiques peralcalines en context oceànic (plateau) i continental d'edat Proterozoic-Fanerozoic; i (3) peridotites granatíferes, juntament amb xenòlits d'origen menys profund, en kimberlites i cratons continentals. El grup (1) es troba bàsicament limitat als basalts cenozoics (edat <5 Ma) i resultaria de l'extensió d'una litosfera prima d'edat fanerozoica. Les kimberlites i lamproïtes profundes estan normalment associades i s'intrueixen durant el

Proterozoic i Fanerozoic. També es conclou que en l'origen dels xenòlits estan implicats processos de fusió i de metasomatisme, i es suggereix una orientació dels estudis posteriors cap a:

- Fer més estudis regionals.
- Determinar el rang de contaminació de la litosfera (xenòlits) per basalts oceànics.
- Determinar l'enriquiment superposat a un mantell litosfèric cratònic (metasomatisme, refertilització).
- Estudiar els efectes de la subducció en el mantell proterozoic implicat sota els cinturons orogènics.
- Fer estudis isotòpics i termobaromètrics per tal de precisar la transició entre lherzolites i harzburgites, la juxtaposició de roques d'edats diferents i l'existència d'un zonat metasomàtic en relació a la profunditat.

En els últims 20 anys, el nombre de treballs sobre xenòlits s'ha multiplicat i és rar el nombre de revistes de mineralogia, petrologia i geoquímica que no inclogui un treball relacionat amb el tema. A part de nous exemples en diferents ambients tectònics, s'han tornat a estudiar altres ja coneguts utilitzant però, noves tècniques, principalment microanàlisis d'elements traça i isòtops. A més de les clàssiques dades isotòpiques de Sr, Nd i Pb, s'han anat perfeccionant l'anàlisi i la comprensió d'altres isòtops radiogènics (eg., sistema Lu-Hf, Re-Os) que aporten una visió complementària a la dels ja clàssics.

La recopilació més recent, a escala global, sobre xenòlits mantèlics, centrada principalment en dades geoquímiques, és la de Pearson et al. (2003), que opten per una classificació dels xenòlits basada en el context tectònic en el que apareixen, ja que aquest condiciona la seva composició química. Per començar diferencien els emesos en context oceànic dels emesos en context continental, que són més abundants. Els de context continental poden ser, per la seva banda, dividits en funció de l'edat de l'escorça i de la història tectònica de la litosfera mostrejada. Tenim:

- Xenòlits de regions cratòniques i circumcratòniques (xenòlits cratònics).
- Xenòlits en escorça no cratònica, on la litosfera ha experimentat rifting (xenòlits no cratònics).

Aquesta classificació reflecteix indirectament el tipus de roca que engloben els xenòlits: els cratònics solen estar englobats per kimberlites i els no cratònics per basalts alcalins i laves màfiques potàssiques.

Si ens centrem més concretament en la zona continental de la placa europea, hi ha dos grans treballs de síntesi sobre el mantell subcontinental litosfèric (MSCL): Menzies i Bodinier (1993) i Downes (2001), ambdós basats en l'estudi de massissos orogènics i xenòlits mantèlics.

Menzies i Bodinier (1993) suggereixen que existeix una variació considerable en la naturalesa, gruix, velocitat sísmica, flux calorífic, edat i origen del MSCL, del Nord al Sud d'Europa. Considerant la profunditat del Moho i el gruix de la litosfera, dedueixen que el mantell litosfèric estaria dominat per la fàcies granat - diamant sota els escuts estables (eg., escut bàltic) i sota els cinturons orogènics joves (eg., Alps), la fàcies amb granat – espinel·la es situaria sota l'escorça estructurada durant la orogènesis Varisca, i les fàcies amb espinel·la - plagiòclasis a l'oest del Mediterrani, la conca Pannonian i la fosa del Rhin. Ara bé, la informació proporcionada pels xenòlits indica que les peridotites amb granat són rares sota la Europa Varisca, i que les peridotites amb plagiòclasis no apareixen sota la conca Pannonian ni a la fosa del Rhin. Per altra banda, sota l'Arqueà d'Escòcia sembla que existeixi una litosfera tant prima com la que hi ha sota una part de l'orogen Alpí (eg., a l'oest del Mediterrani i la conca Pannonian). És a dir, les dades sísmiques i les petrogràfiques sembla que no concorden.

Downes (2001) es centra més en l'estudi del MSCL sota la part centreoccidental europea, on l'estructuració de l'escorça correspon al Fanerozoic (Figura 1.1). La seva conclusió és que les dades proporcionades pels massissos orogènics i els xenòlits són equivalents en termes generals. La litologia mantèlica més freqüent és la de lherzolites anhidres amb espinel·la, que passen gradualment a harzburgites. En els massissos ultramàfics orogènics, l'estructura més freqüent és un bandat, amb intercalacions de bandes de piroxenites, harzburgites, a més de dics discordants de roques màfiques i ultramàfiques. Per a aquesta autora, el principal procés que controlaria la composició del mantell seria un empobriment per extracció de fosos basàltics i un metasomatisme posterior, degut a la interacció amb fluids i fosos. Aquests processos metasomàtics probablement estarien en relació amb la presència de venes d'hornblendites i bandes de piroxenites, sense descartar un origen diferent per a aquestes últimes (eq., a partir d'una escorça oceànica reciclada). La naturalesa del metasomatisme és variable, des de zones on sembla lligat a processos de subducció, a d'altres amb metasomatisme carbonatític. Les dades d'isòtops radiogènics de xenòlits i de massissos orogènics són bastant coherents, però la composició isotòpica dels xenòlits tendeix a agrupar-se entorn a un component de "ploma", comparable al del magmatisme alcalí neogen d'Europa. Aquest component sembla absent en els massissos, els quals es van emplaçar abans de començar la activitat ígnea neògena. Downes (2001) conclou la seva síntesi plantejant una sèrie de qüestions, a les que s'hi hauria de donar resposta durant els anys següents:

- Estaria l'enriquiment que s'observa en els xenòlits condicionat pel seu ascens en relació al magmatisme neogen?
- El component "ploma" que s'observa en els xenòlits, podria ser degut a la contaminació produïda pel magma encaixant en zones superficials?
- Podria el metasomatisme carbonatític estar lligat a la evolució de fluids carbonatítics a partir de fosos alcalins durant o després de la erupció?

- Es podria cartografiar l'existència d'antigues zones de subducció a partir del metasomatisme que produeixen en el mantell? (eg., a partir de l'enriquiment en flogopita i alguns elements traça característics).
- Existeixen diferents terrenys un al costat de l'altre en el MSCL d'Europa central i occidental? Podrien ser cartografiats a partir de l'estudi de xenòlits?

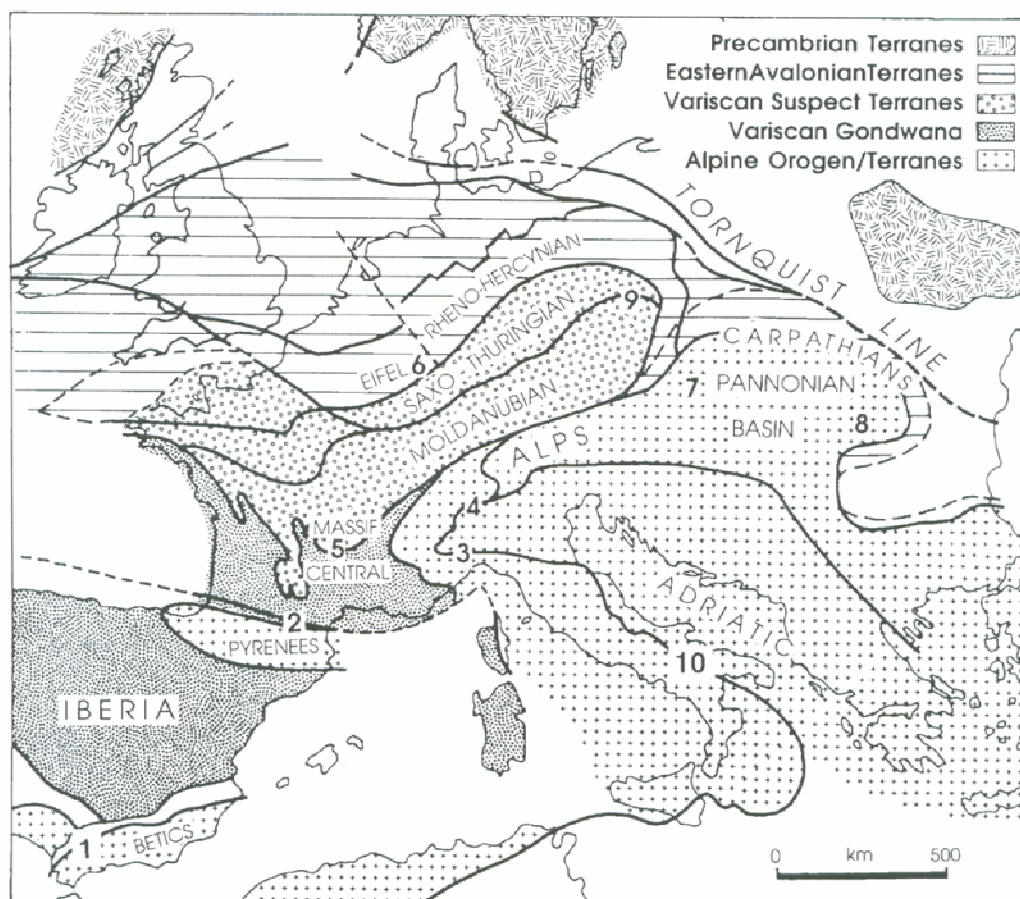


Figura 1.1. Mapa esquemàtic de la Geologia d'Europa. S'hi mostren les principals localitats amb xenòlits mantèlics i massissos ultramàfics. Massissos: 1, Ronda; 2, Pirineus (França); 3, Ligúrids Externs (Itàlia); 4, Massissos Alpins occidentals ("Ivrea zone"), Itàlia. Localitats amb xenòlits: 5, Massís Central Francès; 6, Eiffel (Alemanya); 7, Conca Pannonian (Hongria - Àustria); 8, Romania; 9, Polònia; 10, Mt. Vulture (Itàlia). Downes (2001).

Aquesta última pregunta sorgeix a partir de l'estudi de Lenoir et al. (2000) sobre els xenòlits d'una extensa àrea del Massís Central, França (MCF). Aquests autors suggereixen que els xenòlits del domini septentrional i meridional del MCF difereixen en la textura i la composició química de roca total. En ambdós dominis hi ha lherzolites i harzburgites, però en el domini septentrional es caracteritzen per textures protogranulars i composicions més empobrides, però enriquides en Terres Rares Lleugeres (LREE en anglès) i altres elements traça incompatibles. De manera diferent, en el domini meridional del MCF, el MSCL es caracteritza per tenir textures "coarse-granular" i composicions més fèrtils, però més empobrides en LREE i altres elements traça incompatibles, tipus mantell MORB empobrit

(DMM en anglès). Segons Lenoir et al. (2000), aquests dominis correspondrien a dos blocs diferents del MSCL juxtaposats durant la orogènia Varisca. Suggereixen que la part N tindria afinitat amb un mantell cratònic i la part S amb un mantell circumcratònic. Es pot observar que segons la classificació tectònica de Pearson et al. (2003), els xenòlits d'ambdós dominis serien cratònics, tot i que cap d'ells apareix englobat en kimberlites, sinó per basalts alcalins, com és típic dels xenòlits no cratònics. Per a Lenoir et al. (2000), el domini N seria un bloc litosfèric pre-Varisc. Relativament antic, implicat en la orogènesi Herciniana, mentre que el domini S evoca un mantell litosfèric més jove, acrecionat durant l'Hercinià.

Com a objeccions a la hipòtesi d'aquests autors, s'ha de mencionar que els termes texturals que utilitzen per a diferenciar els xenòlits del N i del S, podrien ser sinònims d'acord amb les descripcions de Mercier i Nicolás (1975) i de Harte (1977), per tant, les diferències texturals entre dominis no queden clares. Pel que fa a la litologia i a la geoquímica de majors, es solapen àmpliament en ambdós dominis: hi ha lherzolites i harzburgites en ambdós terrenys, de les quals només les harzburgites més refractàries, tant en el N com en el S del MCF, s'apropen a les composicions d'un mantell cratònic (Fig. 3 de Lenoir et al. 2000).

Aquesta hipòtesi enllaça amb d'altres successives, emeses pel mateix o part del grup d'autors anteriors sobre la importància dels processos de refertilització en la evolució del MSCL europeu (Lenoir et al., 2001; Le Roux et al., 2007). Aquests autors, a partir dels estudis dels massissos orogènics de Ronda (Bètiques) i Lherz (Pirineus) suggereixen que les harzburgites, per exemple les de Lherz (Le Roux et al. 2007), representarien les restes d'un protolít antic (>2 Ga) molt refractari, mentre que les lherzolites s'haurien format per refertilització de les harzburgites, en circular fosos basàltics, tipus DMM, procedents d'un focus situat per sota, la qual cosa causaria una erosió termomecànica de la litosfera. Això hauria pogut ocórrer en relació amb l'event tèrmic post-Varisc, responsable de l'aparició del metamorfisme granulític en els Pirineus occidentals, segons Le Roux et al. (2007). En aquesta hipòtesi, que els autors suggereixen extrapolar a l'origen dels xenòlits, les lherzolites són roques secundàries que no podrien ser utilitzades per a estimar la composició d'un hipotètic Mantell Primitiu (PM).

Del que s'acaba d'exposar, es pot deduir que la controvèrsia sobre l'origen i l'evolució del MSCL europeu està molt lluny de ser resolta, i que les diferents hipòtesis haurien de ser comprovades en cada exemple.

1.1. ELS XENÒLITS A LA PENÍNSULA IBÈRICA.

La primera i fins ara única recopilació sobre xenòlits en la Península Ibèrica és la d'Ancochea i Nixon (1987). D'acord amb aquests autors, la major part dels xenòlits mantèlics es troben en relació amb el vulcanisme neògeno-quaternari de les zones del SE d'Espanya, Cofrentes, Olot, regió volcànica central i illes Columbretes (Figura 1.2). La major part d'aquestes zones són grabens o zones extensionals desenvolupades amb posterioritat a la compressió alpina, però en el SE d'Espanya, aquestes zones apareixen precedides d'una zona de subducció en direcció Nord, durant l'Oligocè.

En el SE d'Espanya, els xenòlits mantèlics apareixen en lamproïtes i en basalts alcalins. Es mencionen lherzolites amb espinel·la, però també varietats riques en amfíbol i clinopiroxè, probablement d'origen cumulatiu. Entre les peridotites hi ha varietats de wherlites i xenòlits compostos, és a dir, peridotites amb venes, algunes d'elles de tipus diorític amb ortopiroxè, altres amb clinopiroxè, amfíbol, $\pm$ biotita i $\pm$ apatita (Sagredo, 1972; Boivin, 1982). A més, hi ha megacristalls.



Figura 1.2. Mapa esquemàtic de la Península Ibèrica on es veuen els principals elements tectònics i les zones volcàniques neògeno-quaternàries on apareixen xenòlits mantèlics: 1, Cabo de Gata; 2, Cofrentes; 3, Girona; 4, Campos de Calatrava; 5, illes Columbretes. (Ancochea i Nixon, 1987).

Recentment, Beccaluva et al. (2004) han estudiat els xenòlits del centre volcànic de Cabezo Negro, d'edat Pliocè superior, situat a Tallante, dins de la zona del SE d'Espanya. Hi diferencien dos tipus de xenòlits: (1) el més important, format per lherzolites i harzburgites anhidres, amb espinel·la i $\pm$ plagiòclasis; i (2) xenòlits menys abundants, molt enriquits en ortopiroxè, a més d'amfíbol i flogopita. El primer grup presenta característiques d'un metasomatisme alcalí, i és anàleg a la major part de xenòlits i massissos ultramàfics orogènics d'Europa centreoccidental. El segon grup apareix enriquit en SiO_2 (la qual cosa explicaria l'enriquiment en ortopiroxè) i el relacionen amb una hibridació del MSCL en la zona amb un fos hidratat i enriquit en SiO_2 . Aquest fos s'originaria durant la subducció terciària a la regió Bètica-Alboran. És a dir, el grup (2) de xenòlits seria la conseqüència del metasomatisme del mantell en aquesta zona de subducció.

A la zona de Cofrentes, Ancochea i Nixon (1987) hi citen lherzolites, harzburgites, dunites i wherlites.

En el vulcanisme de la regió volcànica central, els xenòlits apareixen en relació a leucitites olivíniques, nefelinites olivíniques i melilites olivíniques. Es diferencien tres tipus principals:

wherlites, lherzolites amb espinel·la i harzburgites subordinades, a més de xenòlits hidratats (wherlites amfibòliques, lherzolites amb amfíbol i miques, i glimerites. També hi ha megacristalls de pargasita i flogopita.

Els antecedents sobre els xenòlits d'Olot (Figura 1.2), seran mencionats en l'apartat següent.

1.2. ELS XENÒLITS DEL VULCANISME CATALÀ: ANTECEDENTS.

La presència de xenòlits en les colades i piroclasts en el vulcanisme neògeno-quaternari de Catalunya es coneix des de Fernández-Navarro (1907), i són també descrits per San Miguel de la Cámara el 1932. Però, sens dubte, el primer treball important és el de Tournon (1968), que estudia un centenar de mostres i diferencia dos grans grups de xenòlits: els enclavaments de peridotites i els enclavaments del volcà Roca Negra. Aquests últims inclouen una gran varietat de litologies (amfibolites, piroxenites, peridotites i "gabres" en la terminologia de l'autor). A continuació es mencionaran les característiques més importants dels dos grups recollides en aquest estudi.

Els enclavaments de peridotites són abundants entre els piroclasts i les laves dels volcans d'Adri i de la Banya del Boc, i molt més esporàdics i petits en la gran colada del volcà de Rocacorba, entre les projeccions del la Crosa de Sant Dalmai i en la colada de La Canya. Els tres primers volcans es localitzen a la vall del riu Llémena, al NO de la ciutat de Girona, mentre que la Crosa de Sant Dalmai es troba una mica més cap al S, i la colada de La Canya, on s'encaixa el riu Fluvià, es situa una mica més cap al N, propera a la vila d'Olot (Figura 1.3).

Les laves encaixants d'aquests enclavaments son basanites amb leucita.

La textura dels enclavaments és descrita com a granuda i estan formats per olivina, ortopiroxè, clinopiroxè i espinel·la. Per difracció de raigs X i criteris òptics, Tournon (1968) determina un contingut del 85 al 91% en forsterita (Fo) de l'olivina, identifica l'ortopiroxè com una composició d'enstatita-bronzita, el clinopiroxè com a diòpsid cromífer, i la espinel·la com a una composició probablement de picotita. En contacte amb la lava encaixant, només l'ortopiroxè mostra clarament corones de reacció i la picotita vores ennegrides.

A la colada de La Canya, es menciona a més la presència d'uns enclavaments especials:

Dos enclavaments amb olivina - clinopiroxè - ortopiroxè, però on l'ortopiroxè apareix només inclòs en el clinopiroxè, que a més té una coloració grisenca en lloc del típic verd, com en els altres enclavaments. A més, no hi ha espinel·la.

Altres dos enclavaments es diferencien per la presència d'amfíbol i minerals opacs. La seva associació mineralògica estaria formada per olivina - ortopiroxè - clinopiroxè - amfíbol - minerals opacs.

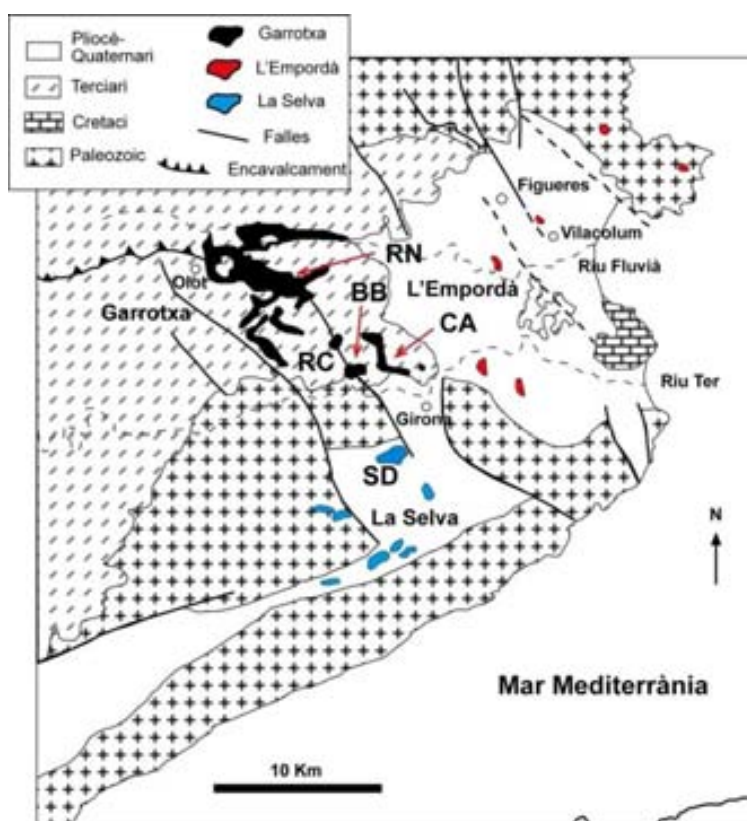


Figura 1.3. Mapa geològic esquemàtic de la zona. S'observen les diferents zones volcàniques i també la localització exacta dels volcans estudiats, la Banya del Boc i el Puig d'Adri (marcats amb BB i CA respectivament) i d'altres també amb xenòlits (Rocacorba-RC, Sant Dalmai-SD i Rocanegra-RN). (Modificat de Tournon, 1968).

Hi ha un altre enclavament amb olivina - clinopiroxè - amfíbol - espinel·la opaca - apatita. La principal diferència respecte als dos tipus anteriors és l'absència d'ortopiroxè.

Finalment, hi ha un altre enclavament amb olivina - clinopiroxè - minerals opacs - espinel·la.

Aquests xenòlits podrien correspondre a wherlites i amb xenòlits afectats per un metasomatisme modal, que explicaria la presència d'amfíbol.

Els enclavaments del volcà Roca Negra (Fig. 1.3) apareixen principalment en les escòries d'aquest volcà, a Santa Pau, localitat propera a Olot, i es diferencien per la presència abundant d'amfíbol. Tournon (1968) hi diferencia tres tipus:

- Enclavaments amb ortopiroxè i olivina.
- Enclavaments amb olivina, sense ortopiroxè.
- Enclavaments sense olivina ni ortopiroxè.

Dins del primer tipus, n'hi ha amb diferents associacions mineralògiques:

- Olivina - ortopiroxè - clinopiroxè - amfíbol - mica - minerals opacs - vidre.
- Olivina - ortopiroxè - clinopiroxè - amfíbol - mica - plagiòclasis - minerals opacs - vidre.
- Olivina - ortopiroxè - clinopiroxè - amfíbol - plagiòclasis - minerals opacs - vidre.
- Olivina - clinopiroxè - ortopiroxè - amfíbol - plagiòclasis - minerals opacs - vidre (aquest tipus es diferencia de l'anterior en el fet que l'ortopiroxè es troba associat amb el clinopiroxè, mentre que en l'anterior està associat amb l'olivina).
- Olivina - clinopiroxè - ortopiroxè - amfíbol - minerals opacs.

Els enclavaments tipus (2), amb olivina sense ortopiroxè, tenen les següents associacions:

- Olivina - clinopiroxè - minerals opacs - vidre.
- Olivina - clinopiroxè - amfíbol - plagiòclasis - minerals opacs.
- Olivina - clinopiroxè - amfíbol - plagiòclasis - minerals opacs - apatita - vidre.
- Olivina - clinopiroxè - amfíbol - minerals opacs - vidre.
- Olivina - clinopiroxè - amfíbol - mica - plagiòclasis - minerals opacs.

Finalment, en el grup (3) dels enclavaments sense olivina ni ortopiroxè hi menciona:

- Clinopiroxè - amfíbol - plagiòclasis - apatita - minerals opacs - vidre.
- Clinopiroxè - amfíbol - apatita - minerals opacs ± plagiòclasis.
- Clinopiroxè - amfíbol - mica - minerals opacs - vidre.

Una colada del Roca Negra engloba també enclavament similars als de les escòries, però més transformats per la reacció amb la lava (eg., la desestabilització de l'ortopiroxè i de l'amfíbol és més important).

Tournon proporciona dues anàlisis de roca total dels xenòlits del Roca Negra, a més d'una anàlisi de clinopiroxè i amfíbol separats.

La composició de l'olivina la determina mitjançant mètodes òptics o difracció de raigs X. Es caracteritza per ser més pobre en Fo que en els enclavaments de peridotita (74-82%). L'ortopiroxè el localitza en cinc mostres i té característiques de bronzita - hiperstena. El clinopiroxè el defineix com a ric en Al i pobre en Na i Ti, tipus salita ferrosòdica. L'amfíbol pertany a la sèrie pargasita - ferrohastingsita. La plagiòclasi té un 50-64% en anortita. Els opacs són titanomagnetita-ilmenita i sulfurs (pirrotina, calcopirita).

Tournon proposa, d'acord amb d'altres estudis de xenòlits en altres zones del món, que els xenòlits de peridotites són representatius d'un mantell superior restíic, mentre que els enclavaments del Roca Negra es formarien per cristal·lització a partir d'un magma basàltic, la natura del qual és difícil d'associar a un basalt alcalí s.l., com són les laves encaixants, degut a la presència d'ortopiroxè en algun d'aquests enclavaments. Les descripcions de Tournon ens permeten dir que els enclavaments de peridotita es poden correlacionar amb la sèrie del diòpsid cromífer o grup I de Wilshire i Shervais (1975) i Frey i Prinz (1978) respectivament, mentre que els enclavaments del Roca Negra són semblants a la sèrie de l'augita alumínica o grup II.

Els enclavaments del Roca Negra són posteriorment revisats per Llobera Sánchez (1983) i Neumann et al. (1999). Llobera Sánchez (1983) precisa que l'ortopiroxè es localitza en melanogabres formant corones al voltant de l'olivina i aporta principalment microanàlisis d'elements majors dels principals minerals i del vidre. A partir d'aquestes anàlisis estima les condicions de temperatura (T) i pressió (P) de cristal·lització. Aquests enclavaments serien cumulats de clinopiroxè, olivina i a vegades amfíbol, formats a 1100°C i < 10 Kbar. L'ortopiroxè es formaria posteriorment a una T menor (1000°C), per reacció dels enclavaments amb un fluid saturat o sobresaturat, segons la reacció: olivina + plagiòclasi = ortopiroxè + espinel·la + plagiòclasi pobre en Ca. La formació d'una part de l'amfíbol també estaria en relació amb la circulació d'aquest fluid.

Neumann et al. (1999) aporten anàlisis de minerals i de roca total (14 anàlisis d'elements majors i traça en roca total), a més d'isòtops de Sr, Nd i Pb dels enclavaments del Roca Negra. Curiosament, aquests autors només troben un enclavament amb ortopiroxè entre les mostres seleccionades, raó per la qual qüestionen la importància d'aquest mineral. Coincideixen amb Llobera Sánchez (1983) en que aquests enclavaments representen cumulats de fosos màfics de composicions variables, del tipus toleïta olivínica fortament alcalina, amb gran similitud amb el magmatisme del Miocè Mitjà fins a l'època actual en la zona volcànica catalana (ZVC), però les seves estimacions de T són més elevades (1110-1180°C) i de P més baixes (2-7 Kbar). Això ho interpreten de manera que els fosos màfics haurien fraccionat en cambres magmàtiques intracorticals o situades a prop del límit entre l'escorça inferior i el mantell superior. Per altra banda, la seva composició isotòpica suggereix dos components mantèlics: un de baixa velocitat, comparable al que es manifesta en àrees de l'Atlàntic oriental, centre i oest d'Europa, i en el Mediterrani occidental; i un altre corresponent a un mantell litosfèric metasomatitzat prèviament.

1.3. PLANTEJAMENT DE LA TESI I OBJECTIUS.

A partir de les referències prèvies, es va plantejar com a tema de Tesi una actualització dels enclavaments de peridotites en aquesta zona, els quals, tot i tenir un aspecte “monòton” (Tournon, 1968) eren els menys estudiats i plantegen molts interrogants des de el punt de vista de la naturalesa del MSCL en la zona i de la seva evolució temporal, a més de la seva relació amb el d'altres àrees de la província volcànica centre–occidental europea (Wilson i Downes, 1991). Prèviament al plantejament d'aquesta Tesi, Galán (2004), a partir d'anàlisis de minerals (elements majors i traça) en xenòlits representatius, va determinar que la “monotonia” del tema era només aparent, que entre aquests xenòlits hi havia peridotites (lherzolites i harzburgites amb espinel·la) i piroxenites diferents a les del volcà Roca Negra, que els processos de fusió parcial haurien condicionat el quimisme d'elements majors en les peridotites, però que es dedueixen, a més, diferents tipus de metasomatisme a partir de l'estudi d'elements traça en minerals, i que les piroxenites podrien tenir un origen com a cumulats. Un mostreig més ampli, abordat en el Treball d'Investigació de Oliveras (2005), confirmava aquest interès (Oliveras i Galán, 2006).

Simultàniament a la realització d'aquesta Tesi, Bianchini et al. (2007) publiquen un treball sobre el mateix tema, és a dir, sobre els xenòlits del grup I (Frey i Prinz, 1978) de la ZVC. Aquests autors presenten dades petrogràfiques, mineralògiques, geoquímiques d'elements traça i majors de 8-9 mostres de roca total i 14 mostres de clinopiroxè, a més de la composició isotòpica en Sr i Nd de clinopiroxens separats. A continuació, es resumeixen breument les conclusions més importants de Bianchini et al. (2007). Tenint en compte, que aquests resultats són en part contradictoris amb alguns dels que s'exposaran en els propers capítols, aquest treball serà tractat més àmpliament al final de la Tesi, en l'apartat “Discussió”. En primer lloc, Bianchini et al. (2007) parlen del districte volcànic d'Olot, però no precisen de quins volcans o colades procedeixen els xenòlits. Consideren que aquests xenòlits formen una sèrie bimodal, amb lherzolites amb espinel·la, i ocasionalment amfíbol, que mostren una textura “protogranular” per un costat, i per harzburgites amb espinel·la, molt refractàries, amb textura “coarse-grained”, per l'altre. Les lherzolites varien des de lleugerament empobrides a moderadament enriquides en REE lleugeres (LREE) i amb un espectre pla en REE pesades (HREE). Per contra, les harzburgites estan molt més enriquides en LREE i empobrides en HREE: el mateix es reflecteix en els espectres de REE en clinopiroxè i en algun amfíbol d'aquestes roques. Les composicions isotòpiques reflecteixen característiques d'un mantell empobrit (DMM) per a les lherzolites i un mantell enriquit (EM) per a les harzburgites. A partir de la modelització de REE en el clinopiroxè, suggereixen que les lherzolites van experimentar un procés de fusió parcial pre-Paleozoic, però altres mostren a més una certa refertilització per interacció amb fosos metasomàtics, de composició comparable a les toleiites triàsiques. Les harzburgites, per contra, representarien residus de fusió, molt refractaris, que implicarien una història complexa, comparable a la d'un mantell cratònic. El seu enriquiment extrem en LREE i la seva composició isotòpica, també enriquida, s'atribueix a un metasomatisme posterior, causat per fosos bàsics molt alcalins, comparables en composició a lampròfirs permotriàsics. En aquesta hipòtesis, les lherzolites podrien representar una litosfera jove, acrecionada a un MSCL antic, representat per les harzburgites, durant el rifting post-Varisc dels marges d'Ibèria.

Així doncs, els objectius de la Tesi en línies generals seran els següents:

- Caracteritzar la naturalesa del MSCL en l'àrea de Catalunya, tant des de el punt de vista petrogràfic com geoquímic.
- Determinar les condicions d'equilibri i la evolució tèrmica del MSCL a la zona d'estudi.
- Identificar i discutir la naturalesa dels processos que van condicionar la seva evolució (fusió parcial, metasomatisme, refertilització).

1.4. METODOLOGIA

Treball de camp

La primera part del treball va consistir en la identificació d'afloraments per a la recollida de mostres, ja que els xenòlits considerats no apareixen en tots els edificis volcànics i colades de lava. El mostreig es va efectuar en un seguit de sortides a la zona de treball. La zona de recollida d'enclavaments consta bàsicament de 4 centres eruptius, tot i això en aquesta Tesi només es consideren els Volcans de la Banya del Boc i del Puig d'Adri (figura 1.3), ja que és on es van trobar més xenòlits (al voltant d'uns 200). En els altres volcans propers, com el de Granollers de Rocacorba o el de la Crosa de Sant Dalmai, s'hi ha trobat també xenòlits, però de dimensions massa reduïdes. Sovint els xenòlits apareixen recoberts d'una pàtina terrosa que dificulta molt la seva detecció entre la terra i el fullam.

Treball de laboratori

En total es van recollir uns 200 xenòlits de diferents mides (de 0,5 cm fins a 5 cm de diàmetre normalment, tot i que n'hi ha algun que pot arribar fins als 10 cm) dels quals se n'ha fet una selecció de 70 per al seu estudi en làmina prima. Aquesta selecció s'ha dut a terme en funció de la tipologia litològica i textural de la quantitat de mostra disponible.

Les làmines es van preparar al Servei de làmines primes del Departament de Geologia de la Universitat Autònoma de Barcelona. Degut a la disgregació que presenten aquests xenòlits, totes les mostres es van embotir en resina, prèviament a ser tallades i pol·lides, la qual cosa dificulta força el procés de preparació.

L'estudi petrogràfic, va incloure la determinació de les proporcions modals dels xenòlits amb un comptador de punts electrònic James Swift i una sobreplatina sobre la del microscopi. Per a cada làmina es van comptar 2000 punts. El problema de comptar aquests xenòlits és que la quantitat de material disponible és petita, la qual cosa impedeix la majoria de vegades que es pugui comptar més d'una làmina per mostra, com seria recomanable d'acord amb l'índex granulomètric de Chayes; fet que condiciona la precisió de l'anàlisi modal (Chayes, a Roubault et al., 1963).

L'estudi petrogràfic i l'anàlisi modal van servir de base per a seleccionar 23 mostres per tal d'analitzar els seus minerals amb la microsonda electrònica d'escombrat. Aquesta selecció va intentar tenir en compte la proporció dels diferents tipus litològics, les seves textures i la proporció modal de clinopiroxè, com a principal mineral indicador del grau de fertilitat del

mantell. L'estudi amb microsonda es va dur a terme als laboratoris dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, amb una CAMECA SX50. Les làmines es van polir i metal·litzar amb carboni prèviament a l'anàlisi i les condicions analítiques per a totes les fases, excepte el vidre, van ser: 20 kV de voltatge d'acceleració i 15 nA per al corrent del feix d'electrons per a la majoria d'elements, excepte el Ni i Fe amb els que es va operar a 20 nA. El temps de comptatge va ser de 10 s, excepte per el Na que va ser de 20 s. El vidre present en alguns xenòlits es va analitzar com a feldspat, però amb un diàmetre de feix més gran (5-10 μm) i utilitzant 6 nA de voltatge d'acceleració, amb l'objectiu d'evitar la volatilització dels àlcalis. Els minerals que es van utilitzar com a estàndards són: Periclasi (Mg), Wollastonita (Ca), Albita (Na), Rodonita (Mn), Cr_2O_3 sintètic (Cr), Rútíl (Ti), Ortosa (K, Al, Si), NiO sintètic (Ni) i Fe_2O_3 sintètic (Fe). La precisió analítica per a aquests elements és del voltant d'un 2% per als elements majors i fins al 45% per a elements traça (eg. Ni en olivina). En cada mostra es van assenyalar diverses zones que continguessin els minerals existents i en la majoria dels casos, es van fer varies anàlisis en cada mineral per a determinar l'existència de zonacions i la representativitat de les anàlisis de cada mostra. La fórmula estructural, i en alguns minerals l'estimació del Fe^{3+} , es va calcular utilitzant el programa FORMULA 1 del software XMAS incorporat a la CAMECA. Aquests resultats analítics i la seva avaluació es tracten en profunditat al capítol de química mineral i de termobarometria. En alguns casos excepcionals (eg. anàlisis de minerals criptocristal·lins en corones reaccionals), es va utilitzar el microscopi electrònic d'escombrat (SEM) del Servei de Microscòpia de la UAB. Es tracta d'un JEOL JSM-6300, equipat amb un espectròmetre dispersador d'energia de raigs X, que facilita, no només la presa d'imatges d'electrons secundaris i retrodispersats, sinó també la preparació detallada prèvia a l'anàlisi a la microsonda electrònica d'aquests petits cristalls, mitjançant la realització d'anàlisis semi-quantitatius puntuals i "mappings".

Posteriorment es van escollir 19 mostres, per fer anàlisis de roca total, elements majors i traça, d'entre els xenòlits més grans. Es va procurar agafar només els nuclis dels xenòlits per evitar contaminacions amb el basalt encaixant, i només va ser necessari molturar-los amb un molí d'àgata, ja que la seva disgregació facilita la preparació de les anàlisis. Les determinacions d'elements majors i del Cr es van fer sobre perles fabricades amb una barreja de 2 g de mostra polvoritzada i 7,7 g de tetraborat de Li, utilitzant un espectròmetre de fluorescència de raigs X seqüencial Siemens SRS-3000, en el SGS Canadà Inc. d'Ontàrio. El límit de detecció per a tots els òxids és de 0.01% i la precisió instrumental per a la major part d'ells és millor del 0.5%.

La composició d'elements majors de alguns xenòlits de mida més petita, es va obtenir mitjançant d'un càlcul per balanç de masses, a partir de les anàlisis modals i de les composicions mitjanes dels minerals, utilitzant els valors de densitat de Deer et al. (1992) per a transformar el % en volum dels minerals a % en massa. Evidentment, la precisió d'aquestes dades estarà determinada per la precisió de l'anàlisi modal, però per a les mostres petites aquesta precisió no seria millorada per les dades analítiques de roca total, ja que la quantitat de mostra disponible tampoc seria representativa. Tant les composicions mesurades com les estimades es presenten al capítol de geoquímica de roca total.

Sobre les 19 mostres de roca total també es va determinar la seva composició d'elements traça per espectrometria de masses inductivament acoblada (ICP-MS en Anglès), amb un Elam6100 al mateix laboratori d'Ontario. Prèviament a l'anàlisi, 0,10 g de mostra es van fondre amb 0,70 g de LiBO_2 a 950°C durant 20 minuts. Aquest preparat es va atacar amb 50 ml de HNO_3 al 10% i 2% d'àcid tartàric fins a la dissolució, i després s'hi va afegir 0,25 ml de

Lu amb una concentració de 1000 ppm com a estàndard intern. Els estàndards de calibració es van fer amb un blanc, 10, 25 i 50 ppb. Re and Rh es van usar com a estàndards interns. La precisió i l'exactitud és millor del 10% per a tots els elements traça per sobre del límit de detecció (0,05 ppm per a HREE i U; 0,1 ppm per a LREE, Th i Yb; 0,5ppm per a Ba, Co, Ta, Y, Zr; 1 ppm per a Ga, Hf, Nb; 5 ppm per a Ni i V). Aquestes dades també s'avaluaran al capítol de geoquímica de roca total.

D'altra banda, 7 mostres de les incloses a la Tesi, prèviament analitzades a la microsonda, es van considerar també per a determinar la concentració d'elements traça en minerals, juntament amb altres 7 mostres prèviament estudiades per G. Galán. Les mesures es van fer sobre làmines primes polides amb un gruix mínim de 150 μm i es va utilitzar un espectròmetre de masses de plasma d'inducció acoblada (LA-ICP-MS) VG Elemental PlasmaQuad 3+S-Option, al Departament de Ciències de la Terra de la Universitat de Bristol. El làser Nd:YAG va operar a 6 Hz, el diàmetre del feix era de 20 μm i la taxa de perforació mitjana era de 2-3 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Primer He gas i després una barreja de Ar-He van transportar el material erosionat des de el receptacle de la mostra fins a la torxa de plasma. Totes les mesures es van fer utilitzant el software d'adquisició de dades Thermo Elemental PlasmaLab "time-resolved analysis" (TRA), amb un temps total d'adquisició de 100 s per anàlisi, dels quals 40 s eren per al background seguits de 60 s per a l'ablació per làser. Les sensitivitats relatives dels elements es van calibrar utilitzant vidre NIST 610, mentre que el vidre NIST 612 es va utilitzar com a estàndard secundari. Cada anàlisi es va normalitzar a un element major com a estàndard intern: ^{44}Ca per al clinopiroxè i amfíbol, ^{29}Si per a la olivina, ortopiroxè i flogopita i, ^{49}Ti per a la espinel·la. Per tal d'evitar errors analítics deguts a variacions en la concentració dels estàndards interns, aquestes concentracions es van mesurar en els mateixos cristalls que es van utilitzar per a la EPMA. Rèpliques d'anàlisis dels vidres NIST 610 i 612 indiquen una precisió analítica millor del 5% per a la majoria de concentracions d'elements amb una concentració superior a 10 ppm. El processament de dades es va realitzar de manera offline amb el mateix software PlasmaLab utilitzat per a la adquisició de dades i diverses fulles d'Excel. Els límits de detecció estan definits com a desviació estàndard 3,28 per sobre el nivell del background, la qual cosa identifica amb un 95% de confiança la senyal mesurada significativament per sobre aquest nivell del background. Els límits de detecció per a aquest estudi són <1 ppm per a la majoria d'elements excepte per al Sc, V (<2 ppm), Co, Ti i Ni (<38 ppm). Aquests resultats ja es van publicar (Galán et al., 2008) i l'article s'integrarà en aquesta Tesi com a "elements traça en minerals".

Per últim, es van seleccionar 14 mostres per a determinar la composició isotòpica en Sr i Nd de cristalls separats de clinopiroxè, però en el present estudi només es presentaran els resultats de Sr. La separació de cristalls es va fer manualment utilitzant una lupa binocular. Gràcies a la concessió d'una beca de la Generalitat de Catalunya per a estades de recerca a l'estranger es va poder treballar al Scottish Universities Environmental Research Centre de Glasgow, on es va fer la separació química dels elements i la mesura de la composició isotòpica del Sr per espectrometria de masses de ionització tèrmica (TIMS).

El procediment analític va ser el següent (el procediment de preparació de mostres és similar al descrit per Hardarson et al. 1997): aproximadament 100mg de cristalls, prèviament rentats amb 2.5 M HCl, s'ataquen amb una solució mixta d'àcid nítric i àcid fluorhídric, que es deixa actuar durant un dia. Després es posen a assecar en unes campanes d'extracció especials, on es deixen durant 2-3 hores fins que la solució àcida s'evapora. Un cop seques,

es torna a cobrir la mostra amb àcid nítric doblement destil·lat i al cap d'un dia es torna a repetir el procediment d'evaporació de l'àcid. Per últim, les mostres s'ataquen durant un altre dia sencer en un recipient de tefló amb àcid clorhídric concentrat. Si els cristalls s'han dissolt completament, es posa el recipient amb la mostra a assecat i, un cop seques, ja estan preparades per a la separació del Sr i Nd mitjançant columnes cromatogràfiques d'intercanvi iònic. Si no estan seques, es torna a repetir el procediment a partir de l'atac doble amb àcid nítric i àcid fluorhídric. La separació del Sr s'efectua amb una columna cromatogràfica que conté resina d'intercanvi iònic de tipus Bio-Rad AG5OW-x8. Les columnes són de vidre de quars de 14,5 cm d'alçada i un diàmetre de 1,2 cm. El volum de la resina a l'interior de la columna és de 12ml. Un cop estan les mostres preparades, es munten les sals de Sr generades amb àcid bòric en filaments de wolframi per a l'anàlisi espectromètric amb un TIMS VG Sector-54 en mode multidinàmic utilitzant una correcció exponencial per a la fraccionació de massa i una relació $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$.

2

CONTEXT GEOLÒGIC DEL VULCANISME NEÒGENO- QUATERNARI DE CATALUNYA

2. CONTEXT GEOLÒGIC DEL VULCANISME NEÒGENO-QUATERNARI DE CATALUNYA.

La zona volcànica de Catalunya (ZVC) s'ha dividit tradicionalment en 3 zones principals: La zona de La Selva, l'Empordà i la zona de la Garrotxa (Fig. 1.3). Aquesta divisió en zones obeeix a un criteri temporal, ja que el vulcanisme de la zona de l'Empordà és el més antic de tots amb una edat d'entre 9 i 10 milions d'anys, seguit del vulcanisme de La Selva, d'entre 7 i 2 milions d'anys. Finalment hi ha el vulcanisme de la zona de la Garrotxa, que va començar fa uns 700.000 anys i va acabar amb l'erupció més recent del Volcà Croscat fa uns 11.000 anys (Donville, 1973a,b,c). Aquesta variació en les edats del vulcanisme de les diferents zones està relacionada amb les successives obertures de conques sedimentàries degut a la tectònica distensiva postalpina (Vegas et al, 1980). Aquesta tectònica distensiva està relacionada, en un context més ampli, amb tota la zona de rift que afecta a la costa Mediterrània cap al sud i a la zona central Europea al Nord (Figura 2.1). La formació d'aquest rift continental europeu va començar a l'Oligocè i va continuar fins al Miocè mitjà seguint una direcció en general sud-oest nord-est (Vegas, 1994). De manera similar a la ZVC, en el rift europeu s'hi van produir diferents manifestacions volcàniques força importants, com per exemple al Massís Central Francès o a la regió volcànica d'Eifel, a Alemanya (figura 2.1) (Mallarach, 1998), incloses a la província magmàtica centreoccidental europea (Wilson & Downes, 1991).

El resultat d'aquesta tectònica distensiva són una sèrie de sistemes de fractures amb diferents orientacions (principalment NE-SW i NW-SE) que donen lloc a petites fosses tectòniques que han condicionat de manera molt important el relleu de la zona (Vegas, 1980; Araña et al., 1983). Moltes de les falles normals generades en aquest procés poden tenir desplaçaments de fins a 1800 metres (Barnolas et al., 1994) i algunes són molt profundes, amb conseqüències a escala cortical. S'ha de dir, però, que el gruix de l'escorça en aquesta zona es situa entre 26 i 28 km, relativament prima tenint en compte que estem en medi continental (Gallart et al., 1984). Aquest aprimament de l'escorça produït per la tectònica distensiva i la profunditat de les falles normals han jugat un paper molt important alhora de produir activitat volcànica. Aquestes falles han estat el mitjà per on els magmes generats en el mantell superior han pogut arribar a la superfície molt ràpidament sense canviar la seva composició inicial. Per tot això es considera que el vulcanisme català és de caràcter fissural (Araña et al., 1983, Mallarach, 1998, Cebrià et al., 2000) la qual cosa es pot comprovar amb el fet que molts dels volcans es troben situats a sobre mateix de falles importants.

La ZVC inclou un nombre relativament important d'afloraments volcànics, prop d'uns 200, ja siguin volcans pròpiament dits (o bé les restes erosionades d'aquests), colades de lava o dipòsits de piroclasts. La majoria de volcans són de dimensions reduïdes (uns 180 m d'alçada màxima) i alguns estan molt erosionats (Mallarach, 1998). El fet que siguin petits es deu a que la majoria de volcans són monogenètics (Mallarach, 1998) i també al dinamisme eruptiu, ja que dominen les erupcions estrombolianes, de baixa explosivitat. Tot i això hi ha alguns volcans que han experimentat més d'una erupció i que per tant són més grans, com

per exemple la Banya del Boc, el Puig d'Adri o la Crossa de Sant Dalmai, que són precisament on es poden trobar més xenòlits mantèlics. A més d'erupcions estrombolianes, també s'han identificat dipòsits freatomagmàtics en alguns volcans, com són el cas del Puig d'Adri i la Crossa de Sant Dalmai (Martí et al, 1987).

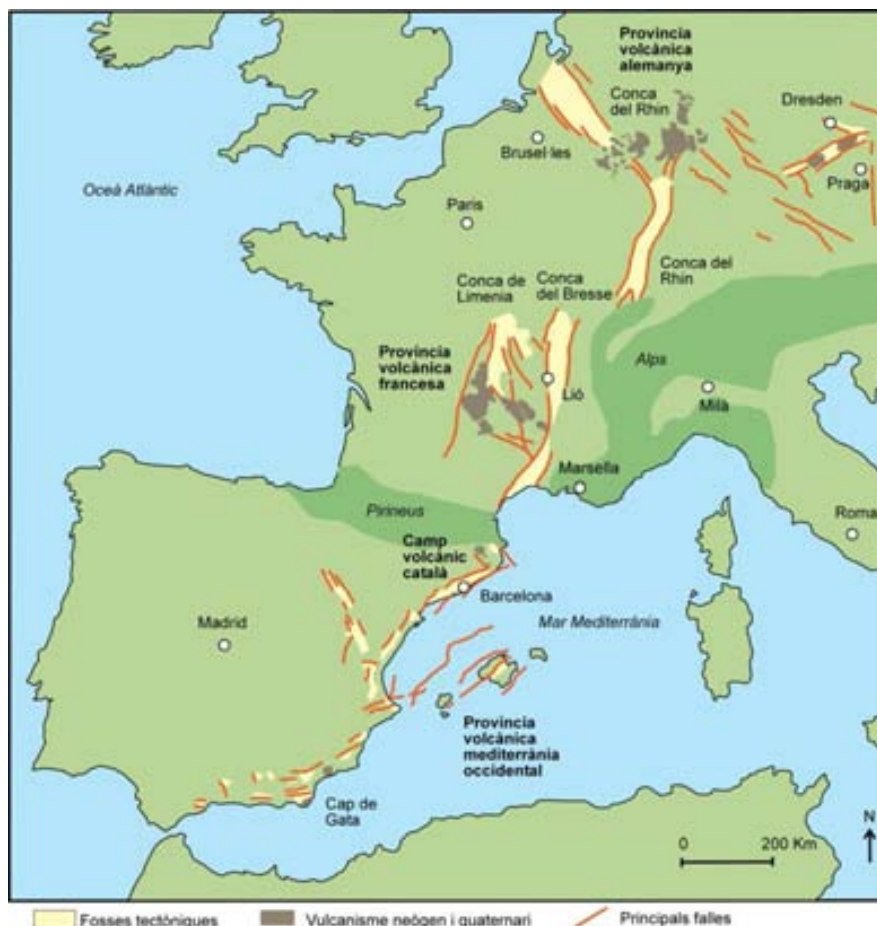


Figura 2.1. Sistema de rift intracontinental Europeu (Modificat de Martí et al., 2001).

Pel que fa a la petrologia de les laves, són: basanites leucítiques, basanites ss, basalts olivínics i en proporció molt més subordinada, traquites (Tournon, 1968; Araña et al., 1983; López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1985; Matí et al., 1992; Cebrià et al., 2000). En base a aquests autors, es farà una breu descripció petrològica i geoquímica d'aquestes laves.

Els termes màfics apareixen en les tres zones, tot i que les basanites leucítiques apareixen quasi exclusivament a la Garrotxa. Els termes més diferenciats es localitzen a l'Alt Empordà. Els tres tipus de laves màfiques tenen una mineralogia molt similar: totes presenten textura porfírica, amb fenocristalls d'olivina (Fo_{92-74}), clinopiroxè ($En_{52-30}-Fs_{4-23}-Wo_{43-51}$) i en menor mesura de plagiòclasis (An_{71-61}), i una matriu hipocristal·lina o microcristal·lina, formada per els mateixos minerals dels fenocristalls, titanomagnetita, nefelina $\pm$ leucita $\pm$ analcima. Les traquites tenen textura porfírica, amb fenocristalls de plagiòclasis (An_{5-26}) i en menor mesura d'augita sòdica i biotita, en una matriu de sanidina i òxids de Fe-Ti.

Pel que fa a la composició química de majors, les laves màfiques presenten alts continguts en àlcals ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}>5\%$), TiO_2 (1,79-2,88) i P_2O_5 (0,45-0,92), amb una relació alta $100\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 56,5-68,3$. Les basanites leucítiques es diferencien clarament de les basanites ss i dels basalts alcalins per un major contingut en àlcals, especialment en K_2O ($>1,9\%$), mentre que en les altres dues tenen $\text{K}_2\text{O}<1,76\%$. El contingut en elements traça, tant compatibles com incompatibles, és alt. Els diagrames multi elementals dels tres tipus de laves màfiques són bastant similars, mostrant un enriquiment variable respecte a una composició primitiva del mantell. Aquest enriquiment és molt més important pel Rb, Ba, Nb, Ta i LREE, que pels HREE. És a dir, són espectres amb un fraccionament important entre LREE i HREE, com succeeix amb laves comparables de la província volcànica centreoccidental europea. Aquestes laves màfiques es caracteritzen per una composició isotòpica en Sr, Nd i Pb, intermèdia entre una reserva mantèlica tipus HIMU i una EM1. No hi ha variacions isotòpiques significatives entre els tipus de laves màfiques, per exemple, els la mitja dels valors $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ és $0,70365 \pm 7$ i de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,51274 \pm 3$.

Actualment, hi ha dues hipòtesis principals per a explicar l'origen de la ZVC: d'una banda, Martí et al. (1992, 2001) considera que les laves més antigues de l'Empordà i la Selva, provindrien d'un protolít mantèlic d'afinitat litosfèrica, mentre que per a les laves de la Garrotxa hi hauria una participació molt més important d'un component astenosfèric tipus illa oceànica (OIB en anglès). D'altra banda, Cebrià et al. (2000) proposen un model petrogenètic amb una fusió variable d'una font mantèlica litosfèrica enriquida en diversos episodis; el primer enriquiment del mantell litosfèric es produiria al final de la orogènia Varisca, durant el col·lapse extensional que té lloc en el Carbonífer-Pèrmic i tindria un marcat caràcter potàssic. El segon episodi metasomàtic tindria lloc durant el Juràssic-Cretàcic i es deuria a la infiltració en el mantell litosfèric de fosos astenosfèrics, comparables als de la reserva astenosfèrica europea (EAR). La fusió d'aquest mantell prèviament metasomatitzat que genera les laves de la ZVC tindria lloc més endavant, a mesura que el procés distensiu neógeno-quaternari progressa.

3

PETROGRAFÍA

3. PETROGRAFIA

3.1. ASPECTE MACROSCÒPIC DELS XENÒLITS

Els xenòlits s'han trobat tant a l'interior de piroclasts (bombes volcàniques i material fragmentari; figures 3.1a i 3.1b respectivament) com englobats en les colades de basanites (Fig. 3.1c). La seva mida normalment varia de 1 a 5 cm, però ocasionalment poden arribar fins als 10 cm de diàmetre. Els xenòlits més grans es van trobar a l'interior d'una colada de la Banya del Boc (Fig. 3.1c), però precisament aquests són els més difícils de mostrejar. Les formes van d'arrodonides a més angulosos i a escala macroscòpica mostren contactes nets amb la roca volcànica encaixant (Fig. 3.1c). Preferentment són de color verd oliva perquè l'olivina és el mineral dominant, però en mostra de mà també s'hi diferencien cristalls de clinopiroxè, més petits i amb una tonalitat verda diferent (Fig. 3.1d), d'ortopiroxè, de color més marró, i d'espinel·la, generalment negres. A primera vista és difícil diferenciar els tipus litològics en mostra de mà, perquè tots tenen un aspecte similar: la textura general és granuda amb una mida de gra al voltant dels 2 mm (Fig. 3.1e y 3.1f), però hi ha algunes mostres de grà més fi, i a vegades inequigranulars, entre les lherzolites (Fig. 3.1g). Les piroxenites també es caracteritzen per tenir una textura granuda (Fig. 3.1h), però el color verd és més fosc, ja que el clinopiroxè es el mineral dominant. En general, tots aquests xenòlits són homogenis, però ocasionalment poden mostrar un bandejat mil·limètric, degut a una concentració més important de clinopiroxè i/o espinel·la.

De les més de 200 mostres recollides es van seleccionar les més grans de 2 cm de diàmetre per a l'estudi petrogràfic i per a la seva classificació. Per a aquesta última, es van utilitzar criteris texturals i l'anàlisi modal.

3.2. CLASSIFICACIÓ MODAL

Les mostres estan formades principalment per olivina, ortopiroxè i clinopiroxè i com a minerals accessoris trobem principalment espinel·la, però també ocasionalment amfíbol, plagiòclasi i flogopita. Per a classificar-les modalment, s'ha utilitzat la nomenclatura i els diagrames per a roques ultramàfiques proposades per la IUGS (Le Maitre et al. 2002; Fig. 3.2). Com es pot observar a la figura 3.2 i a la taula 3.2, la gran majoria de les mostres són peridotites (>40% Ol), que es divideixen proporcionalment en lherzolites i harzburgites, mentre que de manera molt menys abundant trobem també piroxenites. Les lherzolites tenen una quantitat d'olivina molt variable que va des d'un valor mínim de 45,1% fins a un màxim de 77,9%. A les harzburgites l'olivina oscil·la entre el 87,8% i el 60,1%. El clinopiroxè de les lherzolites representa com a mínim el 5% de la moda però pot arribar fins al 18,7%. Aquesta variació és gradual, hi ha gairebé tots els termes amb una proporció de clinopiroxè intermèdia.



Figura 3.1. Aspecte macroscòpic d'algunes de les mostres recollides. 3.1a, Petita bomba volcànica amb xenòlit (Banya del Boc); 3.1b, Gravera abandonada amb abundància de material fragmentari (Puig d'Adri); 3.1c, xenòlit gran en colada de lava (Banya del Boc); 3.1d, aspecte dels diferents minerals en mostra de mà; 3.1e, xenòlit de tipus lherzolita; 3.1f, xenòlit de tipus harzburgita; 3.1g, lherzolita porfiroclàstica; 3.1h, piroxenita.

A les harzburgites, el clinopiroxè (per definició) és menys important: des d'un 5% fins a 0%. Entre un i altre extrem també hi ha una variació gradual. Pel que fa a l'ortopiroxè, a les lherzolites es troba des del 16% fins al 39,4% i a les harzburgites del 11,1% al 39,1%. A les figures 3.3a, b i c es pot veure com la correlació entre el clinopiroxè, ortopiroxè i espinel·la amb l'olivina té un pendent negatiu, és a dir, com més olivina, hi ha menys presència dels altres minerals. L'única bona correlació és la de l'ortopiroxè amb l'olivina, les altres dues tenen una dispersió important. De totes les lherzolites, només dues són lherzolites espinèl·liques (espinel·la >5%), la BB-154-04 i la BB-97-04. La resta de lherzolites són lherzolites amb espinel·la (espinel·la <5%). Les piroxenites són websterites (BB-173-04) i websterites olivíniques (BB-83-04 i BB-25-05), amb clinopiroxè dominant (Fig. 3.2 i taula 3.2).

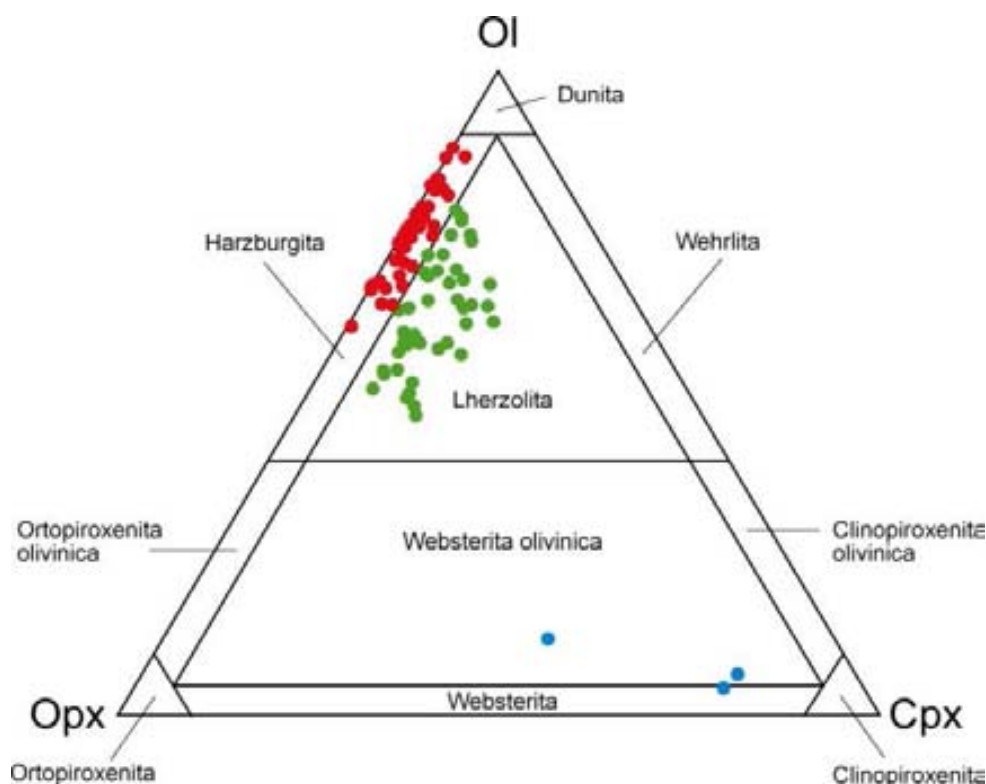


Figura 3.2. Classificació modal dels xenòlits segons Le Maitre et al. (2002). Lherzolites en verd, harzburgites en vermell i piroxenites en blau.

3.3. TEXTURES

Durant els anys 70 es van realitzar una sèrie de treballs relacionats amb roques ultramàfiques del mantell, on diversos autors van proposar diferents nomenclatures de textures per a utilitzar en aquestes roques (eg. Mercier i Nicolas, 1975; Pike & Schwarzman, 1976; Harte, 1977). Totes les descripcions texturals d'aquests treballs tenen moltes característiques en comú i a vegades simplement només canvia la nomenclatura, si bé el treball de Harte, per ser l'últim, va intentar establir correlacions amb les altres

nomenclatures. En aquest estudi, s'utilitzarà els termes equivalents de Harte (1977) i Mercier i Nicolas (1975) com a sinònims. Aquest termes es descriuen a continuació:

I. Textura “coarse” (Harte 1977) o protogranular (Mercier i Nicolas , 1975):

- Roca sense porfiroclasts.
- Dominen els cristalls més grans de 2 mm (Harte, 1977) o al voltant de 4 mm en olivines i ortopiroxens (Mercier i Nicolas, 1975). Els cristalls de clinopiroxè i d'espinel·la sovint són més petits que els d'olivina i ortopiroxè.
- Els contactes entre els minerals són majoritàriament rectes, lleugerament corbats, o bé una mica irregulars.
- Algunes vegades recorda a la textura granoblàstica per la quantitat de contactes rectes i punts triples a 120°, aleshores es diferencien per la mida de gra (Harte, 1977).
- Evidències de deformació en els minerals: extincions ondulants, vores de subgrà, macles mecàniques i ocasionalment inici de recristal·lització en olivines.
- Subtipus :

Equigranular: la majoria de cristalls són equidimensionals.

Tabular: la majoria de cristalls tenen una de les dimensions més llarga.

II. Textura granoblàstica (Harte, 1977) o equigranular (Mercier i Nicolas, 1975):

- Els cristalls donen aproximadament formes poligonals, amb contactes rectes o suaument corbats.
- Menys d'un 5 % de porfiroclastes.
- Els cristalls són tots petits (neoblasts), inferiors als 2 mm.
- Els minerals corresponen a una sola generació.
- L'espinel·la tendeix a aparèixer com a inclusions esfèriques en olivina i piroxens. El clinopiroxè pot aparèixer d'igual manera.
- Subtipus :

Equigranular: la majoria de cristalls són equidimensionals.

Tabular: la majoria de cristalls tenen una de les dimensions més desenvolupada.

III. Textura porfiroclàstica (Harte, 1977 i Mercier i Nicolas, 1975):

- La proporció d'olivina en la matriu és menor del 90%, la resta està en forma de porfiroclastes (cristall relativament gran i deformat o bé un agregat d'aquest tipus de grans, que és relict i indicador de la naturalesa de la roca anterior a la deformació i que està totalment envoltat de grans més petits).
- Dues mides de gra: porfiroclasts deformats (fins als 8 mm) i neoblasts sense deformació (matriu).
- Mida de gra de la matriu variable però en qualsevol cas, petita, normalment inferior als 0.1 mm però pot arribar a ser superior als 0.5 mm.

Aquesta nomenclatura, segons Harte (1977), és aplicable tant a les peridotites com a les piroxenites.

Segons Mercier i Nicolas (1975) hi ha una relació temporal entre les textures, és a dir, que un tipus de textures es produeix abans o després que les altres, de manera que les textures protogranulars serien més antigues que les porfiroclàstiques i aquestes ho serien més que les equigranulars (Fig.3.4), però hi ha el problema afegit de les textures protogranulars, porfiroclàstiques i granoblàstiques de segona generació o secundàries (Mercier i Nicolas, 1975) (Fig. 3.4). Per a intentar resoldre aquest problema, Mercier i Nicolas (1975) van proposar utilitzar l'epinel·la com a indicador de textures primàries o secundàries: si no hi ha inclusions d'epinel·la en porfiroclastes la textura seria primària però si hi ha inclusions d'epinel·la en porfiroclastes relictos aleshores la textura seria secundària. Tot i això, Boullier i Nicolas (1975) i Boullier (1975), publiquen quasi simultàniament que l'ús d'inclusions disperses d'alguns minerals (eg. espinel·la) no serveix per a reconèixer textures secundàries. Així doncs, la diferenciació de textures primàries i secundàries proposada per aquests autors no és clara i per això no s'utilitzarà en aquest estudi.

Finalment, Pike i Schwarzman (1976) consideren les **textures pirometamòrfiques**, que com el seu nom indica es produeixen per pirometamorfisme, relacionat amb la elevada temperatura de la lava encaixant. Aquestes textures es caracteritzen per la fusió d'algun mineral i per la presència de vidre intersticial, que pot contenir petits cristalls d'olivina, plagiòclasis, clinopiroxè i òxids.

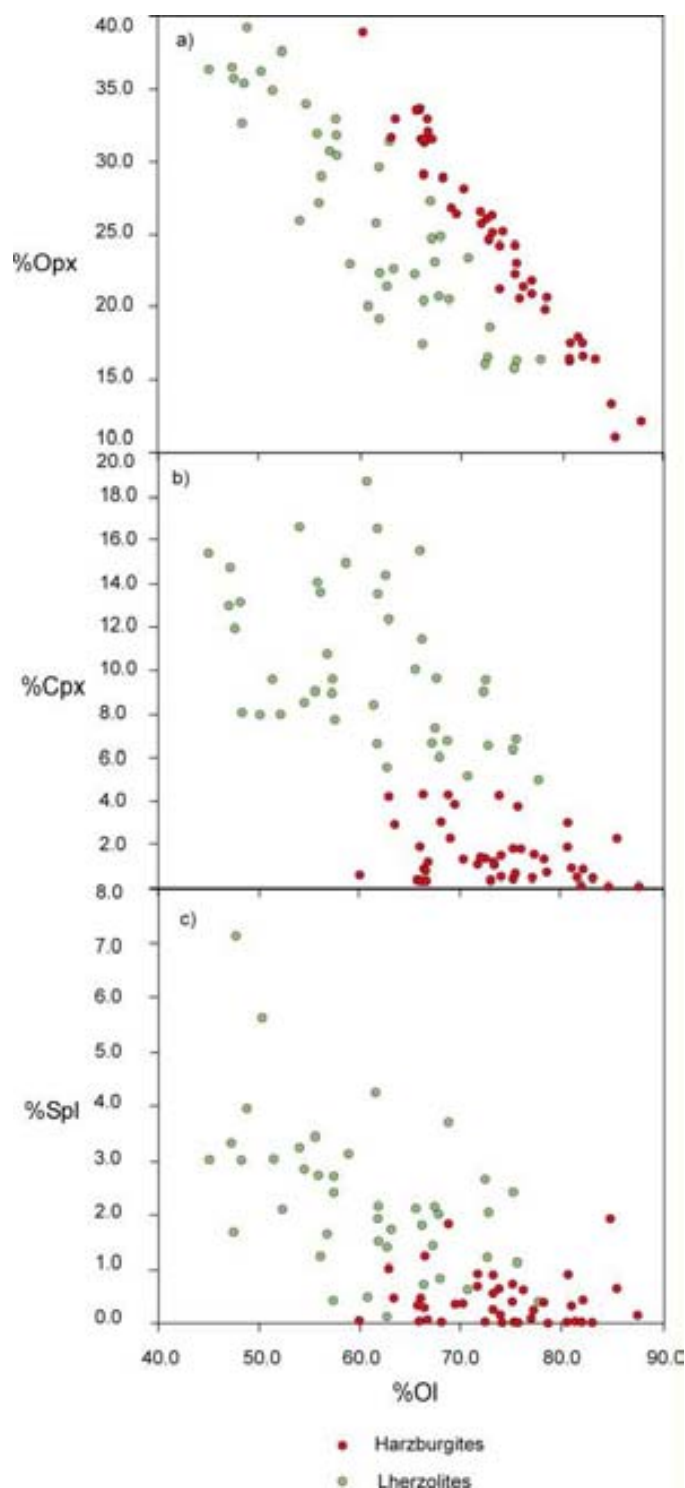


Figura 3.3. Correlació entre el clinopiroxè, ortopiroxè i espinela amb l'olivina. Abreviacions dels minerals segons Kretz (1983).

A la taula 3.1 es pot veure una classificació textural de totes les mostres estudiades en aquest treball. En un primer cop d'ull destaca el fet que domina clarament la textura protogranular i que les úniques que tenen textures porfiroclàstiques i equigranulars són les lherzolites. Tot i això cal dir que en cursiva hi ha aquelles mostres que presenten alguna característica que fa que es puguin considerar transicionals entre la textura protogranular i la porfiroclàstica. No s'ha observat cap diferència textural entre els xenòlits del volcà de La

Banya del Boc i el del Puig d'Adri, per això a continuació es descriuran les seves textures en detall de manera conjunta.

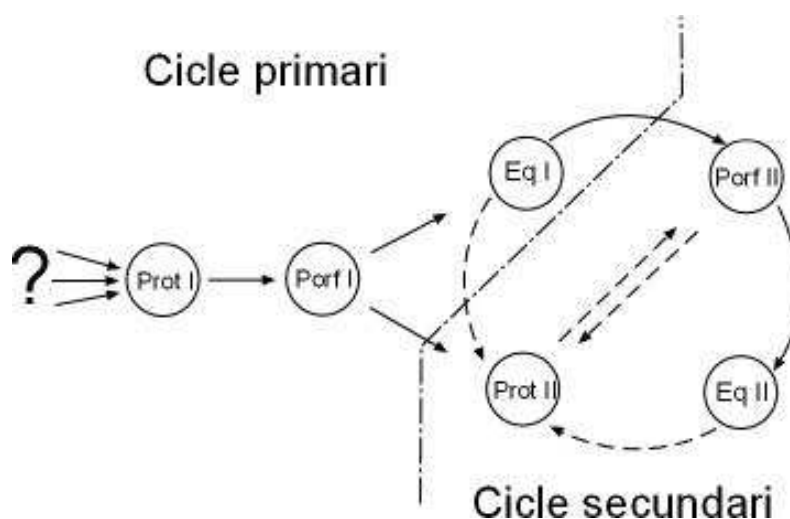


Figura 3.4. Tipus texturals i les seves relacions temporals possibles (Mercier i Nicolas, 1975); les fletxes amb línia contínua indiquen l'existència de textures transicionals (observades) entre els principals tipus. Les línies discontinues l'existència de tipus transicionals possibles.

3.4. PERIDOTITES: TEXTURES I MINERALOGIA

3.4.1 PERIDOTITES PROTOGRANULARS.

Són les dominants. La mida de gra és força homogènia, i com a mitja, oscil·la al voltant de 2 mm. Algunes mostres tenen característiques transicionals amb la textura porfiroclàstica. En aquest cas la mida de gra no és del tot homogènia i hi ha una certa variació fins a mides inferiors a 1mm. Les formes dels cristalls són al·lotriomòrfiques i en general equidimensionals (Fig. 3.5a), tot i que hi ha una sèrie de làmines on els cristalls d'olivina són allargats i estan orientats. Per tant, aquestes làmines serien "coarse" tabulars (Harte, 1977) (BB-144-04, BB-188-05, BB-146-04, BB-31-04, BB-04-04, BB-06-05 i CA-53-05) (Fig. 3.5b). La mida dels cristalls d'ortopiroxè i olivina és equivalent (2-6 mm), però els cristalls de clinopiroxè tendeixen a tenir una mida més petita (1-2 mm), com també és el cas dels cristalls d'espinel·la.

A la majoria de làmines, sobretot en harzburgites, dominen els contactes rectes i lleugerament corbats però n'hi ha d'altres, sobretot en les textures transicionals, on els contactes són més irregulars. La deformació en general és feble: només s'observen algunes vores de subgrà en olivina, que és el mineral que es deforma més fàcilment, tot i que en alguns casos també hi ha cristalls d'ortopiroxè deformats, amb vores de subgrà i/o extinció ondulant.

La distribució dels minerals és homogènia, amb l'excepció de dues mostres, la BB-81-04 i la BB-154-04. La primera és un xenòlit que té bandes mil·limètriques amb més abundància de piroxens i d'espinel·la envoltades d'altres més riques en olivina. Les bandes riques en

clinopiroxè tenen una mida de gra més gran (fins 8 mm) i a més, els piroxens tenen lamel·les d'exol·lució d'epinel·la, mentre que els de les altres bandes no. (Fig. 3.5c). Pel que fa a la mostra BB-154-04, té una banda mil·limètrica que està formada per una concentració d'epinel·la en forma de fulla de grèvol ("Holly-leaf shape" de Mercier i Nicolas, 1975), que a més està plegada.

3.4.2 PERIDOTITES PORFIROCLÀSTIQUES.

Es caracteritzen per tenir una mida de gra clarament bimodal: hi ha una sèrie de minerals més grans que la resta (porfiroclastes) envoltats per una matriu de mida fina (neoblasts) (Figs. 3.5d i e). Aquesta textura només es troba en lherzolites, però hi ha tant lherzolites com harzburgites i piroxenites amb textura transicional entre protogranular i porfiroclàstica (taula 3.1).

La naturalesa dels porfiroclasts és variada, els més abundants són els d'ortopiroxè, els quals poden arribar als 5 o 6 mm, i els d'olivina, que poden arribar als 7 mm. També hi ha zones on els porfiroclastes aparents són en realitat agregats d'olivina, piroxens i espinel·la, de mida més gran que la matriu. El clinopiroxè i l'epinel·la són més rars com a porfiroclasts i és més freqüent trobar-los com a components de la matriu. La deformació als porfiroclastes és més important (amb vores de subgrà, extincions ondulants, lamel·les de deformació i macles mecàniques als piroxens) que en els minerals de la matriu, els quals estan poc deformats (Fig. 3.5d).

Els porfiroclastes també tenen tendència a tenir més lamel·les d'exol·lució deformatades (Fig. 3.5d). Algunes mostres fins i tot presenten un principi de recristal·lització a l'interior de cristalls d'olivina i d'ortopiroxè, formant-se cristalls petits seguint les vores de subgrà (BB-08-05, CA-46-05) (Fig. 3.5f).

Tant els porfiroclastes com la matriu tenen formes alotriomòrfiques amb contactes irregulars entre ells, però hi ha excepcions: a la matriu de la mostra BB-45-04 hi dominen els contactes rectes i punts triples a 120°, característics d'una matriu granuloblàstica en mosaic (Fig. 3.5d).

Finalment, en alguns xenòlits porfiroclàstics i transicionals, els cristalls d'epinel·la estan alineats donant una orientació determinada (Fig. 3.5g). Normalment aquestes espinel·les són alotriomòrfiques i tenen forma de fulla de grèvol (de l'anglès "holly-leaf shape", Mercier i Nicolas, 1975).

3.4.3 PERIDOTITES EQUIGRANULARS.

Només hi ha una mostra de lherzolita que tingui aquesta textura, la BB-26-04. Està caracteritzada per una mida petita (inferior a 1 mm.) i per un domini de contactes rectes o lleugerament corbats amb punts triples a 120° (Fig. 3.5h). Les formes dels cristalls són alotriomòrfiques i equidimensionals. Degut a la recristal·lització intensa que han experimentat, els neoblasts no tenen símptomes de deformació en el seu interior.

3.4.4. PERIDOTITES AMB TEXTURES PIROMETAMÒRFIQUES.

Les textures pirometamòrfiques són freqüents de trobar en les peridotites. Bàsicament el que s'ha observat és basalt-basanita infiltrant-se per microfractures o bé intersticialment entre els grans. Això produeix una reacció en alguns minerals, principalment en l'ortopiroxè (Fig. 3.6a) i en espinel·la. Aquestes corones també s'observen a vegades en el contacte entre els xenòlits i el basalt encaixant. Les corones al voltant de l'ortopiroxè estan formades principalment per clinopiroxens i olivines, però també hi ha petits cristalls d'opacs i vidre. A l'espinel·la, es formen vores ennegrides que en realitat corresponen a vores espongiiformes. En alguns casos, aquestes venes de basalt mostren una textura cataclàstica (BB-08-05, BB-16-05, CA-52-05, CA-47-05) (Fig. 3.6b). En concret, la mostra CA-47-05 presenta abundància de zones amb basalt s.l però amb textura cataclàstica, on es barregen cristalls fragmentats del xenòlit i del basalt. A més, hi ha abundància de vesícules i amígdales reomplertes per zeolites (Figs. 3.6b, c i 3.7). A vegades aquest mineral presenta una corona de petits clinopiroxens i olivines, juntament amb vidre (Fig. 3.7). Dins d'aquestes zones també s'hi ha observat ocasionalment sulfurs de ferro i petits cristalls de carbonat.

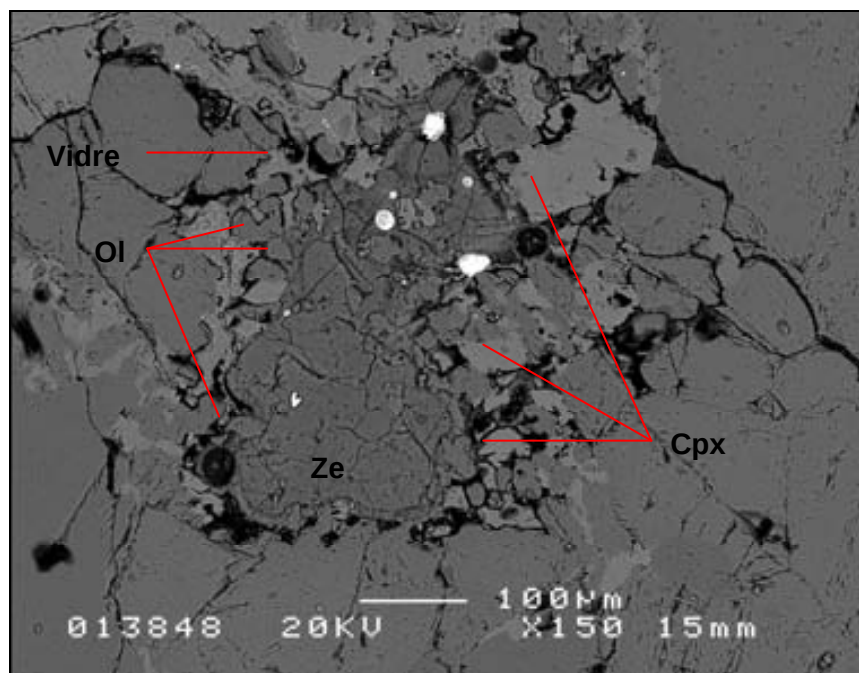


Figura 3.7. Detall del mineral de tipus zeolita a l'interior de venes cataclàstiques en la mostra CA-47-05.

A part de les venes de basalt, hi poden haver altres microvenes formades principalment per vidre, que poden incloure petits cristalls d'olivines i opacs (BB-29-05, BB-22-05, BB-21-05, BB-01-05, BB-09-05, CA-28-05, CA-46-05 i CA-36-04) (Fig. 3.6d). Una d'aquestes venes, a la mostra CA-36-04, presenta textures d'immiscibilitat entre la calcita i el fos silicatat (Fig. 3.6e).

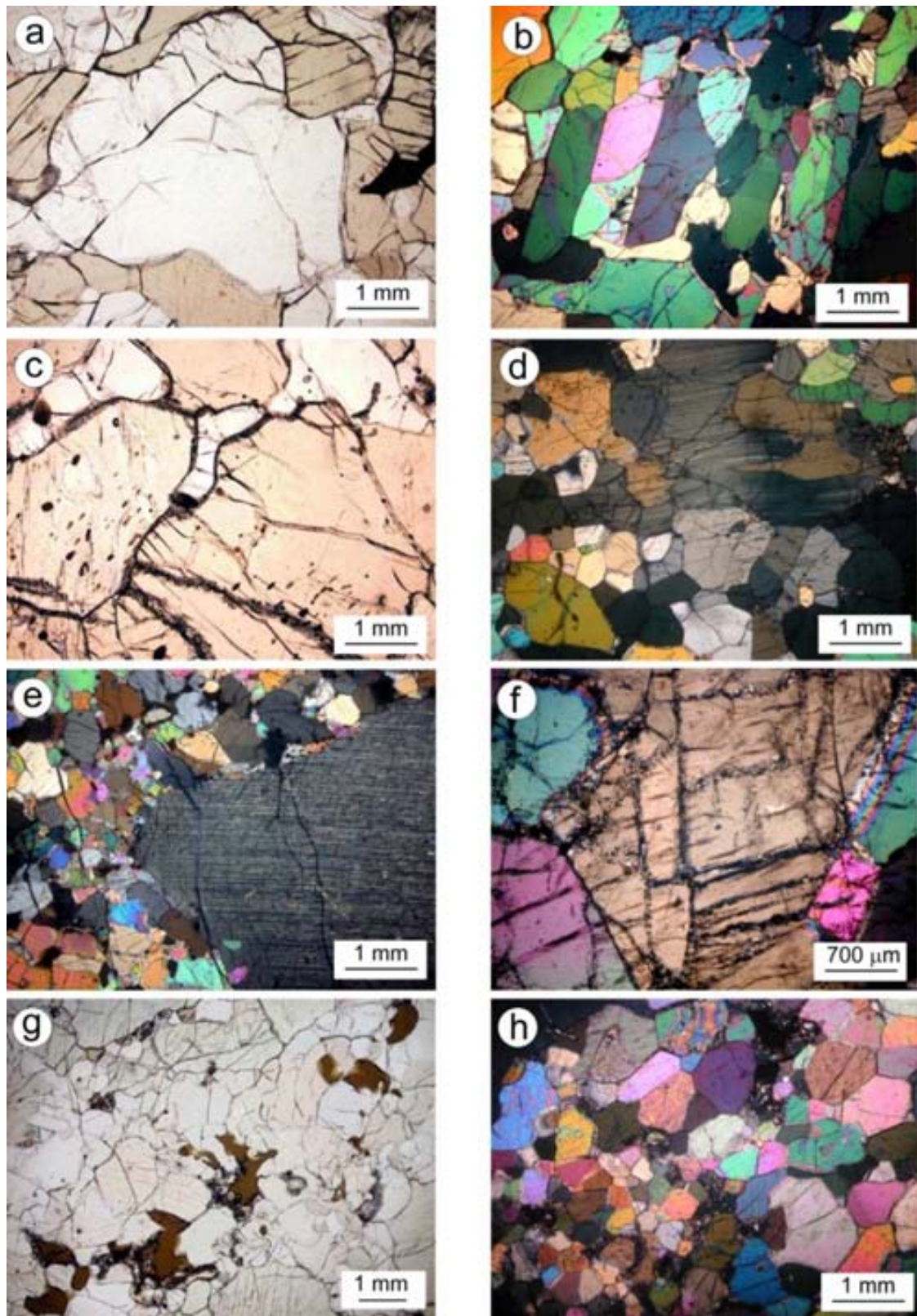


Figura 3.5. a) Textura protogranular (BB-16-04). b) Textura coarse tabular, els cristalls tabulars són olivines (BB-146-04). c) Lamel·les d'espinel·les en clinopiroxens (BB-81-04). d) Porfiroclaste deformat d'ortopiroxè en una matriu granuloblàstica (BB-45-04). e) Porfiroclaste d'ortopiroxè envoltat d'una matriu de mida de gra més petita (BB-68-04). f) Inici de recristalització en ortopiroxè i olivina (BB-08-05). g) Espinel·les alotriomòrfiques amb forma de fulla de grèvol alineades. Petits cristalls d'amfibol a la part superior esquerra (BB-43-04). h) Textura equigranular (BB-26-04).

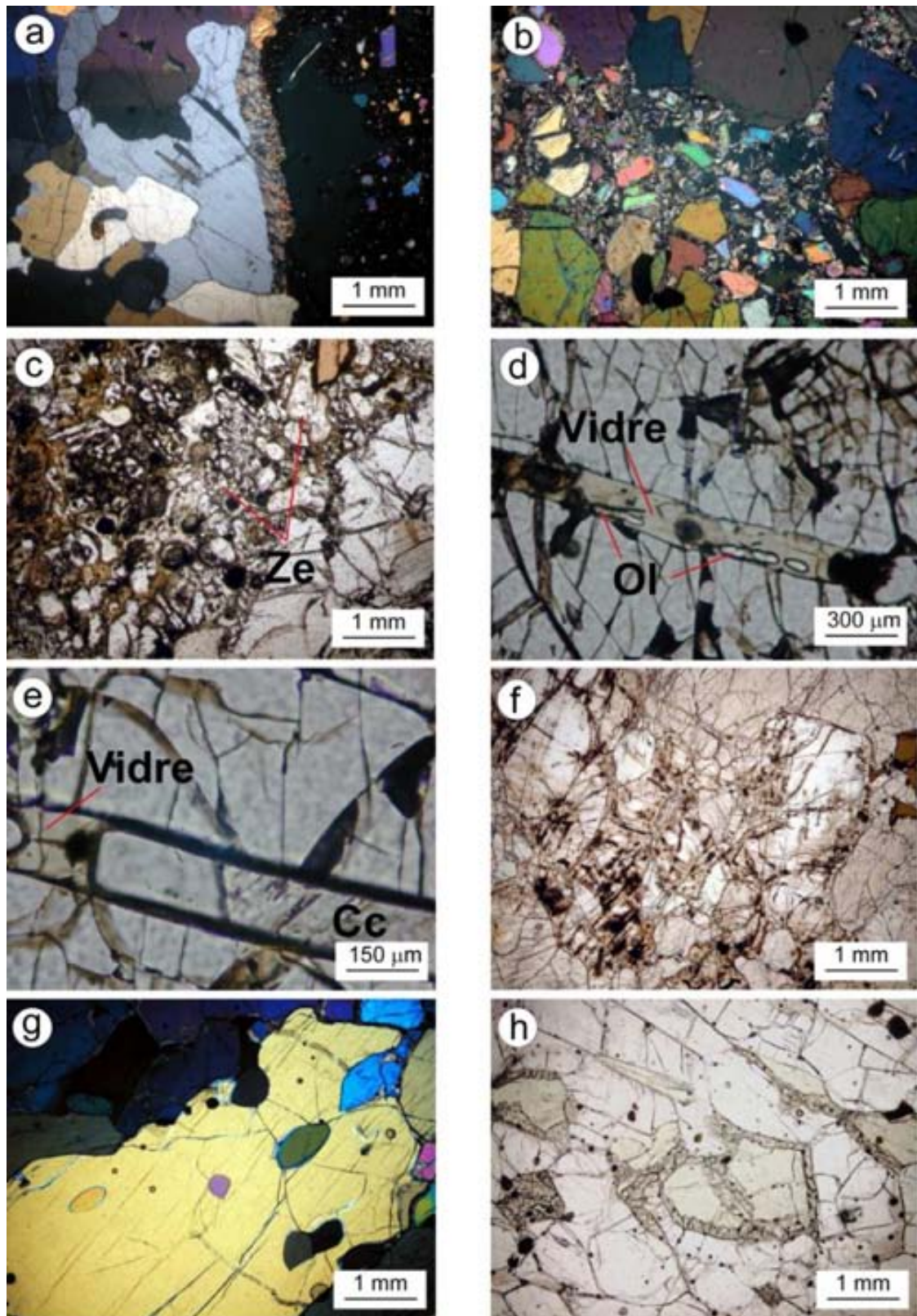


Figura 3.6. a) Textura pirometamòrfica en ortopiroxè en contacte amb el basalt (BB-77-04). b) Textura cataclàstica (BB-47-05). c) Textura cataclàstica i presència de zeolites reomplint cavitats (BB-47-05). d) Microvena reomplerta per vidre i petits cristalls d'olivina (CA-36-04). e) Textura d'immiscibilitat entre carbonat i vidre en una microvena (CA-36-04). f) Aspecte tèrbol en olivines (BB-139-04). g) Inclusions d'olivines en ortopiroxè (BB-95-04). h) Vores espongiformes en clinopiroxens (BB-146-04).

3.4.5. MINERALOGIA

3.4.5.1 Olivina.

Es van distingir 5 tipus d'olivina diferents per al seu anàlisi posterior. El més comú (**tipus 1**) forma els cristalls al·lotriomorfs, equidimensionals i ocasionalment tabulars dels xenòlits protogranulars. Ocasionalment, aquests cristalls poden presentar un aspecte tèrbol (BB-139-04, BB-131-04), possiblement degut a l'existència de microinclusions fluides (Fig. 3.6f), i alteració a iddingsita. El **tipus 2** serien els cristalls més petits de la matriu de les roques porfiroclàstiques i equigranulars. El **tipus 3** és molt minoritari, en forma de cristalls petits i esfèrics, inclosos en ortopiroxè principalment (Fig. 3.6g) i espinel·la. L'olivina de **tipus 4**, de mida petita, es troba en corones de reacció sobre espinel·la i amfíbol, i per últim, l'olivina de tipus 5 es pot veure a l'interior de venes de vidre o basalt (Fig. 3.6d).

3.4.5.2 Clinopiroxè.

Hi ha quatre tipus de clinopiroxens. El **tipus 1**, que és majoritari, apareix en les roques protogranulars, i ocasionalment com a porfiroclastes. Són cristalls xenomorfs i les seves característiques més notables són la presència ocasional de lamel·les d'espinel·la o d'ortopiroxè i de vores espongiformes, aquestes últimes només en les lherzolites. Les lamel·les d'espinel·la (en la BB-81-04) tenen forma de gotes, i poden estar totes orientades paral·leles en un mateix cristall (Fig. 3.5c) o presentar dues orientacions diferents. Aquestes lamel·les d'espinel·la poden concentrar-se solament en el centre dels cristalls (BB-154-04, BB-81-04 i CA-54-05). Ocasionalment també es troben inclusions petites dels altres minerals de la roca. Les vores espongiformes (Fig. 3.6h) són també ocasionals, però quan hi són, ho fan per tota la mostra, és a dir, la seva localització no està condicionada per la proximitat del basalt encaixant o de les microvenes. A l'interior de les dendrites d'aquesta textura es va detectar la presència de vidre amb la microsonda electrònica. A les harzburgites, el clinopiroxè té una mida molt més reduïda que l'olivina i l'ortopiroxè, i la seva coloració verdosa és més intensa. El clinopiroxè **tipus 2** és el que forma els petits neoblasts que apareixen en la matriu dels xenòlits porfiroclàstics a la mostra equigranular. El **tipus 3** forma part de les vores reaccionals d'espinel·la i amfíbol (mostres BB-81-04, BB-43-05, CA-53-05, BB-46-05, BB-154-04, CA-55-05 i CA-44-05). Per últim, hi hauria el **tipus 4**, que són els microcristalls de les microvenes (eg. a la mostra CA-36-04).

3.4.5.3 Ortopiroxè

D'ortopiroxens n'hi ha de dos tipus: el **tipus 1** és el dominant en les roques protogranulars i també inclou els porfiroclasts de les lherzolites més deformades. De manera similar al clinopiroxè tipus 1, són cristalls xenomorfs que poden presentar ocasionalment lamel·les d'espinel·la en les lherzolites. Alguns porfiroclastes tenen lamel·les d'exsol·lució de clinopiroxè deformades (Fig. 3.5d), i finalment, ocasionalment inclouen petites olivines arrodonides, de tipus 3 (Fig. 3.6g). La presència de vores reaccionals en el contacte amb el basalt encaixant o amb microvenes de basalt ja es va mencionar a l'apartat de textures pirometamòrfiques. L'ortopiroxè de **tipus 2**, forma els neoblasts de les roques porfiroclàstiques i equigranulars.

3.4.5.4 Espinel·la

L'epinel·la és de color marró clar o marró verdós en les lherzolites i marró més fosc o gairebé opaca en les harzburgites. Texturalment s'han diferenciat quatre tipus:

Tipus 1: el més abundant amb forma de cristalls al·lotriomorfs relativament grans (2 mm màx.), en cristalls individuals o agrupats juntament amb els piroxens i l'olivina. Un subtipus d'aquest serien les que Mercier i Nicolas (1975) anomenen "holly-leaf shape" (amb forma de fulla de Grèvol). Aquesta espinel·la es troba sobretot, però no només, en les roques porfiroclàstiques i està caracteritzada per tenir formes allargades i xenomorfs i recordant a una fulla de grèvol (Fig. 3.8a i b). D'altra banda, hi ha algunes mostres on l'epinel·la tipus 1 té corones de reacció (BB-154-04, BB-14-05, BB-12-05, CA-55-05, CA-44-05, BB-43-05), que poden acabar pseudomorfitzant completament el mineral (Figs. 3.9 i 3.10). Si les vores reaccionals estan poc desenvolupades (CA-55-05), hi trobem bàsicament petits cristalls d'olivina, però si la corona està ben desenvolupada (BB-154-04; Fig. 3.9), està formada per una primera part interna molt prima constituïda per petits cristalls d'epinel·la més reflectants que l'original (de composició més enriquida en Cr i Ti), després hi ha plagiòclasis, olivina, clinopiroxè i espinel·la (també més rica en Cr i Ti que la primària). Aquestes corones no estan en relació amb les vores dels xenòlits o de venes de basalt-basanita, i és per això que no es consideren com a textures de pirometamorfisme, com és el cas de les vores espongiformes, mencionades en l'apartat d'aquestes textures.

Tipus 2: són els neocristalls petits en lherzolites porfiroclàstiques i equigranulars. No són molt freqüents.

Tipus 3: és l'epinel·la de les lamel·les en el clinopiroxè i l'ortopiroxè (Fig. 3.5c).

Tipus 4: són els petits cristalls opacs en les corones de l'epinel·la tipus 1 i de l'amfíbol.

3.4.5.5 Altres fases accessòries.

Amfíbol: apareix esporàdicament en 5 de les mostres estudiades: BB-81-04, BB-26-04, BB-97-04, BB-43-05 i CA-53-05. Forma cristalls petits (1 mm màxim), de color marró, al·lotriomorfs, disseminats entre els altres minerals i a vegades incloent total o parcialment espinel·la (Fig. 3.6a), és a dir, correspondrien als amfibols de tipus D o D1 de Coltorti et al (2004), que els quals relacionen amb el clinopiroxè i l'epinel·la respectivament. A la mostra BB-81-04, els cristalls d'amfíbol mostren una corona reaccional (figures 3.8c f i 3.11) formada per plagiòclasis a la part més interna, la qual inclou relictos orientats d'amfíbol (Fig. 3.11) i està en contacte amb una prima zona d'amfíbol més fosca. La part més externa està formada per olivina, clinopiroxè, petits cristalls idiomorfs d'epinel·la, més cromífera que l'epinel·la de la lherzolita, i ocasionalment ilmenita. A la part més externa de la corona, el clinopiroxè pot formar una fina pel·lícula al voltant de cristalls d'ortopiroxè, que no semblen estar en equilibri amb l'associació mineral de la corona. Aquestes corones al voltant de l'amfíbol no estan en relació amb les vores de l'enclavament o amb la presència de venes de basalt.

Flogopita: es va trobar solament en una harzburgita (CA-22-04), on forma cristalls laminars molt allargats amb vores reaccionals ennegrides (Fig. 3.8d).

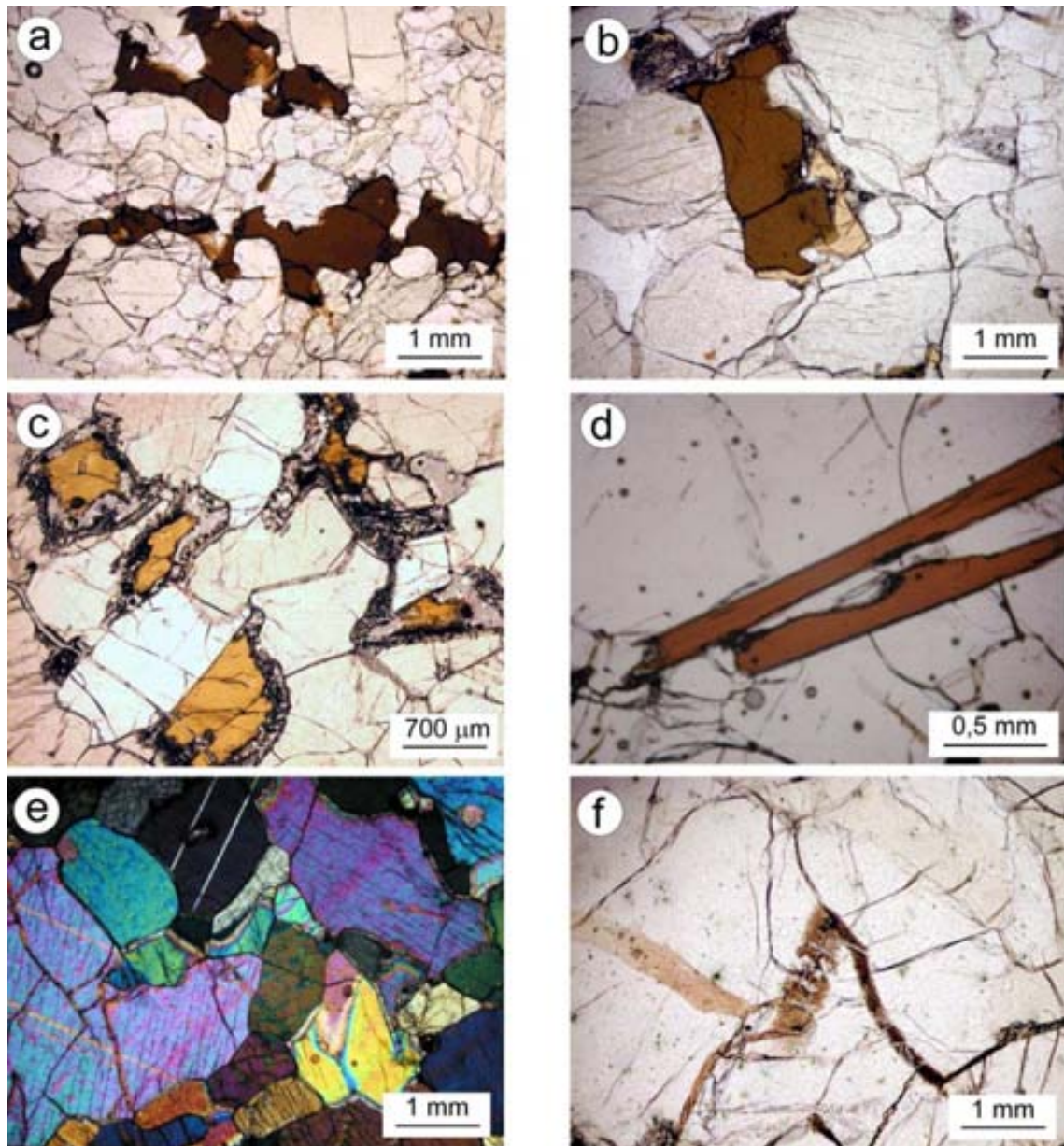


Figura 3.8. a) Espinel·la amb forma de fulla de grèvol (BB-97-04). b) Espinel·la amb forma de fulla de grèvol en contacte amb amfíbol (BB-43-05). c) Amfíbol amb vores reaccionals (BB-81-04). d) Flogopita tabular amb un cert ennegriment a les vores (CA-22-04). e) Aspecte de la piroxenita BB-83-04. f) Microvenes de basalt en la BB-83-04.

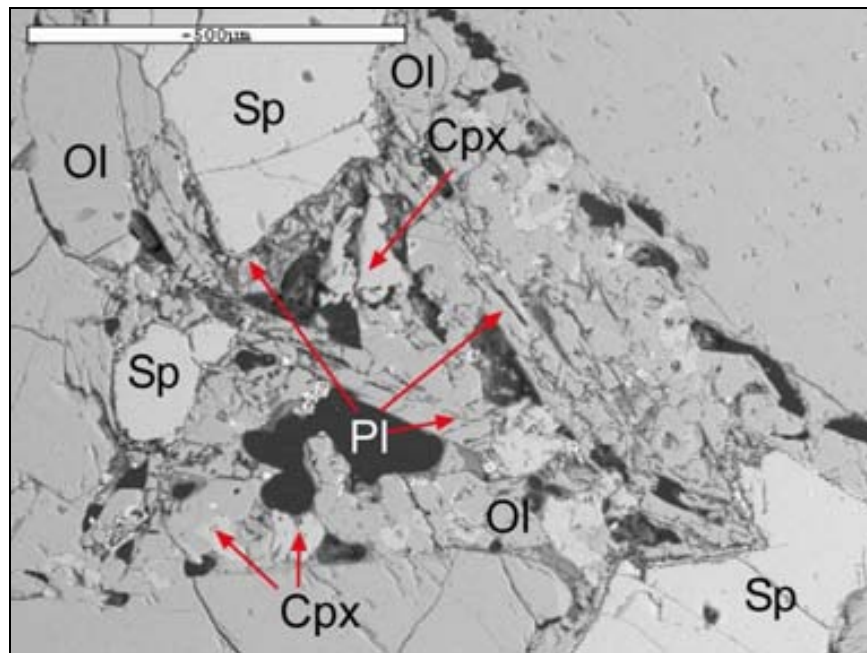


Figura 3.9. Imatge d'electrons retrodispersats de la corona al voltant d'espinel·la de la mostra BB-154-04.

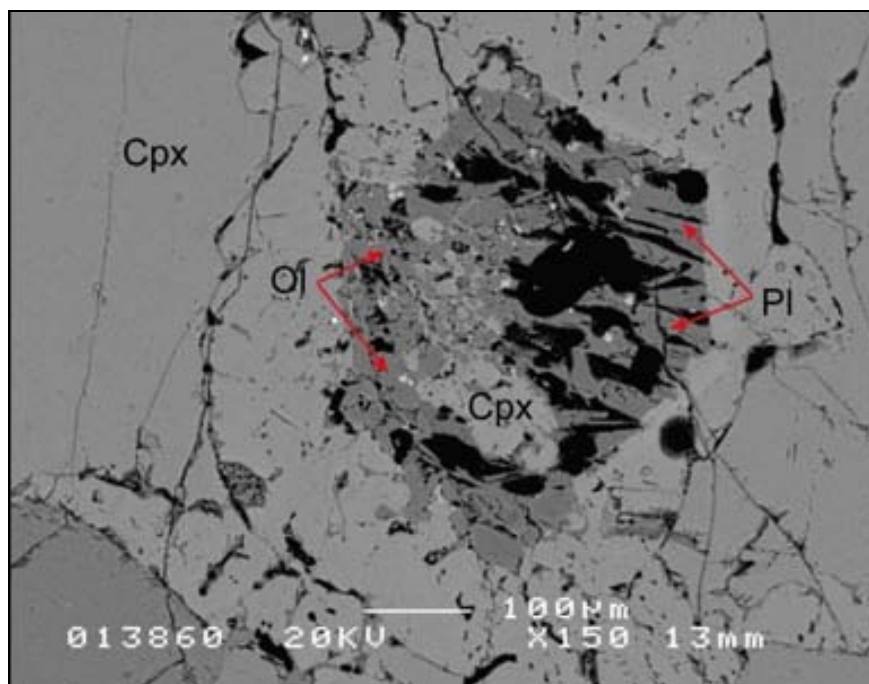


Figura 3.10 Pseudomorf d'espinel·la, format per plagiòclasis, clinopiroxè, olivina i espinel·la més reflectant, enriquida en Cr i Ti.

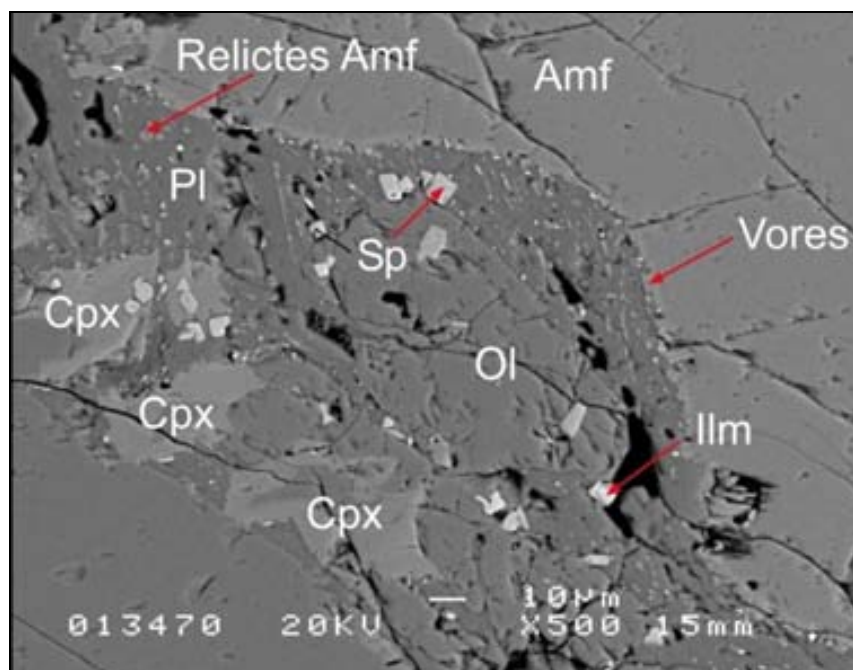


Figura 3.11. Imatge de microscopi electrònic (electrons retrodispersats) d'una corona al voltant un cristall d'amfíbol (BB-81-04), indicant els minerals que la formen.

Plagioclàsis: la plagiòclasi, com ja es va mencionar prèviament, es localitza en les vores reaccionals o pseudomorfs de l'espinel·la (BB-154-04, BB-14-05, BB-12-05, CA-44-05) i de l'amfíbol (BB-81-04). Els cristalls en aquestes corones poden ser arrodonits o prismàtics (Figs. 3.9 i 3.10). També pot aparèixer com a micròlits a l'interior de microvenes de basalt (BB-21-04, BB-59-04 o BB-56-04).

Vidre: aquest vidre es troba principalment reomplint microvenes o bé entre minerals d'algunes mostres (CA-50-05, CA-45-05, CA-46-05, CA-36-04, CA-47-05 i CA-55-05), però en quantitats poc importants (Fig. 3.6d). També es va localitzar en algunes corones originades per pirometamorfisme (eg. al voltant de l'ortopiroxè) i a l'interior de vores dendrítiques en clinopiroxens (BB-146-04, CA-44-05).

Carbonat: es va localitzar calcita en una microvena, on es presenta separada del vidre en una espècie de textura d'immiscibilitat (CA-36-04) (Fig.3.6e) i en cristalls molt petits en venes basàltiques amb textura cataclàstica de la mostra CA-47-05.

3.5. PIROXENITES

De piroxenites, se'n van localitzar tres (taula 3.2), tots websterita o websterita olivínica. La textura dominant també és protogranular, amb cristalls al·lotriomorfs d'una mida de gra mitjana de 2mm, encara que a la mostra BB-83-04, els cristalls d'olivina i ortopiroxè són una mica més petits que els cristalls de clinopiroxè (Fig. 3.8e). Aquest mineral és l'únic que

presenta algun símptoma esporàdic de deformació (eg., extinció ondulant, lamel·les de deformació).

Pel que fa a la mineralogia, domina clarament el clinopiroxè a l'ortopiroxè, i l'olivina només es superior al 10% en una de les mostres (BB-25-05). Els piroxens són com els de les peridotites anteriorment descrites. El clinopiroxè pot presentar lamel·les d'exol·lució molt fines i deformades en alguns cristalls més grans. Els minerals accessoris són rars: només es va localitzar **flogopita** en petits cristalls aïllats i també en petits cristalls d'opacs en una de les mostres. No es va trobar espinel·la i els únics cristalls de plagiòclasis corresponen a microvenes de basalt sl (Fig. 3.8f).

	Harzburgites	Lherzolites	Piroxenites
Protogranulars	BB-56-04	BB-77-04 BB-12-05	BB-173-04
	BB-93-04 BB-04-05	BB-04-04 CA-44-05	BB-83-04
	BB-153-04 BB-21-05	BB-81-04 CA-45-05	BB-25-05
	BB-188-04 BB-29-05	BB-97-04 CA-52-05	
	BB-59-04 BB-22-05	BB-172-04 CA-46-05	
	BB-21-04 BB-05-05	BB-31-04 CA-25-05	
	BB-78-04 BB-36-05	BB-23-04 CA-36-04	
	BB-74-04 BB-20-05	BB-144-04 CA-55-05	
	BB-75-04 BB-38-05	BB-95-04 CA-43-05	
	BB-86-04 BB-01-05	BB-94-04 BB-43-05	
	BB-82-04 BB-09-05	BB-16-04 BB-06-05	
	BB-87-04 CA-49-05	BB-64-04 BB-96-05	
	BB-96-04 CA-35-05	BB-179-04 BB-45-04	
	BB-161-04 CA-50-05	BB-154-04 CA-53-05	
	BB-02-04 CA-24-05	BB-131-04 CA-48-05	
	BB-166-04 CA-57-05	BB-138-04	
	BB-178-04 CA-28-05	BB-146-04	
	BB-134-04 CA-51-05	BB-16-05	
	BB-147-04 BB-180-04	BB-13-05	
	BB-140-04 BB-08-05		
Porfiroclàstiques		BB-139-04 CA-47-05 BB-133-04 CA-54-05 BB-177-04 BB-68-04 BB-14-05 BB-23-05	
Equigranulars		BB-26-04	

Taula 3.1. Classificació textural de harzburgites, lherzolites i piroxenites. En cursiva les mostres amb característiques transicionals entre la textura protogranular i la porfiroclàstica.

LÀMINA	I.C.	OL	OPX	CPX	SP	LÀMINA	I.C.	OL	OPX	CPX	SP
BB-83-04	65	6,9	15,2	77,9	0,0	BB-147-04	50	77,9	16,4	5,0	0,4
BB-173-04	55	4,8	18,0	77,1	0,0	BB-59-04	28	66,4	29,1	4,2	0,3
BB-25-05	53	12,3	37,2	50,4	0,0	BB-146-04	54	73,9	21,3	4,2	0,6
BB-77-04	68	60,8	20,1	18,7	0,4	BB-06-05	68	63,0	31,6	4,2	1,0
BB-177-04	>100	54,1	25,9	16,6	3,2	BB-188-04	66	69,5	26,4	3,7	0,3
BB-94-04	67	61,9	19,2	16,5	2,1	BB-87-04	41	75,8	20,5	3,7	0,0
BB-81-04(1)	73	45,1	36,3	15,4	3,0	BB-153-04	42	80,7	16,3	3,0	TR
CA-53-05	76	66,2	17,5	15,4	0,7	BB-82-04	43	68,2	28,8	3,0	0,0
CA-45-05		58,9	23,0	14,9	3,1	BB-08-05	35	63,5	33,1	2,9	0,4
BB-133-04	>100	47,3	36,4	14,7	1,6	BB-96-04	34	85,4	11,1	2,3	0,6
BB-95-04	55	62,7	21,4	14,4	1,4	CA-49-05		69,0	26,9	2,2	1,8
BB-138-04	77	55,9	27,1	14,1	2,7	BB-75-04(B)	57	66,1	31,6	1,9	0,4
BB-131-04	102	56,2	29,0	13,6	1,2	BB-134-04	43	80,7	16,4	1,9	0,9
CA-52-05		62,1	22,5	13,5	1,5	BB-178-04	42	75,3	22,3	1,8	0,4
CA-44-05	64	48,4	35,5	13,0	3,0	CA-22-05	42	76,2	21,4	1,7	0,6
BB-43-05	106	47,3	35,8	12,9	3,3	BB-09-05	40	77,2	21,0	1,5	0,1
CA-54-05	120	63,2	22,7	12,2	1,7	BB-180-04	62	71,8	25,7	1,4	0,9
BB-154-04	90	47,8	32,6	11,9	7,1	BB-05-05	46	74,0	24,3	1,4	0,1
CA-36-05	92	66,3	20,5	11,3	1,8	BB-56-04	53	72,5	26,1	1,3	0,0
BB-13-05	60	56,9	30,8	10,7	1,6	BB-161-04	50	78,3	19,8	1,3	0,4
BB-96-05	110	65,6	22,3	9,9	2,1	BB-02-04	38	70,3	28,1	1,3	0,3
BB-64-04	54	67,7	20,6	9,6	2,0	BB-01-05	26	73,1	24,8	1,1	0,9
BB-31-04	46	51,4	34,8	9,6	3,0	CA-50-05	41	66,7	32,1	1,1	0,0
BB-172-04	45	72,6	16,5	9,5	1,2	BB-74-04 (C)	30	71,8	26,5	1,1	0,7
BB-23-05	145	57,5	30,5	9,5	2,4	CA-57-05	33	73,3	25,1	1,0	0,5
BB-68-04	104	55,7	31,9	9,0	3,4	BB-21-05	32	81,1	17,6	0,9	0,3
BB-16-04	65	72,4	16,0	9,0	2,6	BB-93-04	38	66,5	31,5	0,8	1,2
BB-12-05	64	57,5	33,1	8,9	0,4	BB-36-05	44	82,2	16,6	0,8	0,4
CA-25-05	92	54,6	33,9	8,5	2,8	BB-140-04	47	75,5	23,0	0,6	0,7
BB-14-05	77	61,6	25,8	8,3	4,2	BB-20-05	39	78,6	20,7	0,6	0,0
BB-97-04	93	50,2	36,2	8,0	5,6	BB-22-05	41	60,1	39,1	0,5	0,0
BB-45-04	87	52,3	37,5	8,0	2,1	BB-74-04	33	83,2	16,4	0,4	TR
CA-55-05	80	48,6	39,4	8,0	3,9	BB-21-04	32	75,4	24,2	0,4	0,0
BB-139-04	97	57,6	31,8	7,7	2,7	BB-04-05	39	74,2	25,3	0,4	0,0
BB-23-04	68	67,5	23,1	7,3	2,1	BB-38-05	40	81,7	17,9	0,4	0,0
BB-179-04	29	75,6	16,3	6,7	1,1	CA-24-05	41	77,2	22,0	0,4	0,2
CA-47-05	162	68,8	20,7	6,7	3,7	BB-86-04	34	65,8	33,6	0,3	0,3
BB-144-04	59	67,2	24,7	6,6	1,4	BB-29-05	52	73,1	26,3	0,3	0,2
BB-81-04(2)	55	72,8	18,6	6,5	2,1	CA-51-05	26	66,1	33,6	0,2	0,0
BB-16-05	83	61,8	29,7	6,5	1,9	CA-35-05	48	66,7	33,0	0,2	0,0
CA-43-05	38	75,3	15,9	6,3	2,4	CA-28-05	23	82,0	17,8	0,1	0,0
CA-48-05	37	68,0	25,0	6,0	0,8	BB-78-04	45	84,8	13,3	0,0	1,9
CA-46-05	36	62,8	31,5	5,5	0,1	BB-166-04	30	87,8	12,1	0,0	0,1
BB-04-04	70	70,8	23,4	5,1	0,6						

Taula 3.2. Proporcions modals dels principals minerals constituents de les Iherzolites (en verd), harzburgites (en vermell) i piroxenites (en blau).

4

QUÍMICA MINERAL (ELEMENTS MAJORS)

4. QUÍMICA MINERAL (ELEMENTS MAJORS)

En total s'han analitzat els minerals de 13 lherzolites, 9 harzburgites i una piroxenita totes amb textura protogranular, excepte tres lherzolites que són porfiroclàstiques i una altra que és equigranular.

4.1. OLIVINA

Els resultats de les anàlisis es poden veure a la taula 4.1, on hi figura la mitja de tots els tipus d'olivina analitzats de cada una de les mostres, ja que la variació composicional no és significativa dins de cada tipus. El que s'observa és que no hi ha diferències significatives entre els tipus 1 (més comú), 2 (neocristalls de les roques porfiroclàstiques) ni 3 (petits cristalls en ortopiroxè; fig. 3.6g). En canvi, les olivines de tipus 4 (en corones) i 5 (en microvenes) d'algunes mostres sí que tenen un contingut en forsterita (Fo) diferent de la resta. Per tant, amb l'excepció del de tipus 4 i 5, no hi ha cap relació entre la textura de l'olivina i la seva composició.

Per als **tipus 1, 2 i 3**, els valors de %Fo es troben dins del rang 89,0-91,53, augmentant de les lherzolites (89,07-90,85) a les harzburgites (89,44-91,53). El contingut en Fo de l'olivina en la piroxenita és menor (87,63%). Els continguts en Cr_2O_3 , CaO, MnO i NiO són escassos però una mica més abundants que en TiO_2 i Al_2O_3 (Fig.4.1). El Cr_2O_3 (entre 0,02% i 0,09%) augmenta amb el % Fo. Per tant, l'olivina de les harzburgites també té més Cr_2O_3 que la de les lherzolites (Fig. 4.1a). El contingut en CaO oscil·la entre 0,04% i 0,15% i es comporta de manera similar al Cr_2O_3 , és a dir, és més abundant en l'olivina de les harzburgites (Fig. 4.1b). S'ha de tenir en compte, però, que l'anàlisi de CaO en l'olivina amb microsonda electrònica planteja problemes analítics per l'efecte de la fluorescència secundària, si hi ha cristalls de clinopiroxè propers (Llovet i Galán, 2003). Per aquesta raó, es va procurar analitzar aquest mineral en punts allunyats de les vores del cristall. Tot i això, aquest efecte de la fluorescència secundària és especialment inevitable en l'olivina de tipus 4 que forma petits cristalls en les corones (eg. en BB-96-04, on el contingut en CaO arriba al 0,17%). L'olivina tipus 4 de la mostra BB-96-04 mostra un lleuger augment en Ti i disminució en el percentatge de Fo, Cr i Ni (Taula 4.1). Pel que fa als continguts en MnO i NiO, el MnO oscil·la entre 0,11% i 0,18% i el NiO entre 0,30% i 0,44%. El Mn disminueix lleugerament de lherzolites a harzburgites, però el Ni no sembla tenir cap correlació amb el contingut en Fo (Figs. 4.1c i d).

En general la covariació entre els elements traça i el contingut en Fo és coherent de lherzolites a harzburgites, però hi ha dues mostres amb continguts en Fo anòmals: la primera és la mostra CA-45-05, classificada com a lherzolita però amb un contingut en Fo similar a l'olivina de les harzburgites (Fig. 4.1 i Taula 4.1). També té un contingut de Cr_2O_3 massa elevat, mentre que el MnO és lleugerament inferior al de la resta de lherzolites. L'altra mostra és la CA-50-05, classificada com a harzburgita, però amb un contingut en Fo de la seva olivina similar al de les lherzolites (Taula 4.1 i Fig. 4.1)

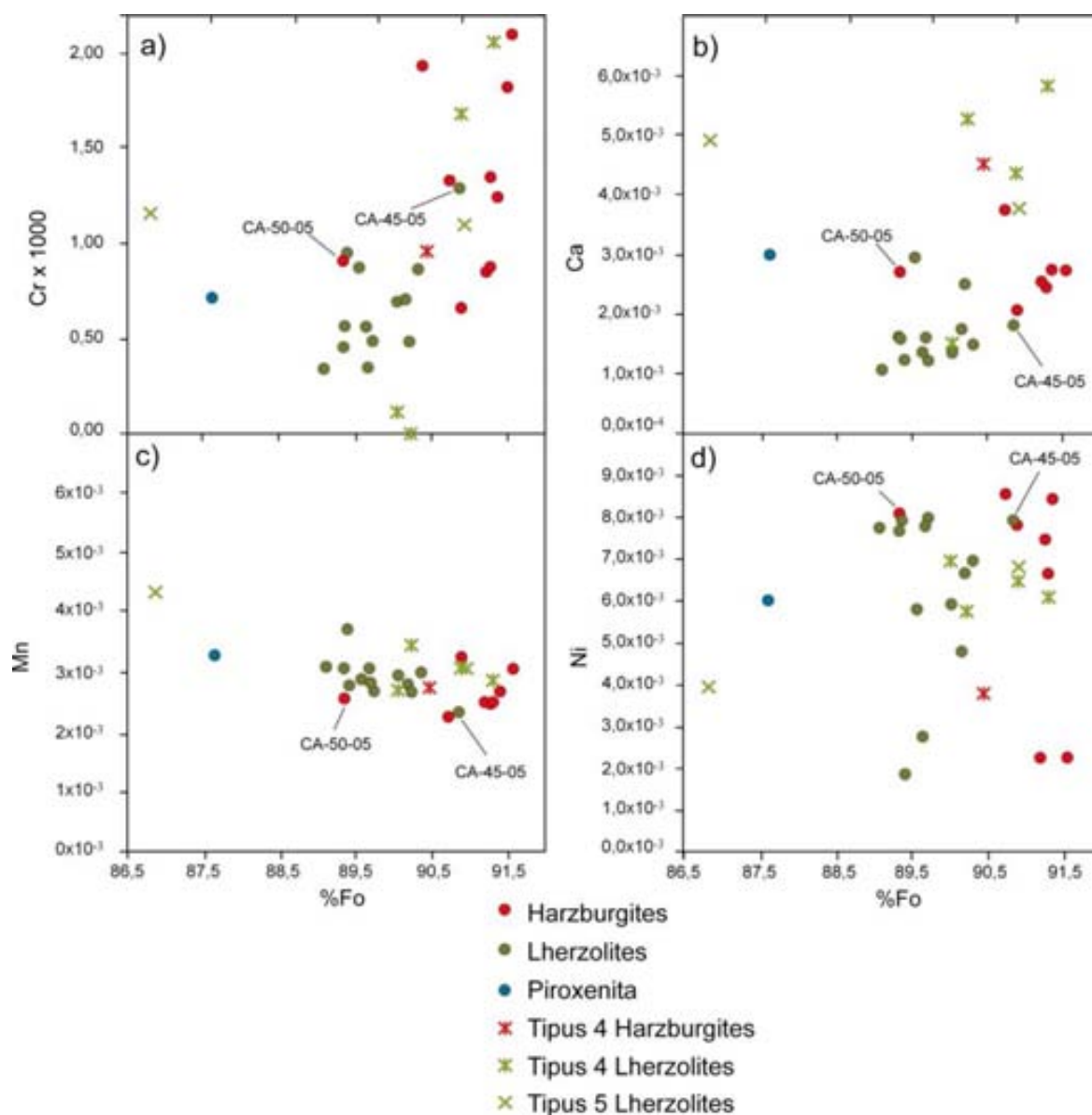


Figura 4.1. Projectió de la composició de l'olivina primària (tipus 1 i 2) i dels tipus 4 en corones i 5 en microvenes.

Pel que fa a l'olivina tipus 4 i 5, presenta composicions diferents de l'olivina comú. En concret, l'olivina de **tipus 4** que es troba a les vores reaccionals d'espinel·la de les mostres BB-154-04, CA-47-05 i CA-44-05 té un lleuger augment en el contingut en Fo, Al, Cr, Ti i Ca (Taula 4.1 i Fig 4.1). L'olivina de tipus 4, en les corones entorn a l'amfíbol de la mostra BB-81-04, mostra unes diferències similars: els continguts de Fo, Cr i sobretot Ca, Ti i Al són més importants, mentre disminueix el contingut en Ni respecte de l'olivina principal. Finalment, l'olivina tipus 4 de la mostra BB-96-04, apart de tenir més CaO que la resta, també presenta un lleuger augment en Ti i disminució en el percentatge de Fo, Cr i Ni (Taula 4.1)

Finalment, l'olivina de **tipus 5** en microvenes de vidre i basalt sl, mostra dos casos diferents. En la mostra CA-36-04, en venes de vidre, té un contingut en Fo molt més baix que l'olivina comú, però més elevat en Ca, Cr, Mn i Ti (Taula 4.1 i Fig. 4.1). Per contra, aquest tipus 5 en microvenes i bosses de basalt sl de la mostra CA-47-05 té un lleuger augment en Fo respecte de l'olivina tipus 1 o comú.

4. Química mineral (Elements Majors)

	BB-16-04	BB-64-04	BB-26-04	BB-81-04	BB-81-04	BB-154-04	BB-154-04	BB-154-04	BB-146-04	BB-146-04	BB-146-04
Tipus Mostra	LHZ	LHZ	LHZ-Eq	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ
Tipus Ol	1	1	2	1	4 (am)	1	2	4 (spl)	1	1 (tab)	4 (spl)
nº anàlisis	11	3	5	5	6	6	2	4	4	4	2
SiO₂	40,41	41,81	39,37	39,51	41,03	41,24	40,77	40,80	40,99	41,13	41,50
TiO₂	0,02	0,01	0,02	0,02	0,05	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,04
Al₂O₃	0,01	0,02	0,02	0,02	0,11	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,12
Cr₂O₃	0,02	0,05	0,03	0,03	0,07	0,04	0,04	0,09	0,00	0,01	0,07
MgO	49,39	50,27	49,61	49,22	49,36	49,87	49,46	50,07	49,65	49,60	49,34
CaO	0,06	0,06	0,05	0,06	0,20	0,06	0,05	0,17	0,07	0,06	0,07
MnO	0,14	0,15	0,13	0,18	0,17	0,15	0,12	0,15	0,12	0,13	0,15
FeO	10,13	9,61	10,13	10,45	9,54	9,82	9,79	8,95	9,72	9,79	9,54
NiO	0,39	0,36	0,40	0,40	0,29	0,41	0,00	0,33	0,30	0,36	0,19
Total	100,57	102,33	99,75	99,89	100,82	101,60	100,25	100,62	100,86	101,10	101,02
Si	0,99	1,00	0,97	0,98	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,80	1,79	1,83	1,81	1,79	1,80	1,80	1,81	1,80	1,78	1,79
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe²⁺	0,21	0,19	0,21	0,22	0,19	0,20	0,20	0,18	0,20	0,19	0,20
Ni	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
Total	3,01	3,00	3,03	3,02	3,00	3,00	3,00	3,01	3,00	2,99	3,00
Fa%	10,32	9,69	10,28	10,64	9,78	9,95	9,99	9,11	9,89	9,78	9,97
 Fo%	89,68	90,31	89,72	89,36	90,22	90,05	90,01	90,89	90,11	90,22	90,03

Taula 4.1. Anàlisis representatives dels diferents tipus d'olivina. Els resultats són les mitges del número d' anàlisis de cada tipus .Càlcul realitzat sobre 4 oxígens. Totes les mostres són protogranulars, excepte les senyalades and Eq (equigranular) i Porf (porfiroclàstica).

4. Química mineral (Elements Majors)

	BB-179-04	BB-179-04	BB-179-04	BB-133-04	BB-133-04	BB-133-04	BB-139-04	BB-139-04	CA-36-04	CA-36-04	CA-44-05	CA-44-05
Tipus Mostra	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ
Tipus Ol	1	2	3	1	2	3	1	2	1	5	1	4 (spl)
nº anàlisis	3	1	1	2	2	2	6	6	5	5	5	7
SiO₂	41,06	41,26	41,17	40,58	41,03	40,79	40,29	40,26	40,91	40,24	40,84	41,02
TiO₂	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03
Al₂O₃	0,02	0,05	0,03	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,03
Cr₂O₃	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03	0,02	0,06	0,04	0,03	0,06	0,02	0,11
MgO	49,33	50,19	49,07	47,75	48,03	47,68	49,67	49,83	49,98	47,67	49,28	49,90
CaO	0,10	0,08	0,10	0,05	0,04	0,03	0,05	0,04	0,05	0,19	0,06	0,22
MnO	0,14	0,11	0,05	0,16	0,13	0,15	0,13	0,14	0,15	0,21	0,15	0,14
FeO	9,60	9,60	9,65	10,45	10,36	10,54	10,45	10,57	10,30	12,89	10,49	8,48
NiO	0,35	0,32	0,36	0,35	0,40	0,43	0,10	0,09	0,14	0,20	0,39	0,31
Total	100,65	2,76	2,73	99,37	100,04	99,65	100,76	100,98	101,58	101,50	101,26	100,25
Si	1,00	0,99	1,00	1,00	1,01	1,01	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	1,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,79	1,80	1,78	1,76	1,76	1,75	1,81	1,81	1,80	1,74	1,79	1,81
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe²⁺	0,20	0,19	0,20	0,22	0,21	0,22	0,21	0,22	0,21	0,26	0,21	0,17
Ni	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Total	3,00	3,00	3,00	3,00	2,99	2,99	3,01	3,02	3,01	3,01	3,01	3,00
Fa%	9,84	9,69	9,93	10,93	10,79	11,03	10,55	10,63	10,36	13,17	10,67	8,70
Fo%	90,16	90,31	90,07	89,07	89,21	88,97	89,45	89,37	89,64	86,83	89,33	91,30

Figura 4.1.Continuació.

4. Química mineral (Elements Majors)

	CA-47-05	CA-47-05	CA-47-05	CA-45-05	BB-96-04	BB-96-04	BB-96-04	BB-93-04	BB-93-04	BB-180-04
Tipus Mostra	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ
Tipus Ol	1	2	5	1	1	3	4(cpx)	1	3	1
nº anàlisis	9	7	8	4	5	3	2	5	2	5
SiO₂	40,72	40,91	41,18	41,32	41,44	41,39	40,98	41,09	41,18	41,31
TiO₂	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,04	0,01	0,01	0,00
Al₂O₃	0,01	0,01	0,04	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01
Cr₂O₃	0,04	0,06	0,06	0,07	0,05	0,11	0,05	0,04	0,06	0,03
MgO	48,67	48,63	49,84	50,08	50,68	50,89	50,22	49,60	49,73	49,87
CaO	0,09	0,13	0,15	0,07	0,10	0,08	0,17	0,10	0,09	0,08
MnO	0,14	0,14	0,15	0,12	0,12	0,13	0,13	0,12	0,13	0,16
FeO	10,28	9,93	8,88	9,00	8,76	8,50	9,47	8,51	8,31	8,92
NiO	0,33	0,25	0,35	0,41	0,37	0,42	0,20	0,32	0,39	0,40
Total	100,29	100,08	100,67	101,07	101,55	101,53	101,27	99,80	99,92	100,77
Si	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,78	1,78	1,80	1,81	1,82	1,82	1,81	1,81	1,81	1,80
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe²⁺	0,21	0,20	0,18	0,18	0,18	0,17	0,19	0,17	0,17	0,18
Ni	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Total	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,01	3,00	3,00	3,00
Fa%	10,59	10,27	9,09	9,15	8,84	8,56	9,56	8,78	8,56	9,11
Fo%	89,41	89,73	90,91	90,85	91,16	91,44	90,44	91,22	91,44	90,89

4.1.Continuació.

4. Química mineral (Elements Majors)

	BB-74-04	BB-02-04	BB-178-04	BB-178-04	CA-22-04	CA-22-04	CA-50-05	CA-50-05	CA-49-05	BB-83-04
Tipus Mostra	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	PXT
Tipus Ol	1	1	1	3	1	3	1	3	1	1
nº anàlisis	3	9	11	2	11	2	6	2	2	4
SiO₂	41,34	41,68	40,78	41,12	40,80	41,28	40,93	40,97	41,31	39,56
TiO₂	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Al₂O₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00	0,05	0,01
Cr₂O₃	0,07	0,05	0,05	0,03	0,07	0,33	0,05	0,04	0,07	0,04
MgO	51,04	50,60	50,96	50,60	51,61	51,30	49,22	48,91	50,01	47,80
CaO	0,11	0,09	0,10	0,09	0,11	0,11	0,11	0,10	0,15	0,11
MnO	0,13	0,13	0,12	0,13	0,15	0,17	0,13	0,11	0,11	0,16
FeO	8,61	8,99	8,76	8,65	8,52	8,38	10,37	10,70	9,12	12,03
NiO	0,44	0,39	0,12	0,08	0,11	0,13	0,42	0,41	0,44	0,30
Total	101,77	101,98	100,91	100,70	101,39	101,72	101,25	101,22	101,25	100,01
Si	0,99	1,00	0,99	1,00	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	0,98
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,83	1,81	1,84	1,83	1,85	1,83	1,78	1,77	1,80	1,77
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe²⁺	0,17	0,18	0,18	0,18	0,17	0,17	0,21	0,22	0,18	0,25
Ni	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Total	3,01	3,00	3,01	3,00	3,02	3,01	3,00	3,00	3,00	3,02
Fa%	8,64	9,06	8,79	8,75	8,47	8,39	10,56	10,93	9,28	12,37
Fo%	91,36	90,94	91,21	91,25	91,53	91,61	89,44	89,07	90,72	87,63

Figura 4.1.Continuació

4.2. ORTOPIROXÈ

Les anàlisis dels diferents tipus d'ortopiroxè són a la taula 4.2. Com en el cas de l'olivina, es tracta de mitjanes perquè la variació composicional per a cada mostra no és significativa, ni entre els diferents **tipus** (**1** comú i **2** neocristalls en lherzolites porfiroclàstiques o equigranulars). Per aquesta raó, la composició dels dos tipus es tractarà aquí conjuntament. Per a deduir la seva nomenclatura i per a la projecció dels diagrames proposats per Morimoto (1988) s'ha utilitzat el programa d'Excel PX-NOM, de Sturm (2002). Tots els tipus són enstatita (En), amb uns valors d'aquest component de 87,19 fins al 89,91%. A la figura 4.2 i a la taula 4.2 es pot observar com l'ortopiroxè de les lherzolites té lleugerament menys component enstatític (88,18-89,62) que el de les harzburgites (88,07-89,91), mentre que el contingut en el component wollastonita (Wo) és lleugerament inferior en les lherzolites que en les harzburgites. Finalment, l'ortopiroxè de la piroxenita es caracteritza per un contingut en En més baix (87,19%), amb correspondència amb el contingut en Fo de l'olivina en aquesta roca. La nomenclatura més precisa en funció d'altres components del piroxè s'observa a la taula 4.2.

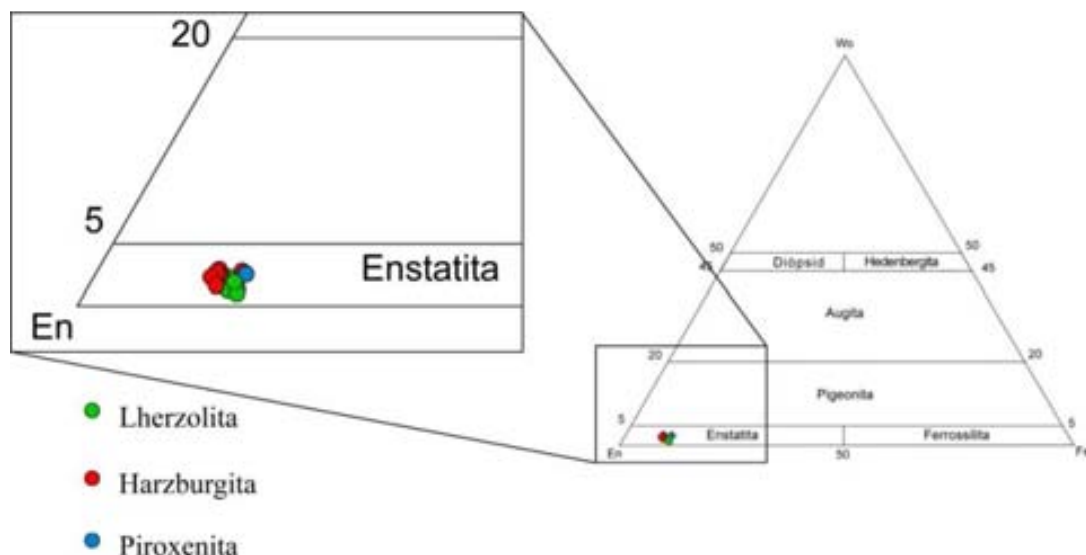


Figura 4.2. Diagrama ternari Wo-En-Fs de classificació dels piroxens quadrilaterals (Morimoto, 1988) amb la projecció de l'ortopiroxè dels diferents tipus de roques.

Tal i com s'observa a la taula 4.2, l'ortopiroxè de les harzburgites té uns valors de #Mg [$\#Mg = Mg/(Mg+Fe) \cdot 100$ en cations per formula unitat] més elevats (90,30-92,09) que els de les lherzolites (89,30-91,10). Pel que fa als altres components, es pot observar que els valors de #Cr [$\#Cr = Cr/(Cr+Al) \cdot 100$, en cations per formula unitat] també són coherents, mostrant un pendent en general positiu en el diagrama #Cr vs. #Mg (Fig. 4.3a). Aquest diagrama il·lustra en realitat que #Cr es manté força constant a la majoria de lherzolites per després augmentar ràpidament cap a les harzburgites. A banda del #Cr, altres elements que presenten una correlació positiva, no molt bona, amb el #Mg, són el Si i el Ca (Figs. 4.3 b i c). La resta d'elements, Al, Na, Ti i Mn (Figs. 4.3 d-f) presenten tots correlacions negatives però es projecten força dispersos.

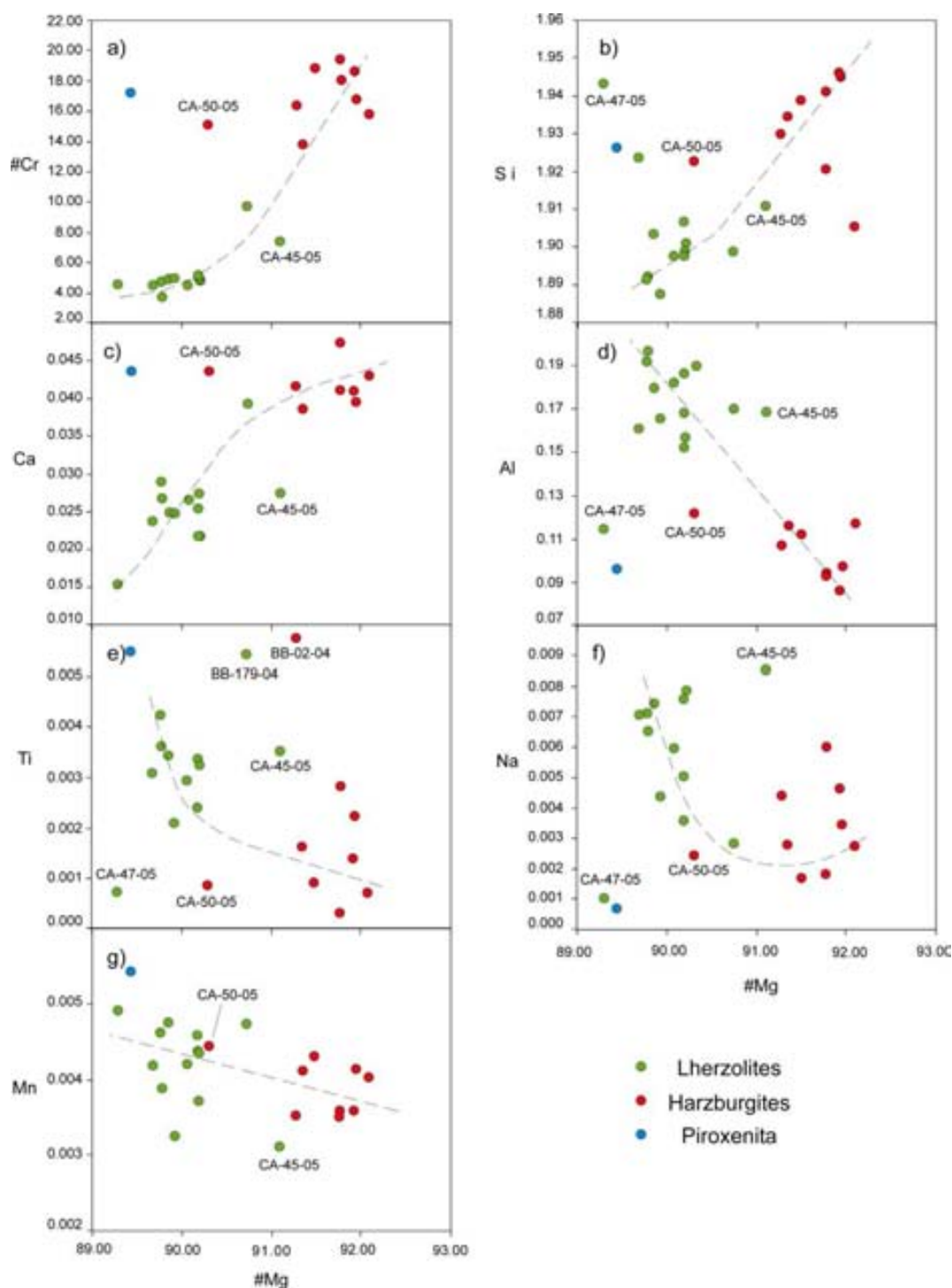


Figura 4.3. Relació del #Cr i dels diferents elements (en cations per fórmula unitat) respecte el #Mg de l'ortopiroxè. Veure explicacions en el text.

A continuació, es mencionaran algunes mostres peculiars: l'ortopiroxè de la lherzolita CA-47-05 es diferencia per un contingut en Si més elevat i de Al, Ti i Na més baixos que el de la resta de lherzolites (Fig. 4.3). Altres mostres presenten un contingut en Ti anormalment elevat, eg. la lherzolita BB-179-04 i la harzburgita BB-02-04 (Fig. 4.3 e). El Na és projecta especialment dispers a l'ortopiroxè de les harzburgites (Fig. 4.3 f).

D'altra banda, com s'ha indicat abans, les mostres CA-50-05 (harzburgita) i CA-45-05 (lherzolita) tenen uns valors de #Mg anòmals: #Mg de l'ortopiroxè en CA-50-05 és més propi d'una lherzolita que d'una harzburgita mentre que el cas de la CA-45-05 és a la inversa. Això, però, no succeeix amb la resta d'elements (Fig. 4.3).

Pel que fa a l'ortopiroxè de la piroxenita es caracteritza per #Cr, Ca i Ti més alts i Al i Na més baixos que els de les peridotites, allunyant-se de la tendència general d'aquestes (Fig. 4.3) A més, el seu #Mg es el més baix de gairebé totes les roques.

4. Química mineral (Elements Majors)

Mostra	BB-16-04 (8)	BB-64-04 (3)	BB-26-04 (4)	BB-81-04 (6)	BB-154-04 (8)	BB-146-04 (2)	BB-179-04 (4)	CA-45-05 (6)	CA-36-04(7)	CA-44-05 (4)	BB-133-04 (4)	BB-133-04 (3)
Tipus mostra	LHZ	LHZ	LHZ-Eq	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ-Porf	LHZ-Porf
Tipus opx	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
SiO ₂	55,14	54,90	54,23	54,86	55,87	55,57	55,28	55,56	55,53	54,85	55,69	55,81
TiO ₂	0,13	0,13	0,08	0,16	0,09	0,12	0,21	0,14	0,13	0,14	0,12	0,12
Al ₂ O ₃	4,40	4,56	4,02	4,70	4,16	4,51	4,18	4,14	3,87	4,82	3,94	3,92
FeO	6,56	6,32	6,67	6,62	6,47	6,52	6,00	5,77	6,55	6,61	6,64	6,68
MnO	0,16	0,13	0,11	0,16	0,15	0,15	0,16	0,11	0,15	0,13	0,14	0,16
MgO	32,61	32,64	33,39	32,63	33,35	33,20	32,98	33,13	33,85	32,63	32,37	32,41
CaO	0,67	0,74	0,67	0,79	0,70	0,73	1,07	0,75	0,59	0,73	0,64	0,63
K ₂ O	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
Na ₂ O	0,11	0,11	0,07	0,11	0,08	0,09	0,04	0,13	0,12	0,10	0,11	0,11
NiO	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,14	0,12	0,00	0,00	0,00	0,11	0,11
Cr ₂ O ₃	0,34	0,38	0,32	0,35	0,33	0,32	0,68	0,49	0,30	0,28	0,28	0,27
Total	100,24	100,03	99,68	100,50	101,32	101,35	100,72	100,22	101,10	100,29	100,05	100,23
Si	1,90	1,90	1,88	1,89	1,90	1,89	1,90	1,91	1,89	1,89	1,93	1,93
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al (T)	0,10	0,10	0,12	0,11	0,10	0,11	0,10	0,09	0,11	0,11	0,07	0,07
Al (M1)	0,08	0,08	0,04	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,05	0,09	0,09	0,09
Fe ³⁺ (T)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺ (M1)	0,01	0,01	0,08	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	0,05	0,02	0,00	0,00
Fe ²⁺	0,18	0,17	0,11	0,17	0,17	0,16	0,16	0,17	0,13	0,17	0,19	0,19
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,68	1,68	1,72	1,67	1,69	1,69	1,69	1,70	1,72	1,68	1,67	1,67
Ca	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Total	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
adjectiu	aluminian	aluminian chromian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian chromian	aluminian chromian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian
piroxè	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite
enstatita%	88,46	88,72	88,62	88,18	88,77	88,61	88,64	89,62	89,00	88,34	88,36	88,31
ferrosillita%	10,23	9,84	10,10	10,28	9,89	9,99	9,29	8,92	9,89	10,24	10,38	10,46
wollastonita%	1,31	1,45	1,28	1,53	1,34	1,40	2,07	1,46	1,11	1,42	1,26	1,23
#Mg	89,86	90,20	89,92	89,78	90,19	90,08	90,74	91,10	90,21	89,80	89,68	89,64
#Cr	4,93	5,29	5,07	4,76	5,05	4,54	9,84	7	4,94	3,75	4,55	4,42

Taula 4.2. Mitjanes dels dos tipus d'ortopiroxè. Totes les mostres són protogranulars excepte les lherzolites senyalades amb eq (equigranular) i porf (porfiroclàstica). Entre parèntesis, el n° d'anàlisis realitzades per mostra. Càlcul realitzat en base a 6 oxígens. Fe³⁺ determinat segons Droop (1987).

4. Química mineral (Elements Majors)

Mostra	BB-139-04(7)	BB-139-04(4)	CA-47-05 (7)	CA-47-05 (4)	BB-96-04 (5)	BB-93-04 (6)	BB-180-04 (6)	BB-74-04 (6)	BB-02-04 (7)	BB-178-04 (139)	CA-22-04 (8)	CA-50-05 (5)	CA-49-05 (2)	BB-83-04 (8)
Tipus mostra	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ-Porf	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	PXT
Tipus opx	1	2	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SiO ₂	55,20	55,28	56,42	56,52	57,13	56,47	56,50	56,24	55,83	55,94	55,74	55,88	55,48	55,34
TiO ₂	0,09	0,08	0,03	0,05	0,05	0,09	0,06	0,01	0,22	0,11	0,03	0,03	0,04	0,21
Al ₂ O ₃	3,74	3,59	2,82	2,57	2,14	2,40	2,88	2,31	2,62	2,30	2,90	2,99	2,71	2,35
FeO	6,58	6,60	7,10	6,96	5,37	5,26	5,67	5,37	5,69	5,54	5,34	6,37	5,39	6,95
MnO	0,16	0,18	0,17	0,12	0,12	0,14	0,14	0,12	0,12	0,12	0,14	0,15	0,15	0,18
MgO	33,93	33,98	33,24	33,64	34,33	33,72	33,61	33,64	33,40	34,70	34,88	33,26	32,55	32,96
CaO	0,59	0,60	0,42	0,42	1,13	1,07	1,06	1,28	1,13	1,12	1,17	1,18	1,50	1,17
K ₂ O	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,05	0,04	0,02	0,02	0,07	0,05	0,04	0,03	0,07	0,09	0,04	0,04	0,03	0,01
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,11	0,11	0,13	0,11	0,00	0,01	0,00	0,00	0,10
Cr ₂ O ₃	0,29	0,27	0,20	0,17	0,73	0,72	0,69	0,83	0,77	0,76	0,81	0,79	0,94	0,66
Total	100,63	100,62	100,43	100,47	101,20	100,03	100,77	99,97	99,96	100,68	101,06	100,69	98,79	99,93
Si	1,89	1,89	1,94	1,94	1,95	1,95	1,94	1,94	1,93	1,91	1,89	1,92	1,94	1,92
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Al (T)	0,11	0,11	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,09	0,11	0,08	0,06	0,08
Al (M1)	0,04	0,04	0,06	0,05	0,03	0,04	0,05	0,03	0,04	0,00	0,01	0,04	0,05	0,02
Fe ³⁺ (T)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺ (M1)	0,06	0,06	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,08	0,02	0,00	0,03
Fe ²⁺	0,13	0,13	0,20	0,20	0,15	0,15	0,16	0,15	0,16	0,09	0,08	0,16	0,16	0,17
Mn	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Mg	1,73	1,73	1,71	1,73	1,74	1,73	1,72	1,73	1,72	1,77	1,77	1,70	1,70	1,71
Ca	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06	0,04
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
Total	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
adjectiu	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	chromian	chromian	aluminian chromian	chromian	aluminian chromian	chromian	aluminian chromian	aluminian chromian	aluminian chromian	chromian
piroxè	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite	(clino)enstatite
enstatita%	88,97	88,92	88,35	88,73	89,82	89,87	89,31	89,37	89,13	89,71	89,91	88,07	88,60	87,19
ferrosillita%	9,92	9,96	10,84	10,48	8,06	8,08	8,66	8,18	8,70	8,21	7,93	9,69	8,46	10,58
wollastonita%	1,11	1,13	0,80	0,80	2,12	2,05	2,02	2,44	2,17	2,08	2,17	2,25	2,93	2,22
#Mg	90,19	90,17	89,30	89,60	91,93	91,95	91,35	91,78	91,28	91,78	92,09	90,30	91,50	89,42
#Cr	4,94	4,80	4,54	4,25	18,62	16,75	13,85	19,42	16,47	18,14	15,78	15,06	18,88	15,85

Figura 4.2. Continuació

4.3. CLINOPIROXÈ

En la taula 4.3 es poden veure les mitjanes de tots els tipus texturals de clinopiroxè establerts al capítol anterior, ja que no mostren una zonació significativa, excepte en la roca CA-47-05. Per a deduir la seva nomenclatura i per a la projecció dels diagrames proposats per Morimoto et al. (1988) s'ha utilitzat el programa d'Excel PX-NOM, de Sturm (2002).

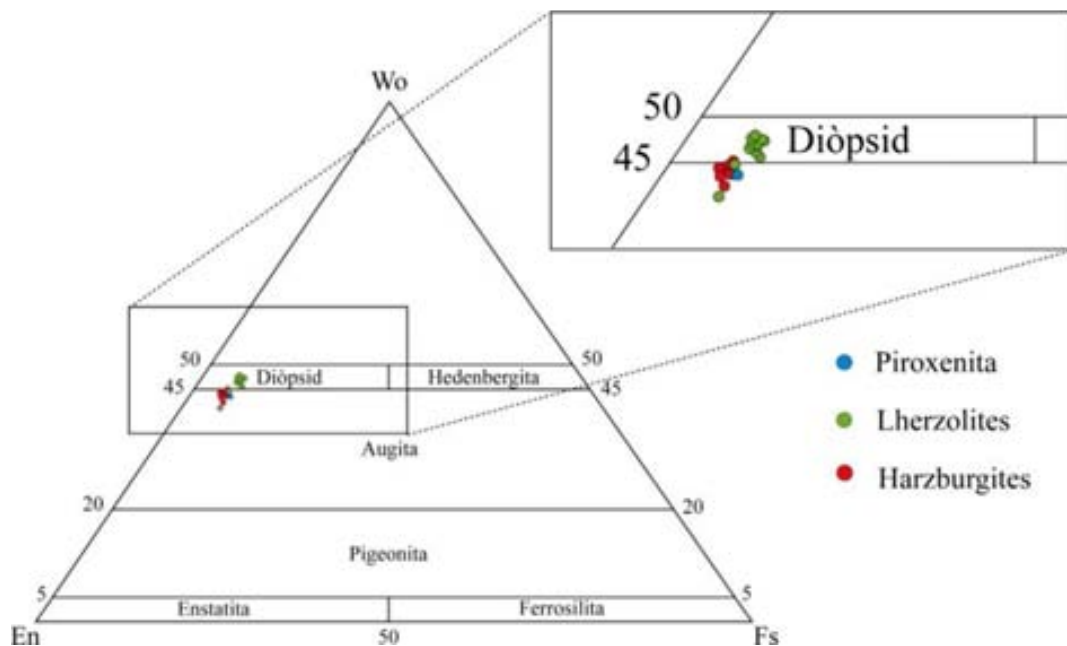


Figura 4.4. Diagrama ternari Wo-En-Fs de classificació dels piroxens quadrilaterals (Morimoto et al., 1988) amb la projecció del clinopiroxè dels diferents tipus de roques.

Les anàlisis realitzades en la majoria de les mostres, exceptuant la lherzolita CA-47-05, ens indiquen que no hi ha diferències significatives entre el clinopiroxè tipus 1 (el comú en les peridotites protogranulars i en porfiroclastes en les lherzolites més deformades) i el tipus 2 en la matriu de les lherzolites porfiroclàstiques. Per això tots dos seran projectats i tractats conjuntament a continuació.

4.3.1. Composició del clinopiroxè tipus 1-2

Tots dos **tipus 1 i 2** es corresponen amb piroxens quadrilaterals de Morimoto et. al. (1988) (Fig. 4.4). El clinopiroxè de les lherzolites és diòpsid, més concretament diòpsid alumínic-cròmic-sòdic (Taula 4.3) i el de les harzburgites és diòpsid i augita molt pròxima al diòpsid (Fig. 4.4), augita alumínico-cròmica (Taula 4.3). El clinopiroxè de la piroxenita és augita (augita cròmica) i es projecta molt a prop del clinopiroxè de les harzburgites en aquest diagrama.

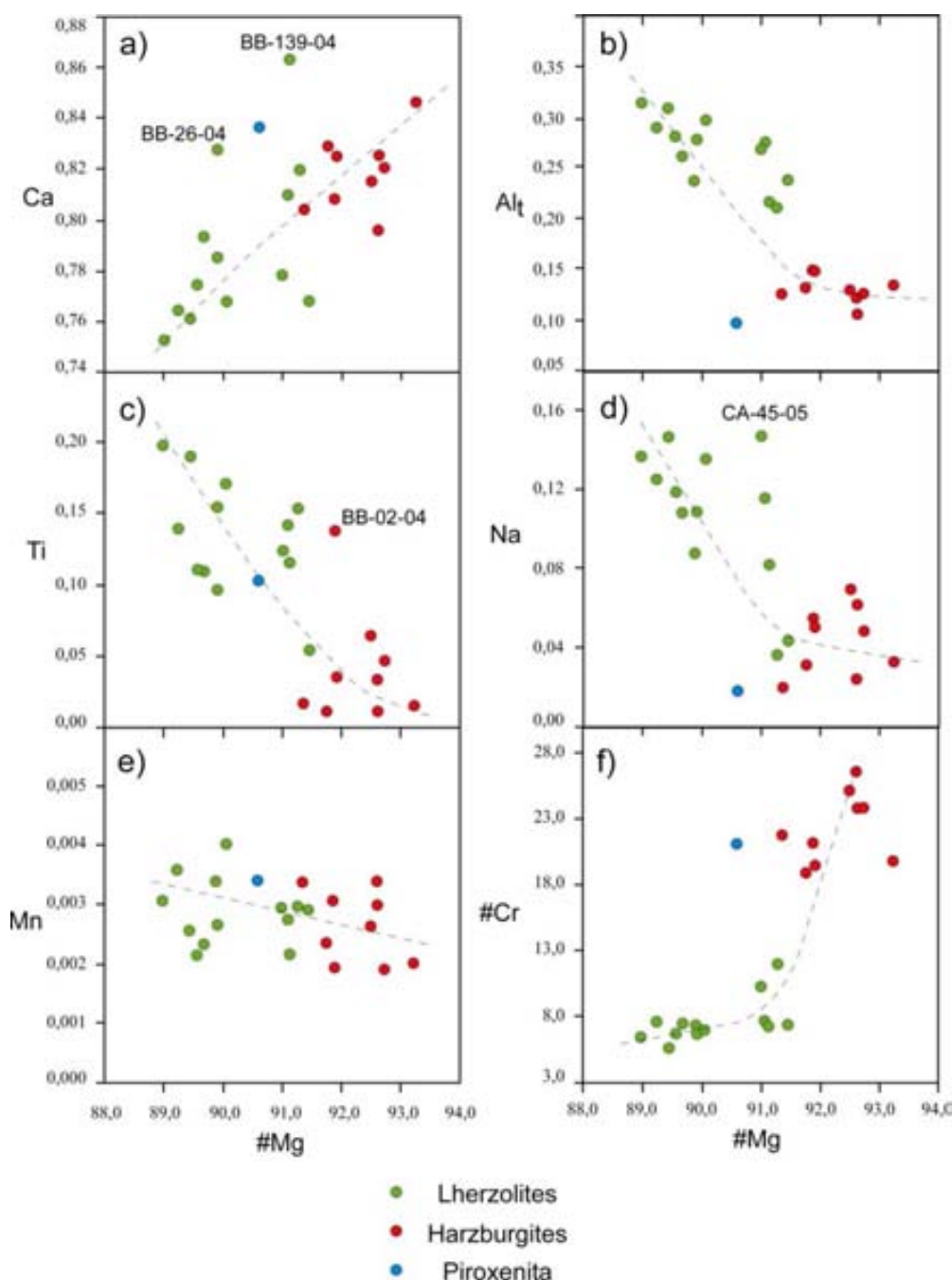


Figura 4.5. Diagrames de variació dels diferents cations (per fórmula unitat) de clinopiroxè de tipus 1 i 2 respecte el $\#Mg$ $[(100 \cdot Mg / (Mg + Fe))]$.

En la taula 4.3 es pot veure com tampoc hi ha diferències importants entre el clinopiroxè (en general) de les lherzolites porfiroclàstiques i el de les protogranulars. Per tant, no sembla que existeixi una relació entre deformació i composició química, almenys a nivell de composició d'elements majors del clinopiroxè. A la figura 4.5 s'han projectat els cations per fórmula unitat del clinopiroxè. El $\#Mg$ presenta una variació gradual de lherzolites (89,00-91,53) a harzburgites (91,36-93,20). Les harzburgites tenen un valor de $\#Mg$ més elevat que les lherzolites, la qual cosa és coherent amb la variació en Fo de l'olivina i de $\#Mg$ a l'ortopiroxè. El clinopiroxè de la piroxenita té un

valor de #Mg de 90,60, semblant al de les lherzolites, però es diferencia de la tendència que defineix el de les peridotites a la figura 4.5. En aquesta figura s'observa també que el Ca i el #Cr mostren una correlació general positiva amb #Mg (Fig. 4.5a i f), mentre que la resta de cations (Al, Ti, Na i Mn) tenen una correlació negativa (Figs. 4.5 b, c, d i e), encara que la dispersió és notable. A més, a la figura 4.5a es senyalen dues lherzolites (BB-26-04 i BB-139-04) amb un excés de Ca, i a la figura 4.5c la harzburgita BB-02-04 per un excés de Ti. Les mostres CA-45-05 i CA-50-45, que tenen una composició anòmala en el #Mg de l'ortopiroxè, en el clinopiroxè no mostren aquestes diferències.

Finalment, el #Cr tot i mostrar una correlació positiva amb el #Mg (Fig. 4.5f), la seva variació no és regular, perquè el #Cr és manté constant o augmenta molt poc en les lherzolites a mesura que augmenta el #Mg, mentre que en les harzburgites el #Cr augmenta de manera més significativa. També es pot observar (Fig. 4.5f) com el clinopiroxè de la piroxenita es diferencia de la tendència general del de les peridotites amb un valor de #Cr més elevat, i d'Al i Na més baixos (Figs 4.5 b i d).

Ocasionalment, els cristalls de clinopiroxè tipus 1 de lherzolites (BB-133-04, BB-146-04, CA-44-05 i CA-45-05) tenen vores espongiformes (Fig. 3.6h). En algunes d'aquestes vores s'hi ha observat vidre amb la microsonda electrònica (Fig. 4.6), en canvi, en d'altres només s'ha observat la presència de cavitats buides. La composició del clinopiroxè en aquestes vores es mostra diferenciada a la taula 4.3 (diferenciats amb "dend") i a la figura 4.7 respecte de la composició on el cristall no està afectat per aquesta textura.

La figura 4.7 són diagrames de variació d'alguns cations per formula unitat respecte #Mg. Exceptuant el cas del Ti, que té un comportament més irregular, la composició de les vores espongiformes és més empobrida i per aquesta raó tendeix a apropar-se a composicions similars al clinopiroxè de les harzburgites. És important destacar que l'alumini que disminueix és el Al(M1), en posició octaèdrica, mentre que el Al(T), tetraèdric, es manté bastant constant (Taula 4.3). Això juntament amb el decreixement simultani de Na(M2), en la posició cúbica, (Fig. 4.7d) suggereix una disminució de la substitució jadeítica cap a aquestes vores i estaria d'acord amb una fusió per descompressió (Llovet i Galán, 2003; Galán et al. 2008). A la figura 4.8 es pot veure els perfils composicionals d'un cristall de clinopiroxè amb vora espongiforme de la mostra CA-44-05. Aquests perfils també mostren una composició més empobrida de la vora espongiforme, però a més, indiquen que la seva composició de la vora dendrítica no és del tot homogènia en alguns components, com el TiO_2 o el Cr_2O_3 .

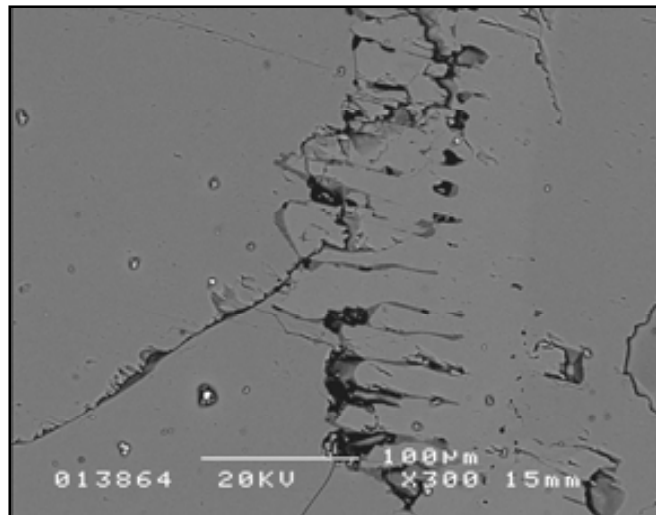


Figura 4.6. Fotografia “backscater” d’una vora dendrítica en clinopiroxè de la mostra CA-44-05. El vidre, de color més fosc que la resta del mineral, es veu omplint cavitats allargades de la vora del cristall. Altres cavitats són buides.

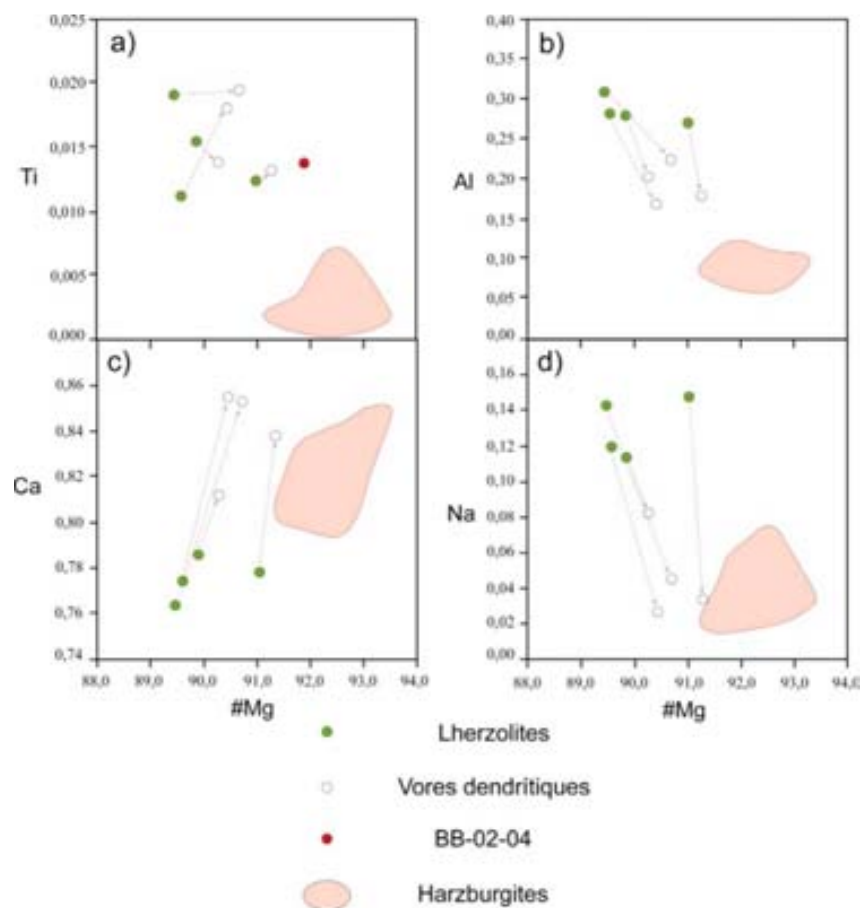


Figura 4.7. Diagrama de variació on es pot veure la diferència de composició entre el centre dels cristalls de clinopiroxè i les vores dendrítiques, així com el camp composicional del clinopiroxè de les harzburgites.

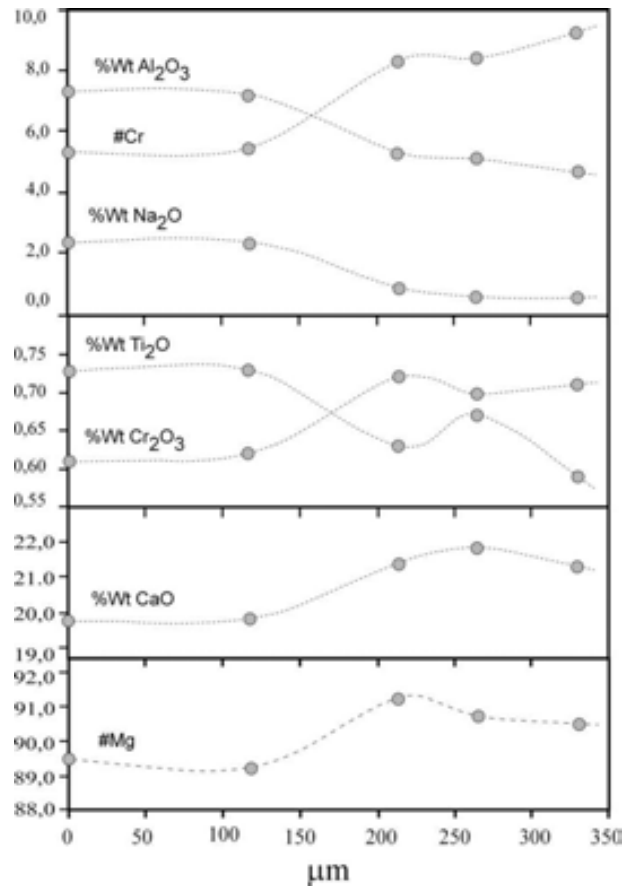


Figura 4.8. Perfils composicionals del centre (0 µm) d'un cristall de clinopiroxè a la vora dendrítica (de 150 a 350 µm) de la mostra CA-44-05.

A partir dels estudis experimentals de Mysen i Kushiro (1977) i Jaques i Green (1980), es sap que l'Al (total) del clinopiroxè d'una peridotita disminueix a mesura que augmenta el grau de fusió (representat per el paràmetre #Mg en la figura 4.5b i per el paràmetre #Cr en la figura 4.9). Això és cert tant en el mantell oceànic com en el continental (Seyler i Bonatti, 1994). Aquests autors utilitzen la relació $\text{Al(M1)}/\text{Al(T)}$ per a diferenciar les peridotites oceàniques de les peridotites subcontinentals. Així, el clinopiroxè de les peridotites oceàniques té una relació $\text{Al(M1)}/\text{Al(T)}$ inferior a 1, mentre que en el clinopiroxè de les peridotites continentals aquesta relació és superior a 1 (Fig. 4.10). Segons Seyler i Bonatti (1994), la distribució d'aquests dos grups és independent del contingut total de cations d'Al en el clinopiroxè, de manera que és independent del grau de fusió. En la figura 4.10 es pot veure que la major part de les lherzolites es troben dins del camp de les peridotites subcontinentals, mentre que la resta de lherzolites i totes les harzburgites estan en el camp de les peridotites oceàniques, la qual cosa no és coherent amb el context geològic en el que ens trobem. Això indica que en les mostres estudiades, la relació $\text{Al(M1)}/\text{Al(T)}$ no és constant, sinó que disminueix, tot i que de manera irregular, de les lherzolites cap a les harzburgites, és a dir, durant un possible procés de fusió parcial. En la figura 4.9b es pot veure com la relació $\text{Al(M1)}/\text{Al(T)}$ disminueix de manera molt important a #Cr quasi constant en les lherzolites, mentre la primera relació es quasi constant a mesura que el #Cr augmenta en les harzburgites.

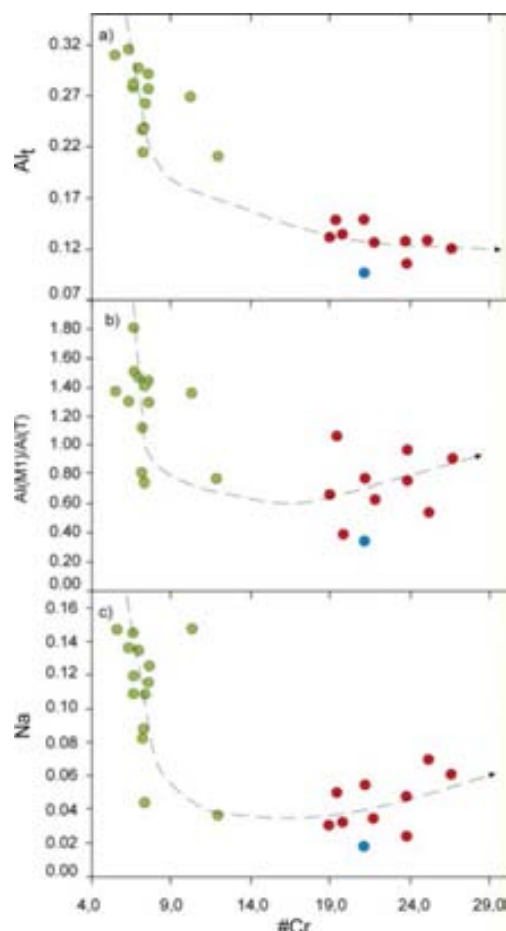


Figura 4.9. Relació entre Al_t (total), $Al(M1)/Al(T)$ i Na respecte $\#Cr$. Veure explicació en el text. Tots els components en cations. Símbols com a les figures anteriors.

A més, Seyler i Bonatti (1994) relacionen els valors de $Al(M1)/Al(T)$ amb paràmetres estimatius del grau de fusió, per exemple amb $\#Cr$, i el que observen és que en les peridotites oceàniques, la relació $Al(M1)/Al(T)$ disminueix a mesura que augmenta la fusió, mentre que en les peridotites continentals no, contràriament al que s'observa en aquest estudi (Fig. 4.9b). Aquesta disminució de $Al(M1)/Al(T)$ dels clinopiroxens amb la fusió de les peridotites oceàniques, l'expliquen per descompressió i ascens diapiríric del mantell. Una altra diferència entre les peridotites d'aquest estudi i les mostres continentals de Seyler i Bonatti (1994) és que segons aquests autors, el clinopiroxè de les peridotites oceàniques té uns continguts en Na que oscil·len entre el 0.02% i 0.6% i els continentals entre 0.7% i 2%. Tot i això, tal i com es veu en la figura 4.9c, algunes de les mostres estudiades tenen valors inferiors al 0.7% tot i pertànyer al mantell continental. La explicació a aquestes diferències entre les peridotites continentals de Seyler i Bonatti (1994) i les d'aquest estudi seria que la fusió en el nostre cas es produiria també per descompressió, de manera similar al que passa a les peridotites oceàniques; això causaria una disminució simultània d' $Al(M1)$ i $Na(M2)$, es a dir, de la substitució jadeítica en el clinopiroxè de les roques més empobrides.

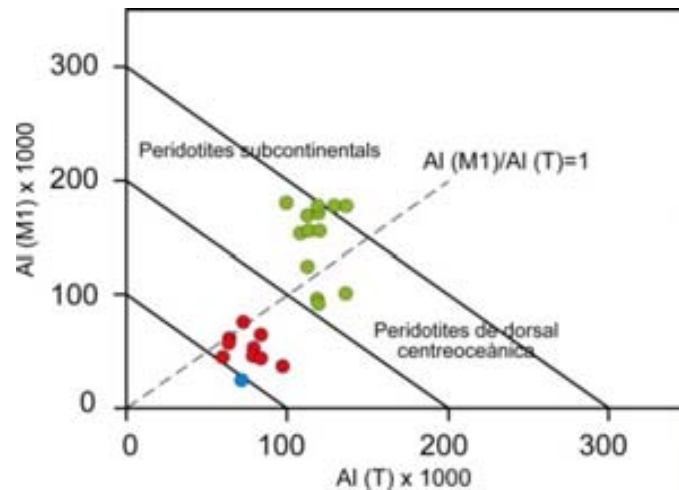


Figura 4.10. Diagrama Al(M1) vs. Al(T) de Seyler i Bonatti (1994) amb la projecció del cpx de la lherzolites, harzburgites i piroxenites. Símbols com a les figures anteriors.

Per altra banda, Koloskov i Zharinov (1993) han utilitzat la composició del clinopiroxè de xenòlits ultramàfics en roques volcàniques per a estimar les condicions de pressió i temperatura a la que s'equilibren els xenòlits. Aquests autors agrupen tots els anàlisis de que disposen en 30 grups en funció de la seva composició química. Els tipus de roques considerades van des d'eclogites a kimberlites passant per basalts alcalins i similars. A partir d'un tractament estadístic a aquests 30 grups diferenciats de clinopiroxè obtenen els mínims paràmetres per a poder representar de la manera més simple possible la seva composició química. El resultat són dos paràmetres que resumeixen gairebé tota la variació química entre els 30 grups. Les expressions analítiques d'aquests paràmetres són les següents:

$$P1 = -0.02 \text{ SiO}_2 + 0.09 \text{ TiO}_2 + 0.64 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.59 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 1.35 \text{ FeO} + 9.65 \text{ MnO} - 0.50 \text{ MgO} + 0.29 \text{ CaO} - 2.26 \text{ Na}_2\text{O} + 8.0$$

$$P2 = -0.93 \text{ TiO}_2 + 0.07 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1.23 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.46 \text{ FeO} + 1.74 \text{ MnO} + 0.36 \text{ MgO} + 0.10 \text{ CaO} - 1.66 \text{ Na}_2\text{O} + 8.0$$

La seva representació gràfica es el diagrama de la figura 4.11, que es divideix en diferents camps. Per als xenòlits peridotítics, aquest camps són el I, III, V i VII, que es corresponen bàsicament a rangs d'alta (I), mitja (III) i baixa pressió (V, VIII), determinats per la presència de granat, espinel·la o plagiòclasis respectivament. En la figura 4.11, es representa també la influència que té cada un dels components mitjançant fletxes. La projecció del clinopiroxè de les peridotites i piroxenita estudiades que malgrat la presència d'espinel·la en tots els enclavaments, totes les harzburgites, la piroxenita i dues lherzolites (BB-179-04 i CA-47-05) cauen dins del camp d'estabilitat de la plagiòclasis, i la resta de lherzolites en el camp de l'espinel·la. Cal indicar, però, que algunes mostres (eg., BB-81-04, CA-44-05 i BB-154-04), on s'hi ha observat plagiòclasis no es projecten al camp d'aquest mineral. Tot això, suggereix que el desplaçament de les mostres més refractàries cap al camp d'estabilitat de la

plagiòclasis no es deuria al seu equilibrament dins del camp d'estabilitat d'aquest mineral (baixa P), sinó que estaria influenciat pels efectes d'una fusió parcial en l'empobriment d'alguns components, com Al, Na i Ti, i en l'enriquiment en altres: Ca i Mg (veure també Fig. 4.5) .

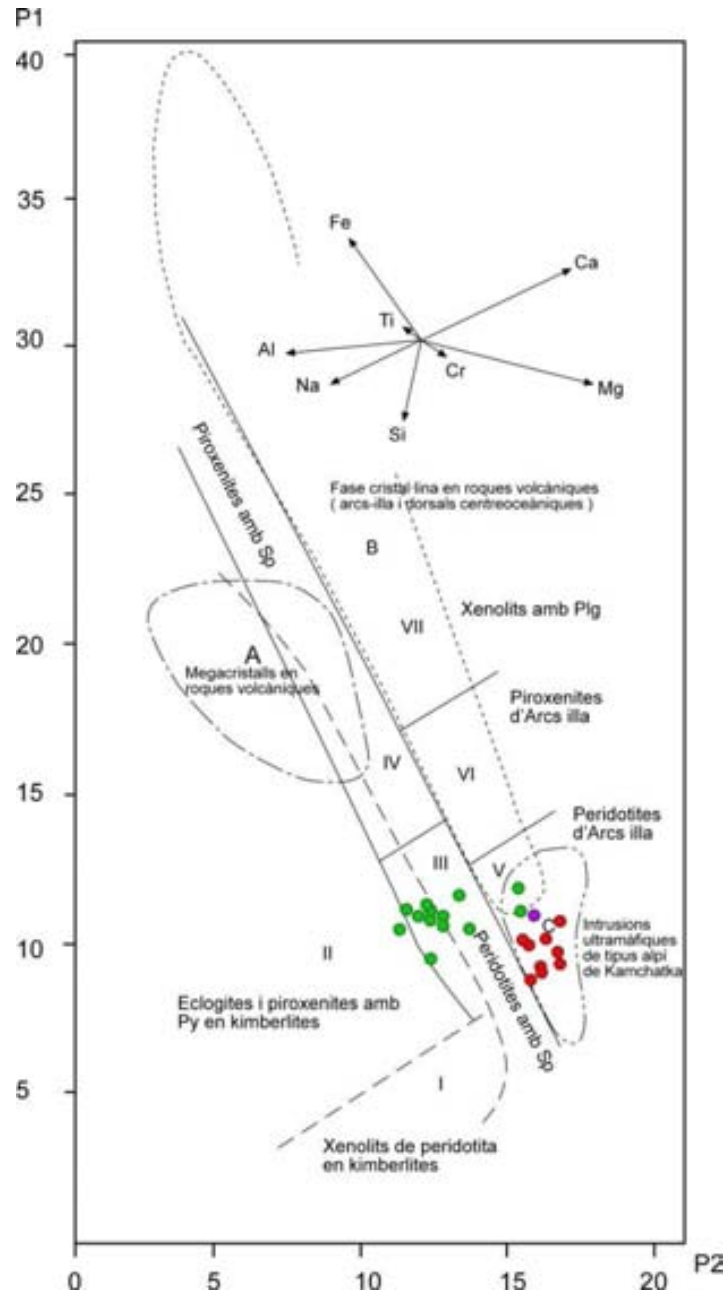


Figura 4.11 Diagrama de representació de la composició del clinopiroxè proposat per Koloskov i Zharinov (1993). Veure explicació en el text. Símbols com a les figures anteriors.

En resum, la composició del clinopiroxè de les peridotites no només sembla estar influenciada per les condicions de P i T, com suggereixen Koloskov i Zharinov (1993), sinó també possiblement per processos de fusió parcial i metasomatisme com ja van suggerir Rivalenti et al. (1996).

4.3.2. Composició dels altres tipus de clinopiroxè

El clinopiroxè de **tipus 3** (Taula 4.3) forma cristalls petits en les corones (o pseudomorfs) entorn l'espinel·la (BB-154-04, CA-44-05), l'amfíbol (BB-81-04), i només en un cas, en clinopiroxè (BB-96-04).

Tipus 3 en corones o pseudomorfs d'espinel·la: no mostren zonació i tenen una composició diferent de la del clinopiroxè comú. En el cas de la mostra BB-154-04, es tracta d'una corona (Fig. 3.9) i en la mostra CA-44-05 d'un pseudomorf (Fig. 3.10); totes dues mostres són lherzolites. La figura 4.12, il·lustra que en tots dos casos, #Mg, Ca, Al(T) (tetraèdric) i Ti augmenten en el clinopiroxè tipus 3 respecte del clinopiroxè principal de les mostres (Fig. 4.12a, b, d), mentre que l'Al en la posició M1 i el Na disminueixen fortament (Fig. 4.12c i e) i #Cr té un comportament diferent en ambdues mostres (Fig. 4.12f). S'ha de constatar també que malgrat el comportament similar d'alguns elements en els dos casos, el creixement en Ca, Al(T), i Ti és molt més important a la mostra CA-44-05. Finalment, el decreixement simultani molt significatiu en Al(M1) i Na seria coherent amb l'empobriment en el component jadeític del clinopiroxè tipus 3 respecte del tipus 1, en consonància amb un procés de descompressió, i amb la seva coexistència amb plagiòclasis a la corona i al pseudomorf.

Tipus 3 en corones entorn d'amfíbol: la composició és similar a la del tipus 3 en vores d'espinel·la (Taula 4.3; Fig. 4.12).

Tipus 3 en una vora reaccional de clinopiroxè primari: aquest tipus es va incloure aquí, però en realitat forma part d'una corona pirometamòrfica sobre clinopiroxè de la mostra BB-96-04. La seva relació amb el pirometamorfisme es dedueix per la presència de vidre. Aquest clinopiroxè mostra una variació composicional diferent ja #Mg, #Cr i Ca disminueixen (Figs. 4.12a, f), és a dir, mostren una tendència contrària als precedents. L'Al(T) (Fig. 4.12 b) augmenta mentre que el Al(M1) disminueix lleugerament (Fig. 4.12c) però l'Al total augmenta (Taula 4.3). La variació en Ti i Na és similar a la de les altres mostres.

Pel que fa al clinopiroxè de **tipus 4**, en microvenes de vidre o de basalt sl, es va analitzar en dues lherzolites: a la CA-36-04, on aquest clinopiroxè apareix en una bossa relacionada amb una microvena de vidre (Taula 4.3) i a la CA-47-05, on el clinopiroxè apareix en bosses de basalt sl amb textura cataclàstica (Fig. 3.6b i 3.7).

A la mostra CA-36-04, el clinopiroxè tipus 4 està molt empobrit en Al_2O_3 (1%), CaO (18,37%) i Na_2O (0,62%), mentre que disminueix el #Mg, respecte del clinopiroxè comú (Fig. 4.12).

A la mostra CA-47-05, el clinopiroxè tipus 4 també mostra una disminució en #Mg, CaO i Na_2O (Taula 4.3; Fig. 4.12).

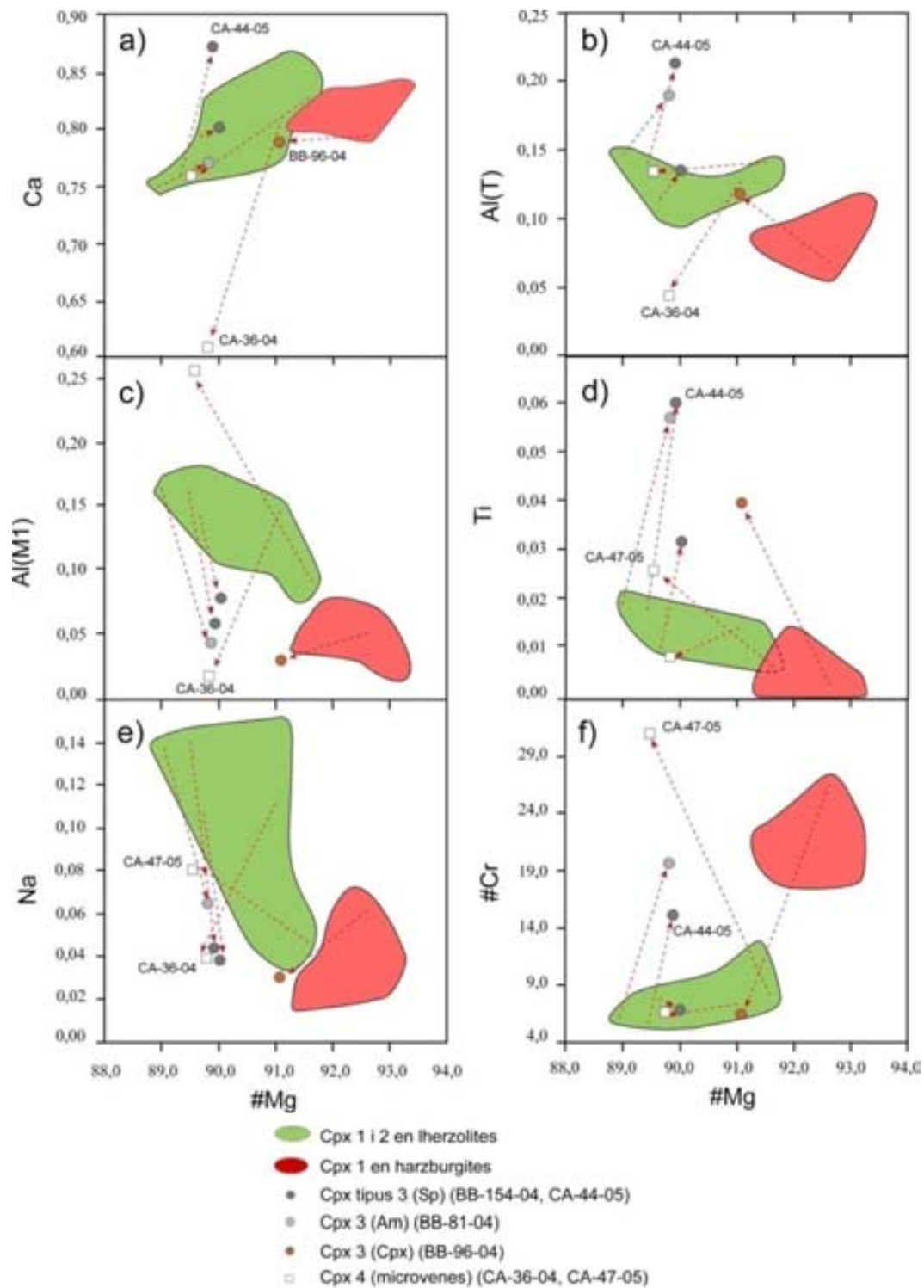


Figura 4.12. Projecció de la composició dels clinopiroxens primaris de lherzolites i harzburgites i dels diferents tipus de clinopiroxens reaccionals (tipus 3) i en microvenes (tipus 4).

4. Química mineral (Elements Majors)

Mostra	BB-16-04(6)	BB-16-04(1)	BB-64-04(5)	BB-26-04(4)	BB-81-04(10)	BB-81-04(10)	BB-154-04(5)	BB-154-04(2)	BB-154-04(7)	BB-146-04(3)	BB-146-04(2)
Tipus mostra	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ-Eq	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ
Tipus cpx	1	Dend	1	2	1	3(Am)	1	2	3(Spl)	1	Dend
SiO ₂	51,72	50,73	51,66	51,83	51,14	49,42	52,38	52,34	51,27	52,38	52,18
TiO ₂	0,63	0,680	0,51	0,35	0,72	2,15	0,40	0,39	1,18	0,41	0,660
Al ₂ O ₃	6,90	5,260	6,72	5,49	7,29	5,24	6,11	6,08	4,52	6,59	3,910
FeO	2,91	3,033	3,21	3,14	3,27	3,36	3,15	3,09	3,36	3,16	3,216
MnO	0,13	0,110	0,12	0,11	0,10	0,13	0,08	0,07	0,11	0,07	0,115
MgO	14,78	16,16	14,94	15,69	14,84	17,71	15,37	15,37	16,99	15,25	17,10
CaO	19,72	21,59	19,61	21,21	19,29	19,69	20,50	20,50	20,57	20,06	21,98
K ₂ O	0,01	0,010	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,000
Na ₂ O	1,92	0,680	1,77	1,24	1,94	0,42	1,55	1,55	0,62	1,70	0,380
NiO	0,04	0,090	0,09	0,05	0,07	0,00	0,06	0,05	0,03	0,06	0,055
Cr ₂ O ₃	0,77	0,940	0,83	0,64	0,74	1,09	0,73	0,73	1,18	0,71	0,805
Total	99,53	99,28	99,46	99,76	99,40	99,21	100,33	100,17	99,83	100,40	100,4
Si	1,87	1,854	1,88	1,88	1,85	1,81	1,89	1,89	1,87	1,88	1,888
Ti	0,02	0,019	0,01	0,01	0,02	0,06	0,01	0,01	0,03	0,01	0,018
Al (T)	0,13	0,146	0,12	0,12	0,15	0,19	0,11	0,11	0,13	0,12	0,112
Al (M1)	0,17	0,081	0,16	0,11	0,17	0,03	0,15	0,15	0,06	0,16	0,055
Fe ³⁺ (T)	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000
Fe ³⁺ (M1)	0,04	0,049	0,03	0,06	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,024
Fe ²⁺	0,05	0,044	0,06	0,04	0,04	0,07	0,06	0,06	0,08	0,06	0,073
Mn	0,00	0,003	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,004
Mg	0,80	0,881	0,81	0,85	0,80	0,97	0,83	0,83	0,92	0,82	0,922
Ca	0,77	0,845	0,76	0,82	0,75	0,77	0,79	0,79	0,80	0,77	0,852
K	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000
Na	0,13	0,048	0,12	0,09	0,14	0,03	0,11	0,11	0,04	0,12	0,027
Ni	0,00	0,003	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,002
Cr	0,02	0,027	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,023
Total	4,00	4,000	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,000
adjectiu	aluminian chromian sodian	aluminian chromian	aluminian chromian sodian	aluminian chromian	aluminian chromian sodian	aluminian chromian	aluminian chromian sodian	aluminian chromian sodian	aluminian chromian	aluminian chromian sodian	aluminian chromian
piroxè	diopside	diopside	diopside	diopside	diopside	augite	diopside	diopside	augite	diopside	diopside
enstatita%	48,21	48,32	48,35	47,90	48,50	52,37	48,16	48,22	50,39	48,44	49,18
ferrosillita%	5,57	5,275	6,05	5,57	6,18	5,79	5,68	5,56	5,77	5,76	5,378
wollastonita%	46,23	46,40	45,61	46,53	45,31	41,84	46,16	46,22	43,85	45,80	45,44
#Mg	90,05	90,47	89,24	89,91	89,00	89,81	89,69	89,87	90,02	89,59	90,45
#Cr	6,96	10,71	7,65	7,25	6,38	12,00	7,42	7,49	14,91	6,74	12,14

Taula 4.3. Mitges dels anàlisis de tots els tipus de clinopiroxè. Entre parèntesis, el n° d'anàlisis realitzats el n° d'anàlisis realitzats per mostra. Càlcul realitzat en base a 6 oxígens. Fe³⁺ estimat amb el mètode de Droop (1987).

4. Química mineral (Elements Majors)

Mostra	BB-179-04(7)	CA-45-05(4)	CA-45-05(2)	CA-36-04(9)	CA-36-04(1)	CA-36-04(7)	CA-44-05(11)	CA-44-05(7)	CA-44-05(7)	Pseudomorfo CA-44-05(9)	BB-133-04(9)
Tipus mostra	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ-Porf
Tipus cpx	1	1	Dend	1	2	4	1	3(Spl)	Dend	Dend	1
SiO ₂	52,07	52,27	52,06	52,25	52,86	54,47	51,89	49,11	51,40	48,07	52,31
TiO ₂	0,56	0,46	0,485	0,52	0,56	0,34	0,70	2,09	0,711	1,960	0,57
Al ₂ O ₃	4,93	6,29	4,130	6,52	6,18	1,49	7,20	6,79	5,223	8,370	6,46
FeO	2,91	2,68	2,923	2,66	2,67	4,39	3,14	3,07	3,032	3,590	2,93
MnO	0,10	0,10	0,085	0,09	0,08	0,14	0,08	0,08	0,083	0,090	0,08
MgO	17,09	15,25	17,19	15,21	15,45	21,66	14,97	15,38	16,58	14,40	14,57
CaO	21,18	20,13	21,55	20,98	21,53	15,83	19,78	22,35	21,94	22,42	20,18
K ₂ O	0,00	0,00	0,005	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,006	0,010	0,00
Na ₂ O	0,52	2,11	0,480	1,63	2,02	0,54	2,04	0,55	0,644	0,550	1,61
NiO	0,07	0,00	0,000	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,000	0,000	0,06
Cr ₂ O ₃	0,99	1,08	1,160	0,80	0,75	1,00	0,63	0,73	0,717	0,570	0,69
Total	100,42	100,37	100,1	100,68	102,10	99,87	100,45	100,15	100,3	100,0	99,46
Si	1,88	1,87	1,887	1,87	1,86	1,96	1,86	1,79	1,857	1,756	1,90
Ti	0,02	0,01	0,013	0,01	0,01	0,01	0,02	0,06	0,019	0,054	0,02
Al (T)	0,12	0,13	0,113	0,13	0,14	0,04	0,14	0,21	0,143	0,244	0,10
Al (M1)	0,09	0,14	0,063	0,15	0,12	0,02	0,16	0,08	0,079	0,116	0,18
Fe ³⁺ (T)	0,00	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,00
Fe ³⁺ (M1)	0,01	0,08	0,024	0,04	0,08	0,01	0,06	0,04	0,051	0,043	0,00
Fe ²⁺	0,08	0,00	0,064	0,04	0,00	0,12	0,03	0,06	0,041	0,067	0,09
Mn	0,00	0,00	0,003	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,003	0,003	0,00
Mg	0,92	0,81	0,929	0,81	0,81	1,16	0,80	0,83	0,893	0,784	0,79
Ca	0,82	0,77	0,837	0,81	0,81	0,61	0,76	0,87	0,849	0,877	0,79
K	0,00	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,00
Na	0,04	0,15	0,034	0,11	0,14	0,04	0,14	0,04	0,045	0,039	0,11
Ni	0,00	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,00
Cr	0,03	0,03	0,033	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,020	0,016	0,02
Total	4,00	4,00	4,000	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,000	4,000	4,00
adjectiu	aluminian chromian	aluminian chromian sodian	aluminian chromian	aluminian chromian sodian	aluminian chromian sodian	aluminian chromian	aluminian chromian sodian	aluminian chromian	aluminian chromian	aluminian chromian	aluminian chromian sodian
piroxè	augite	diopside	diopside	diopside	diopside	augite	diopside	diopside	diopside	diopside	diopside
enstatita	50,26	48,76	50,02	47,79	47,57	60,88	48,29	46,32	48,63	44,20	47,37
ferrosillita	4,97	4,99	4,913	4,84	4,80	7,14	5,84	5,32	5,127	6,339	5,48
wollastonita	44,77	46,25	45,07	47,36	47,64	31,98	45,87	48,36	46,24	49,46	47,15
#Mg	91,28	91,03	91,29	91,08	91,08	89,80	89,46	89,92	90,70	87,73	89,87
#Cr	11,87	10,33	15,85	7,64	7,53	30,97	5,58	6,72	8,43	4,37	6,67

Taula 4.3. Continuació.

4. Química mineral (Elements Majors)

Mostra	BB-133-04(4)	BB-133-04(2)	BB-139-04(6)	BB-139-04(6)	CA-47-05(32)	CA-47-05(5)	CA-47-05(10)	BB-96-04(6)	BB-96-04(3)	BB-96-04(3)	BB-93-04(4)
Tipus mostra	LHZ-Porf	LHZ	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ-Porf	HZ	HZ	HBZ	HZ
Tipus cpx	2	Dend	1	2	1	2	4	1	3	Dend	1
SiO ₂	52,20	53,78	51,96	51,66	51,62	50,76	50,77	53,89	52,22	52,22	53,74
TiO ₂	0,56	0,515	0,42	0,42	0,24	0,79	0,94	0,12	1,47	1,467	0,17
Al ₂ O ₃	6,41	4,840	4,89	5,11	5,49	6,47	9,08	2,84	3,81	3,807	2,97
FeO	2,87	2,985	2,76	2,86	2,80	2,28	2,86	2,56	3,02	3,016	2,47
MnO	0,10	0,055	0,07	0,07	0,09	0,08	0,09	0,11	0,12	0,120	0,06
MgO	14,60	15,59	16,20	16,25	17,23	15,71	13,75	18,02	17,30	17,30	17,66
CaO	20,07	21,12	22,27	22,08	21,38	22,47	19,28	20,67	20,44	20,44	21,27
K ₂ O	0,01	0,005	0,00	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,000	0,00
Na ₂ O	1,40	1,185	1,03	1,30	0,64	0,59	1,15	0,89	0,91	0,910	0,69
NiO	0,08	0,085	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,02	0,023	0,09
Cr ₂ O ₃	0,68	0,690	0,57	0,59	0,68	1,21	0,95	1,54	1,38	1,377	1,38
Total	98,96	100,8	100,17	100,35	100,18	100,36	98,90	100,71	100,69	100,7	100,50
Si	1,91	1,935	1,87	1,86	1,86	1,84	1,87	1,93	1,882	1,882	1,93
Ti	0,02	0,014	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,00	0,040	0,040	0,00
Al (T)	0,09	0,065	0,13	0,14	0,14	0,16	0,13	0,07	0,118	0,118	0,07
Al (M1)	0,19	0,140	0,08	0,07	0,09	0,11	0,26	0,05	0,044	0,044	0,06
Fe ³⁺ (T)	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,00
Fe ³⁺ (M1)	0,00	0,000	0,08	0,09	0,06	0,01	0,00	0,03	0,019	0,019	0,00
Fe ²⁺	0,09	0,090	0,01	0,00	0,02	0,05	0,09	0,05	0,072	0,071	0,07
Mn	0,00	0,002	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,004	0,004	0,00
Mg	0,80	0,836	0,87	0,87	0,93	0,85	0,75	0,96	0,929	0,929	0,95
Ca	0,79	0,814	0,86	0,85	0,82	0,87	0,76	0,79	0,789	0,789	0,82
K	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,00
Na	0,10	0,083	0,07	0,09	0,04	0,04	0,08	0,06	0,064	0,064	0,05
Ni	0,00	0,002	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,001	0,001	0,00
Cr	0,02	0,020	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,039	0,039	0,04
Total	4,00	4,000	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,000	4,000	4,00
adjectiu	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian
piroxè	chromian	chromian	chromian	chromian	chromian	chromian	chromian	chromian	chromian	chromian	chromian
	diopside	diopside	diopside	diopside	augite	diopside	diopside	augite	augite	augite	augite
enstatita	47,57	48,01	47,93	48,09	50,35	47,34	46,98	52,42	51,26	51,26	51,39
ferrosillita	5,44	5,253	4,70	4,92	4,74	3,99	5,66	4,36	5,22	5,215	4,13
wollastonita	47,00	46,73	47,37	46,98	44,91	48,67	47,36	43,22	43,52	43,53	44,48
#Mg	90,06	90,30	91,27	90,92	91,65	92,48	89,54	92,62	91,08	91,09	92,72
#Cr	6,60	8,73	7,23	7,22	7,67	11,19	6,59	26,67	19,55	19,53	23,76

Taula 4.3. Continuació.

4. Química mineral (Elements Majors)

Mostra	BB-180-04(6)	BB-74-04(6)	BB-02-04(4)	BB-178-04(13)	CA-22-04(11)	CA-50-05(8)	CA-49-05(2)	BB-83-04(4)
Tipus mostra	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	PXT
Tipus cpx	1	1	1	1	1	1	1	1
SiO ₂	53,35	53,43	52,80	53,11	52,54	53,22	53,16	52,83
TiO ₂	0,13	0,04	0,50	0,24	0,06	0,04	0,06	0,38
Al ₂ O ₃	3,49	2,46	3,46	3,01	3,12	3,09	2,94	2,23
FeO	2,69	2,59	2,72	2,60	2,40	2,91	3,14	3,35
MnO	0,06	0,10	0,10	0,09	0,07	0,08	0,11	0,11
MgO	17,19	18,28	17,28	17,98	18,59	18,20	18,63	18,12
CaO	21,32	21,21	20,79	21,08	21,81	21,44	20,78	21,38
K ₂ O	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Na ₂ O	0,72	0,34	0,78	1,00	0,46	0,44	0,28	0,25
NiO	0,07	0,09	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
Cr ₂ O ₃	1,25	1,15	1,39	1,00	1,15	1,08	1,22	0,92
Total	100,27	99,70	99,94	100,11	100,21	100,50	100,33	99,63
Si	1,93	1,94	1,91	1,91	1,89	1,91	1,92	1,92
Ti	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Al (T)	0,07	0,06	0,09	0,09	0,11	0,09	0,08	0,08
Al (M1)	0,08	0,04	0,06	0,04	0,02	0,05	0,04	0,02
Fe ³⁺ (T)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺ (M1)	0,01	0,01	0,01	0,08	0,07	0,04	0,02	0,03
Fe ²⁺	0,08	0,07	0,07	0,00	0,00	0,05	0,07	0,08
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,93	0,99	0,93	0,96	1,00	0,98	1,00	0,98
Ca	0,82	0,82	0,81	0,81	0,84	0,83	0,80	0,83
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,05	0,02	0,05	0,07	0,03	0,03	0,02	0,02
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Total	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
adjectiu	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	aluminian	chromian
piroxè	chromian	chromian	chromian	chromian	chromian	chromian	chromian	chromian
	augite	augite	augite	augite	augite	augite	augite	augite
enstatita	50,48	52,18	51,12	51,89	52,13	51,58	52,64	51,15
ferrosillita	4,53	4,31	4,68	4,39	3,91	4,76	5,15	5,48
wollastonita	44,99	43,51	44,20	43,72	43,96	43,67	42,20	43,37
#Mg	91,93	92,64	91,89	92,45	93,20	91,77	91,36	90,60
#Cr	19,37	23,87	21,23	18,23	19,82	18,99	21,78	21,68

Taula 4.3. Continuació.

4.4. ESPINEL·LA

En l'apartat de petrografia es van descriure quatre tipus texturals d'espinel·la però es va constatar a la microsonda que entre els tipus 1 (espinel·la principal de la roca, a vegades en cristalls amb forma fulla de grèvol), tipus 2 (neocristalls petits e intersticials en lherzolites porfiroclàstiques o equigranulars) i el tipus 3 (lamel·les en piroxens) no hi ha diferències significatives per a una mateixa mostra. Per aquesta raó, les anàlisis dels tres tipus es presenten conjuntament en forma de mitjanes a la taula 4.4.

La espinel·la de **tipus 1, 2 i 3**, té composicions variades de les lherzolites a les harzburgites: a les lherzolites són espinel·la pura (MgAl_2O_4), mentre que a mesura que anem cap a les harzburgites, entren dins del camp de les cromites magnesianes (Deer et al., 1992) (Fig.4.13a). En la figura 4.13b es pot veure com el contingut en Fe^{3+} de la espinel·la és molt baix. El Cr és el component de l'espinel·la que presenta un rang composicional més ampli: així, el #Cr va del 7,78 al 25,50 en les lherzolites, mentre en les harzburgites va del 43,01 fins al 57,80. Per aquesta raó s'agafa aquest paràmetre com a referència alhora de comparar amb la resta de components. Cal dir que el #Cr de l'espinel·la a la lherzolita peculiar (CA-45-05) és coherent amb la seva classificació, però no hi ha espinel·la a la harzburgita, també peculiar, CA-50-05. En la figura 4.14 es relaciona #Mg i Ti amb el #Cr.

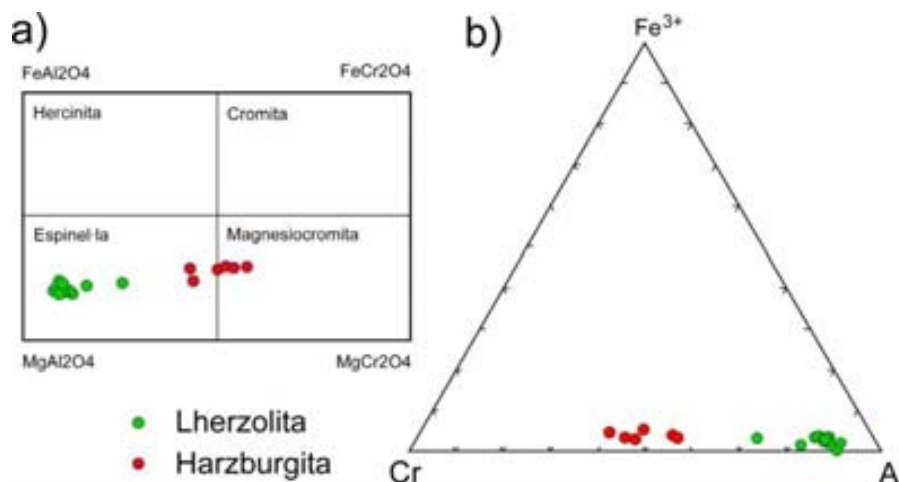


Figura 4.13. (a) i (b) Classificació de l'espinel·la a partir dels diagrames de Deer et al., 1992.

El #Mg i el #Cr mostren una bona correlació negativa, encara que la majoria de les lherzolites presenten valors molt similars de tots dos paràmetres (Fig.4.14a). El Fe^{3+} i Ti, augmenten amb el #Cr, és a dir, cap a les harzburgites, però la correlació és molt dispersa en el cas del Fe^{3+} (no representat). El Ti dóna una correlació positiva força bona (Fig. 4.14b) i, com ja passava en els piroxens (Figs.4.3e i 4.5c), hi ha una mostra, la BB-02-04 (harzburgita), que està enriquida en Ti respecte a la tendència general, podent arribar fins al 1 % (Fig. 4.14b).

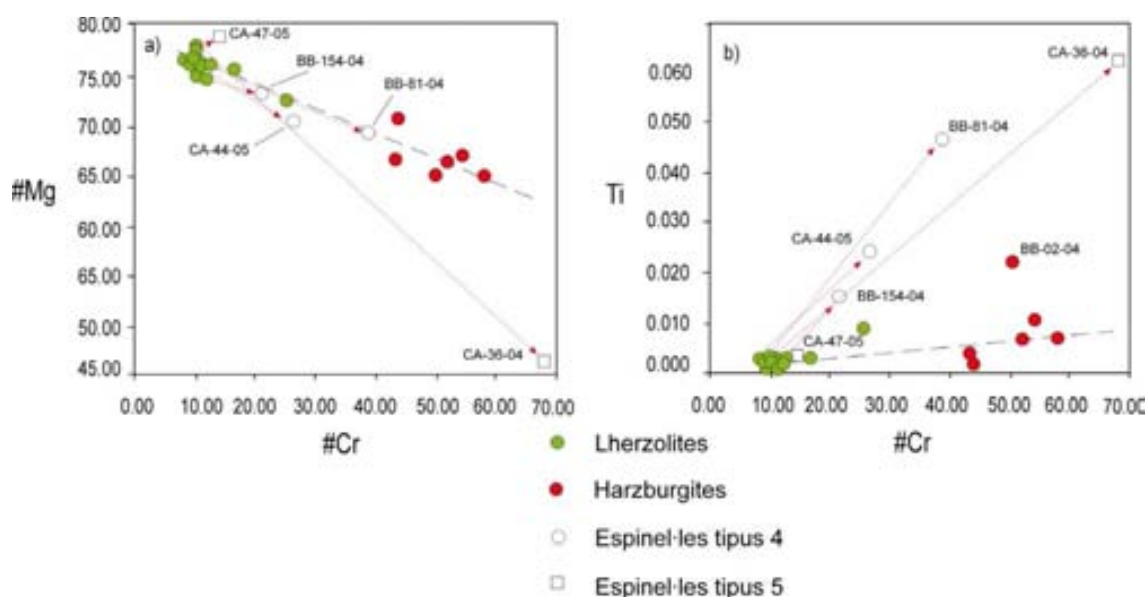


Figura 4.14. Relació entre el #Mg i Ti amb el #Cr dels diferents tipus d'espinel·la. Les fletxes vermelles discontinues indiquen la diferència entre l'espinel·la de tipus 4 i 5 respecte la mitja de l'espinel·la primària d'aquestes mateixes mostres.

L'espinel·la de **tipus 4**, en corones entorn a l'espinel·la primària, o en pseudomorfs, (Fig. 3.9 i 3.10) i a l'amfíbol (Fig. 3.11), té característiques químiques similars: en comparació amb l'espinel·la primària, és més rica en Ti, Cr, Mn, Fe^{3+} i Fe^{2+} i més empobrida en Mg i Al, mentre que el Ni es manté constant (Figs 4.14 a-b, Taula 4.4).

Finalment, l'espinel·la de **tipus 5** en relació en microvenes de vidre o bosses de basalt si es va analitzar en dues lherzolites (CA-36-04 i CA-47-05). Com passa amb l'olivina de tipus 5 i el clinopiroxè de tipus 4, la composició és diferent en cada cas (veure Fig. 4.12 i Taula 4.4). A la mostra CA-36-04, l'espinel·la de tipus 5, en microvenes de vidre, es diferencia de l'espinel·la principal per valors molt més elevats en #Cr i Ti i molt més baixos en #Mg (Taula 4.4; Fig. 4.14). En el cas de la CA-47-05, #Mg i #Cr augmenten lleugerament (Fig. 4.14a) i el Ti es manté constant (Fig. 4.14b). Això estaria d'acord amb el fet que el fos injectat tingués una composició diferent.

4. Química mineral (Elements Majors)

Mostra	BB-16-04(6)	BB-64-04(3)	BB-81-04(10)	BB-81-04(6)	BB-154-04(10)	BB-154-04(4)	BB-146-04(4)	BB-179-04(6)	BB-133-04(8)	BB-139-04(9)	Ca-36-04(4)
Tipus mostra	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ
Tipus Spl	1	1	1-3	4	1	4	1	1	1-3	1-3	1
SiO₂	0,132	0,060	0,064	0,337	0,414	0,183	0,040	0,065	0,040	0,031	0,035
TiO₂	0,128	0,150	0,165	1,912	0,095	0,758	0,095	0,448	0,111	0,099	0,078
Al₂O₃	57,77	54,56	57,06	33,94	54,65	46,51	56,51	44,24	56,43	56,56	57,17
Cr₂O₃	9,627	11,69	9,095	24,93	10,81	18,58	9,985	22,58	9,450	9,778	9,808
Fe₂O₃	2,485	3,433	3,421	7,622	3,923	5,123	3,185	3,013	1,724	2,804	2,273
MgO	20,96	20,65	21,17	16,51	20,48	20,43	20,76	18,67	19,43	20,61	20,97
CaO	0,028	0,000	0,045	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
MnO	0,100	0,107	0,105	0,327	0,109	0,228	0,105	0,122	0,103	0,076	0,113
FeO	8,662	8,497	8,413	13,370	8,790	8,728	8,533	9,780	9,906	9,094	8,618
NiO	0,385	0,377	0,415	0,263	0,282	0,303	0,418	0,275	0,458	0,098	0,063
Total	100,3	99,85	99,95	99,20	99,55	100,8	99,63	99,19	97,65	99,15	99,14
Si	0,003	0,002	0,002	0,011	0,011	0,005	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001
Ti	0,002	0,003	0,003	0,047	0,002	0,015	0,002	0,009	0,002	0,002	0,002
Al	1,749	1,683	1,736	1,356	1,684	1,465	1,729	1,433	1,763	1,738	1,749
Cr	0,196	0,242	0,186	0,667	0,223	0,392	0,205	0,491	0,198	0,202	0,201
Fe³⁺	0,048	0,068	0,066	0,195	0,077	0,103	0,062	0,062	0,034	0,055	0,044
Mg	0,803	0,806	0,815	0,831	0,798	0,813	0,804	0,765	0,768	0,801	0,812
Ca	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,002	0,002	0,002	0,009	0,002	0,005	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002
Fe²⁺	0,186	0,186	0,182	0,378	0,192	0,195	0,185	0,225	0,220	0,198	0,187
Ni	0,008	0,008	0,009	0,007	0,006	0,007	0,009	0,006	0,010	0,002	0,001
Total	2,998	2,999	3,001	3,500	2,995	3,000	2,999	2,996	2,999	3,000	3,000
#Mg	77,42	76,08	76,66	69,20	74,77	73,17	76,45	72,70	75,14	75,98	77,81
#Cr	10,05	12,57	9,661	38,58	11,72	21,16	10,60	25,50	10,10	10,39	10,32

Taula 4.4. Anàlisis mitges dels diferents tipus d'espinel·la. Entre parèntesi, les anàlisis realitzades per a cada tipus. S'inclouen també les anàlisis de les espinel·les de tipus 4 i 5. Càlcul en base a 24 oxígens.

4. Química mineral (Elements Majors)

Mostra	CA-36-04(2)	CA-44-05(8)	CA-44-05(4)	CA-47-05(4)	CA-47-05(4)	CA-45-05(4)	Ca-22-04(5)	BB-02-04(4)	BB-96-04(4)	BB-93-04(4)	BB-180-04(6)	BB-178-04(4)
Tipus mostra	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ-Porf	LHZ-Porf	LHZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ
Tipus Spl	5	1	4	1-3	5	1	1	1	1	1	1	1
SiO₂	0,705	0,033	0,438	0,025	0,098	0,033	0,068	0,078	0,068	0,040	0,063	0,055
TiO₂	2,525	0,135	1,153	0,033	0,163	0,153	0,094	0,998	0,293	0,298	0,208	0,485
Al₂O₃	13,115	58,77	41,23	58,72	54,59	51,93	31,45	26,55	22,50	26,07	31,89	24,62
Cr₂O₃	42,86	7,393	21,82	8,930	13,07	15,23	36,83	39,95	45,93	42,53	35,88	43,73
Fe₂O₃	8,795	2,168	3,568	0,328	1,420	1,743	3,622	4,880	4,118	2,723	3,132	2,975
MgO	12,25	20,51	18,48	19,56	20,68	19,58	17,67	16,16	15,61	15,64	16,22	16,05
CaO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
MnO	0,305	0,100	0,188	0,090	0,100	0,110	0,160	0,173	0,220	0,198	0,175	0,198
FeO	17,38	9,103	10,61	10,50	8,578	9,570	9,718	11,09	11,35	11,62	11,66	11,38
NiO	0,180	0,458	0,363	0,398	0,270	0,363	0,156	0,233	0,200	0,178	0,242	0,180
Total	98,12	98,66	97,83	98,57	98,97	98,70	99,77	100,1	100,3	99,29	99,47	99,67
Si	0,023	0,001	0,012	0,001	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002
Ti	0,062	0,003	0,024	0,001	0,003	0,003	0,002	0,022	0,007	0,007	0,005	0,011
Al	0,505	1,799	1,366	1,807	1,688	1,635	1,071	0,926	0,800	0,921	1,096	0,870
Cr	1,108	0,152	0,485	0,184	0,272	0,322	0,842	0,935	1,096	1,008	0,827	1,037
Fe³⁺	0,216	0,042	0,075	0,006	0,028	0,035	0,079	0,109	0,093	0,061	0,069	0,067
Mg	0,597	0,794	0,775	0,761	0,810	0,780	0,762	0,713	0,702	0,699	0,705	0,718
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,008	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002	0,004	0,004	0,006	0,005	0,004	0,005
Fe²⁺	0,475	0,198	0,250	0,229	0,188	0,214	0,235	0,274	0,286	0,291	0,284	0,286
Ni	0,005	0,010	0,008	0,008	0,006	0,008	0,004	0,006	0,005	0,004	0,006	0,004
Total	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	2,991	2,997	2,997	2,998	3,000
#Mg	46,32	76,79	70,43	76,37	78,92	75,81	70,83	65,05	64,90	66,46	66,63	67,04
#Cr	68,67	7,783	26,22	9,259	13,88	16,44	44,00	50,23	57,80	52,26	43,01	54,38

Taula 4.4. Continuació.

4.5. AMFÍBOL

L'amfíbol només s'ha analitzat en la lherzolita BB-81-04. A la taula 4.5 es pot veure la mitjana dels diferents punts analitzats. Es tracta d'un amfíbol de tipus hastingsita magnesiàna (Leake et al., 1978; fig 4.15). Per la seva textura i la seva composició (Fig. 4.16), es tracta d'amfíbol disseminat (D de Coltorti et al. 2004), comparable al d'altres xenòlits (Vaselli et al, 1995, Coltorti et al., 2004). Els valors de #Mg (86,52) i de #Cr (4,14) són molt similars als del clinopiroxè tipus 1 de la mostra (Taula 4.3), amb el que estaria en equilibri.

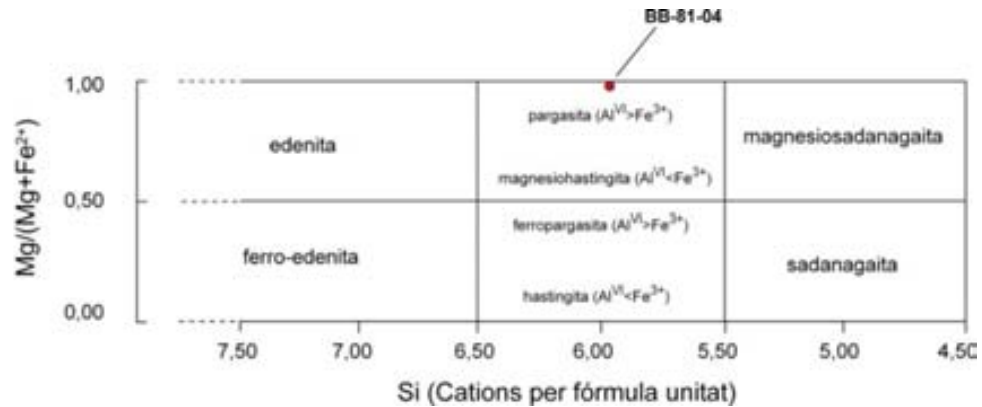


Figura 4.15. Projecció de l'amfíbol de la mostra BB-81-04 en el diagrama de classificació dels amfibols càlcics ($\text{Ca}_B \geq 1,50$; $(\text{Na} + \text{K})_A \geq 0,50$; $\text{Ti} < 0,50$), segons Leake et al. (1997).

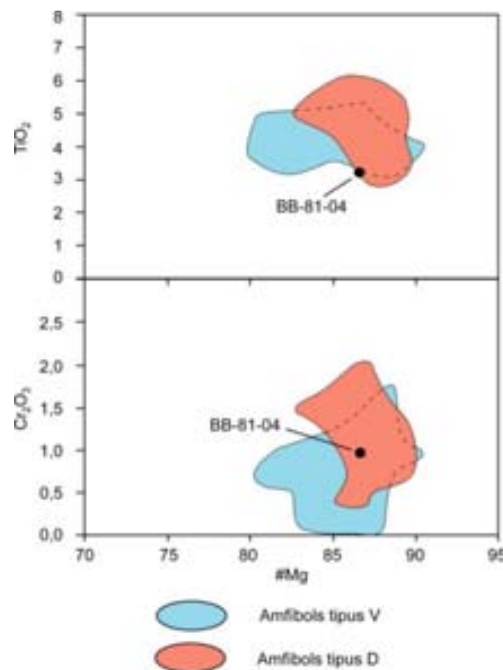


Figura 4.16. Projecció de la composició de l'amfíbol de la mostra BB-81-04 en diagrames de variació Cr_2O_3 i TiO_2 vs. #Mg. Camps composicionals Amph-V i Amph-D de Coltorti et al. (2004).

4.6. FLOGOPITA

Les anàlisis d'aquestes miques es poden veure a la taula 4.6, des d'on es pot extreure que la flogopita de la harzburgita CA-22-04 i de la piroxenita BB-83-04 són diferents. El fet que les posicions octaèdrica i cúbiques estiguin parcialment plenes es pot deure a que el total de les anàlisis són una mica baixos. La flogopita de la harzburgita té uns valors de #Mg (89,53) i #Cr (12,93) similars als del clinopiroxè de la mostra, però el contingut en TiO_2 es molt inferior (1,7%) al de l'amfíbol, mentre que el valor de #Mg (83,85) de la flogopita de la piroxenita és lleugerament inferior al de les altres fases de la piroxenita i també al de la flogopita de la harzburgita, però sobretot es distingeix per un alt contingut en TiO_2 (10,12%). El TiO_2 en la flogopita entra substituint el Mg i Fe, i per tant, els valors d'aquests dos components en la flogopita de la piroxenita estan per sota dels valors de la majoria de flogopites mantèl·liques (Haggerty, 1995; Downes et al., 2004)

4.7. PLAGIÒCLASIS

La plagiòclasis analitzada forma part de: (1) les corones o pseudomorfs de l'espinel·la (BB-154-04, CA-44-05) i de l'amfíbol (BB-81-04); i (2), de les microvenes de vidre (BB-133-04) o de basalt sl (CA-47-05). Les anàlisis es presenten a la taula 4.7.

La composició de la **plagiòclasis en les corones o pseudomorfs a partir de l'espinel·la** és variable, de $\text{An}_{66,67}$ en BB-154-04 (Fig. 3.9) a $\text{An}_{32,55}$ en CA-44-05 (Fig.3.10). Si es compara aquesta composició amb la del clinopiroxè tipus 3 coexistent (Fig. 4.12), podem observar que la composició de la plagiòclasis sembla complementària de la del clinopiroxè: així, al pseudomorf, la composició de la plagiòclasis és menys càlcica, però el clinopiroxè és més càlcic i enriquit en Al. A la corona al voltant de l'amfíbol, la plagiòclasis és lleugerament més albítica ($\text{An}_{29,4}$). A l'interior d'una mateixa corona, no s'hi ha observat variació en la composició de la plagiòclasis.

Finalment, la **plagiòclasis a l'interior de microvenes de vidre** (BB-133-04) és molt més albítica ($\text{An}_{43,48}$) que la de **les venes de basalt sl** ($\text{An}_{61,44}$ en CA-47-05), les anàlisis d'aquesta última (Taula 4.7) semblen contaminades per tenir un 5% en Fe_2O_3 i MgO.

4.8. ILMENITA

Les anàlisis a la taula 4.8. Corresponen a petits cristalls en les corones entorn a l'amfíbol (Fig. 3.11). Es pot observar com el contingut en TiO_2 arriba fins al 65 % i com tot el Fe està com a Fe^{2+} . També té un contingut important en Cr_2O_3 (2,2%) i Al_2O_3 (1,8%). El contingut en el component Geikielita és lleugerament superior al d'ilmenita s.s., 52,56 i 47,17 % respectivament.

LHZ BB-81-04 (4)	
SiO ₂	42,12
TiO ₂	3,18
Al ₂ O ₃	14,90
Cr ₂ O ₃	0,96
Fe ₂ O ₃	5,16
MgO	16,81
CaO	10,10
MnO	0,09
FeO	0,03
NiO	0,14
Na ₂ O	4,17
K ₂ O	0,19
F ⁻	0,00
Cl ⁻	0,00
H ₂ O ⁺	2,12
H ₂ O ⁻	0,00
Total	99,97
Si	5,958
Al ^{IV}	2,041
Al ^{VI}	0,443
Ti	0,338
Cr	0,107
Fe ³⁺	0,549
Mg	3,545
Fe	0,004
Mn	0,011
Ni	0,016
Ca	1,531
Na	1,144
K	0,034
F ⁻	0,000
Cl ⁻	0,000
H ₂ O ⁺	2,001
H ₂ O ⁻	0,000
Total	17,72
#Cr	4,143
#Mg	86,52

Taula 4.5. Composició mitjana de l'amfíbol en la mostra BB-81-04. Càlcul en base a 24 oxígens.

	HZ CA-22-04(6)	PXT BB-83-04(3)
SiO ₂	37,00	37,49
Al ₂ O ₃	16,99	15,01
TiO ₂	1,732	10,12
MgO	19,96	15,79
FeO (t)	4,160	5,430
MnO	0,035	0,043
Cr ₂ O ₃	3,762	0,000
NiO	0,025	0,000
K ₂ O	9,537	8,903
Na ₂ O	0,072	0,637
CaO	0,005	0,027
H ₂ O(c)	4,103	4,120
Total	97,37	97,57
Si	5,408	5,457
Al ^{IV}	2,592	2,543
Al ^{VI}	0,334	0,030
Ti	0,190	1,107
Mg	4,347	3,427
Fe	0,509	0,660
Mn	0,004	0,007
Cr	0,435	0,000
Ni	0,003	0,000
K	1,778	1,653
Na	0,020	0,180
Ca	0,001	0,003
Total	15,62	15,07
#Mg	89,53	83,85
#Cr	12,93	no det.

Taula 4.6. Anàlisi de flogopita en una harzburgita i una piroxenita. Càlcul de la fórmula realitzat en base a 24 oxígens. Entre parèntesis el n° d'anàlisi per mostra.

4. Química mineral (Elements Majors)

	LHZ BB-154-04-Cor(2)	LHZ CA-44-05-Spmf (8)	LHZ CA-44-05-Cor (2)	LHZ BB-81-04- Cor(14)	LHZ BB-133-04- V(1)	LHZ CA-47-05-V (5)
Mineral corona	Spl	Spl	Spl	Am	-	-
SiO ₂	51,40	57,37	61,33	58,81	57,57	52,51
TiO ₂	0,115	0,805	0,905	0,724	0,270	0,986
Al ₂ O ₃	30,54	24,22	22,02	23,93	25,95	21,70
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,000	1,804	1,330	0,648	-	5,002
MgO	0,180	0,973	0,610	0,404	0,050	5,140
CaO	13,68	7,403	5,775	6,237	8,270	10,32
MnO	0,010	0,000	0,000	0,000	0,050	0,000
FeO	0,335	0,000	0,000	0,000	0,500	0,000
NiO	0,000	0,000	0,000	0,000	-	0,000
Na ₂ O	3,815	7,024	7,680	8,114	5,970	3,506
K ₂ O	0,015	0,031	0,530	0,244	0,100	0,126
Total	100,1	99,63	100,18	99,11	99,60	99,30
Si	2,340	2,593	2,736	2,657	2,600	2,431
Ti	0,000	0,027	0,031	0,025	0,010	0,034
Al	1,635	1,290	1,158	1,276	1,380	1,186
Cr	-	-	-	-	-	-
Fe³⁺	0,000	0,061	0,045	0,022	-	0,175
Mg	0,010	0,066	0,041	0,027	0,000	0,355
Ca	0,670	0,359	0,276	0,302	0,400	0,512
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe²⁺	0,010	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	-	0,000
Na	0,335	0,616	0,665	0,711	0,520	0,314
K	0,000	0,002	0,030	0,014	0,060	0,008
Total	5,010	5,013	4,980	50,32	4,990	5,015
Ab	33,33	63,10	68,46	69,22	53,06	37,66
An	66,67	36,71	28,44	29,41	40,82	61,44
Or	0,000	0,190	3,167	1,370	6,122	0,90

Taula 4.7. Anàlisi de plagiòclasis. Càlcul realitzat en base a 8 oxígens. Entre parèntesi el nº d'anàlisi per mostra. Cor: corona; Psmf:pseudomorf; V: vena.

4. Química mineral (Elements Majors)

LHZ BB-81-04(3)	
SiO ₂	0,193
TiO ₂	64,91
Al ₂ O ₃	1,817
Cr ₂ O ₃	2,223
Fe ₂ O ₃ (c)	0,000
FeO(c)	17,14
MnO	0,097
MgO	10,72
CaO	0,320
NiO	0,093
Total	97,52
Si	0,004
Ti	1,090
Al	0,048
Cr	0,039
Fe ³⁺	0,000
Fe ²⁺	0,319
Mn	0,002
Mg	0,356
Ca	0,008
Ni	0,001
Total	1,870
Ilmenita	47,17
Geikielita	52,56
#Mg	52,70

Taula 4.8. Anàlisis de l' ilmenita de la corona de l'amfíbol. Càlcul en base a 18 oxígens Entre parèntesi el n° d'anàlisis per mostra.

	BB-146-04(3)	CA-44-05 (2)	CA-36-04(12)	CA-50-05 (4)	CA-45-05 (3)	BB-96-04(2)
Tipus	Dendrita	Dendrita	Vena	Vena	Vena	Vora Cpx
SiO ₂	56,01	57,34	57,77	57,62	57,18	65,08
TiO ₂	0,173	0,420	1,831	2,865	1,013	1,575
Al ₂ O ₃	23,67	23,98	17,71	15,64	15,41	15,89
Cr ₂ O ₃	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
MgO	1,830	0,865	2,693	3,298	3,520	1,805
CaO	10,42	8,480	6,468	5,415	6,293	1,445
MnO	0,033	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FeO	0,550	0,980	3,928	3,203	3,660	0,830
Na ₂ O	5,423	6,960	3,243	3,165	3,823	6,080
K ₂ O	0,523	0,025	3,762	3,048	2,117	6,705
Total	98,67	99,05	97,51	93,97	93,00	99,40
Ti+K ₂ O	0,697	0,445	5,593	5,913	3,130	8,280
CaO+Na ₂ O	15,85	15,44	9,711	8,580	10,12	7,525
Na ₂ O+K ₂ O	5,947	6,985	7,005	6,213	5,940	12,79
Na ₂ O/K ₂ O	10,36	278,4	0,862	1,039	1,806	0,907

Taula 4.9. Anàlisis del vidre en dendrites de vores espongiiformes, en venes i en una vora reaccional sobre clinopiroxè. Entre parèntesi el n° d'anàlisis per mostra.

4.9. VIDRE

A la taula 4.9 figuren les anàlisis de vidre de les lherzolites BB-146-04, CA-36-04, CA-45-05 i CA-44-05 i de les harzburgites BB-96-04 i CA-50-05. El vidre de les mostres BB-146-04 i CA-44-05 corresponen a dendrites en clinopiroxè, el de la BB-96-04 correspon a una vora reaccional al voltant de clinopiroxè, on coexisteix amb olivina i neoclinopiroxè, i el de CA-36-04, CA-45-05 i CA-50-05 està en microvenes, sol (CA-45-05, CA-50-05) o amb petits cristalls d'olivina, $\pm$ clinopiroxè, $\pm$ espinel·la (CA-36-04), i en una ocasió amb calcita, que sembla immiscible (CA-36-04; Figs. 3.6d i e). En la figura 4.17 es pot veure la projecció d'aquets diferents tipus de vidre en un diagrama TAS. La majoria es situen al límit traquiandesita-basàltica/traquiandesita, excepte el vidre de la corona sobre clinopiroxè que té composició de traquita.

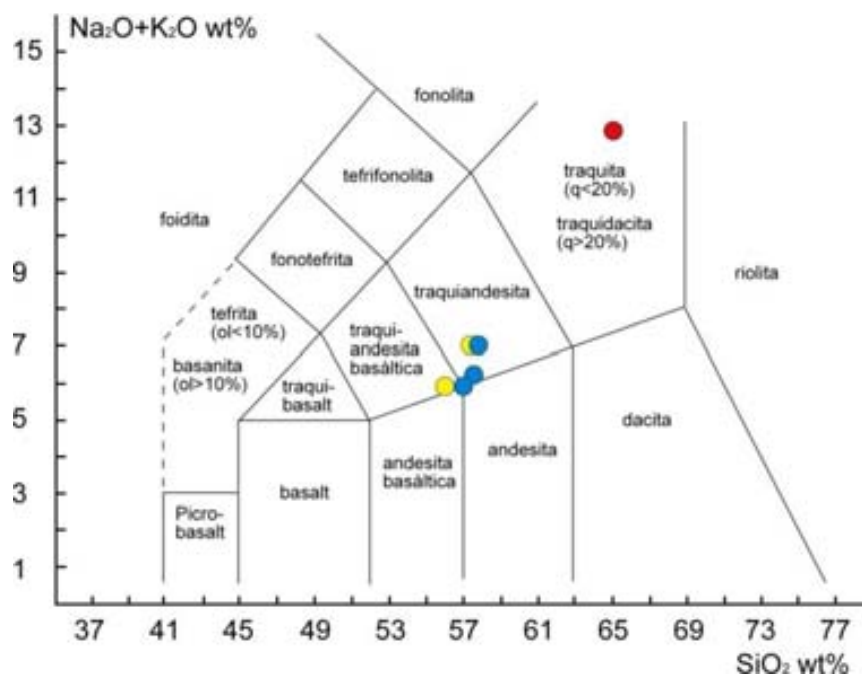


Figura 4.17. Projecció en un diagrama TAS dels diferents tipus de vidres (Le Maitre et al., 2002). En groc els vidres de vores dendrítiques, en blau els de les venes i en vermell el vidre de la corona en la vora de clinopiroxè.

4.10. CORRELACIONS ENTRE MINERALS

Tal i com s'ha vist en els apartats anteriors, els minerals no presenten variacions composicionals importants en una mateixa mostra, excepte en el cas de que el clinopiroxè presenti vores espongiformes (dendrítiques) i en la mostra CA-47-05, on estan zonats i hi ha diferències entre la composició dels porfiroclastes i la dels neocristalls (Taula 4.3). Això, juntament amb les textures de la majoria dels xenòlits, que presenten vores rectes, lleugerament corbats, fins i tot angles a 120° entre els cristalls, indicaria un equilibri tant textural com químic.

Un exemple d'equilibri químic serien els valors similars i la correlació positiva del #Mg entre els silicats (Fig. 4.18a-c) i negativa, en el cas de l'espinel·la (Fig. 4.18d-f). Aquesta correlació es força bona entre el #Mg d'olivina i el d'ortopiroxè (Fig. 4.18c), però en els altres casos hi ha més dispersió. Les mostres que més s'allunyen de la tendència general són sempre la lherzolita porfiroclàstica CA-47-05, la lherzolita CA-45-05 i la harzburgita CA-50-05, aquestes dues últimes pels valors anòmals de #Mg en olivina i ortopiroxè, com ja es va indicar. Pel que fa a la piroxenita, el #Mg de l'olivina és significativament inferior al del clinopiroxè i ortopiroxè (figura 4.18b i c). També es pot observar que als diagrames de covariació respecte l'espinel·la s'observa un buit composicional entre lherzolites i harzburgites, que no es veu en la covariació dels paràmetres de silicats.

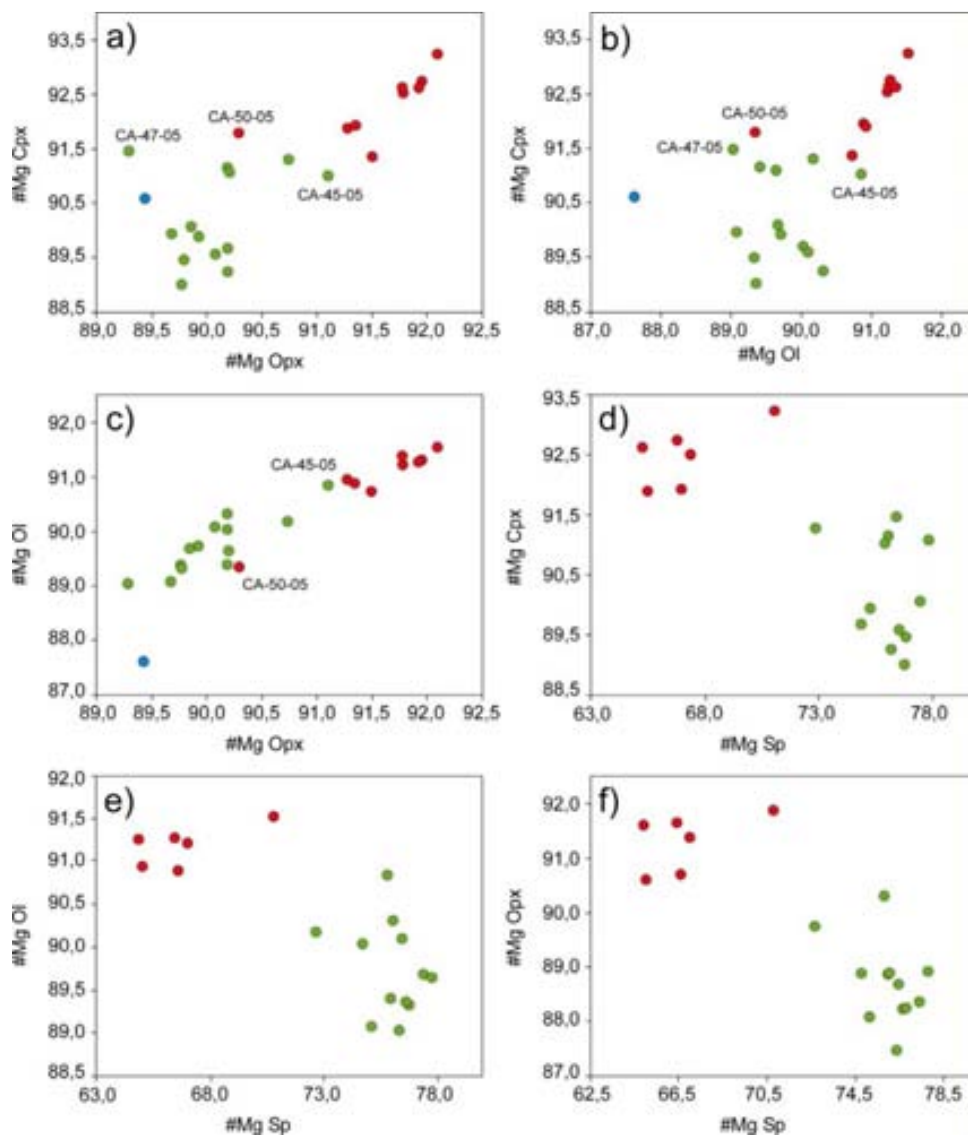


Figura 4.18. Diagrames de covariació del #Mg entre els diferents minerals (en verd lherzolites, en vermell harzburgites i en blau la piroxenita).

Una millor correlació positiva s'observa entre els valors de #Cr de les diferents fases (Fig. 4.19) i també en aquest cas, el buit composicional s'observa quan la correlació es fa respecte l'espinel·la (Fig. 4.19a-b), però no entre els silicats (Fig. 4.21c)

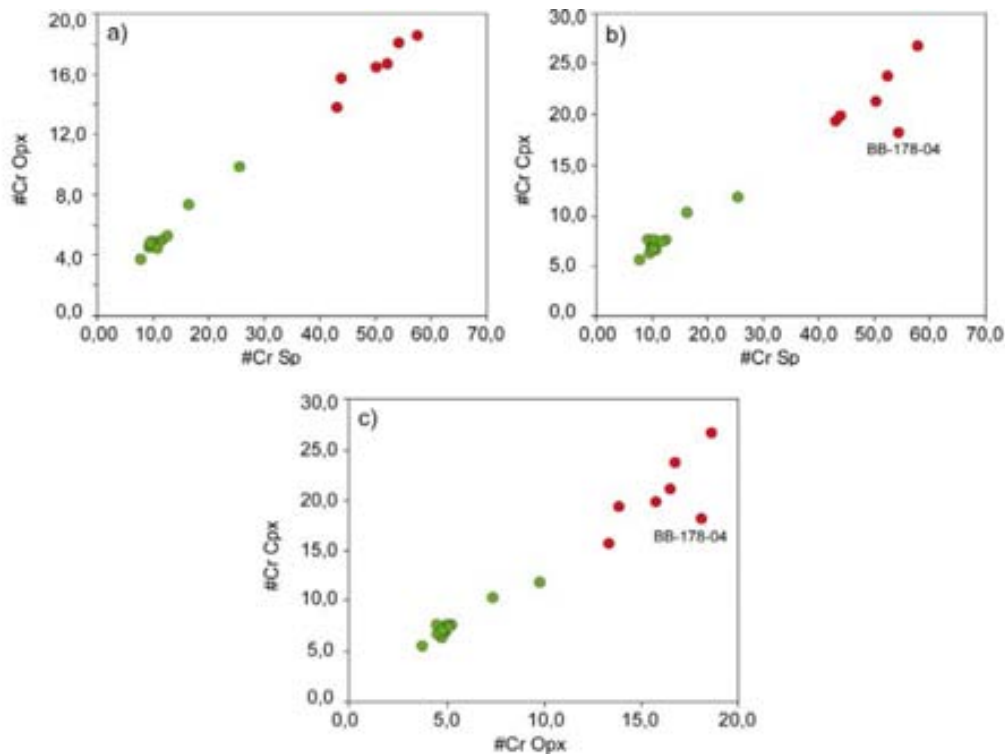


Figura 4.19. Diagrames de variació entre #Cr de diferents minerals.

Així doncs, les correlacions observades entre #Mg i #Cr de les diferents fases, en les peridotites, indicaria que la composició d'aquests minerals estaria influenciada per la composició global de la roca (Brown et al., 1980; Carswell, 1980; Tracy, 1980), que a la vegada estaria condicionada pel grau de fertilitat o fusió parcial del mantell. No obstant i això, el fet que hi hagi dispersió i que algunes mostres (CA-50-05, CA-47-05, CA-45-05) s'allunyin de la tendència general, també posa de relleu la possible influència de processos metasomàtics en l'evolució d'aquests paràmetres.

5

CONDICIONS D'EQUILIBRI (P-T- f_{O_2})

5. CONDICIONS D'EQUILIBRI (P-T- fO_2)

Un dels objectius d'aquest treball és la determinació de les condicions d'equilibri entre els minerals dels xenòlits. Els paràmetres estudiats són la temperatura, la pressió i la fugacitat d'oxigen (fO_2). Les condicions de P i T ja van ser avançades en Oliveras i Galán (2007), i aquest capítol representa una explicació més detallada i una ampliació (fO_2) del resultat d'aquest article. Les condicions de P i T ens poden permetre localitzar les mostres en el gruix de la columna mantèlica, mentre la fugacitat d'oxigen ens donarà informació sobre les condicions redox del mantell a la zona d'estudi. Amb aquest objectiu, s'utilitzen diferents termòmetres i un baròmetre que més endavant es detallen. Ara bé, la condició principal per a aplicar aquests mètodes és que les mostres hagin assolit l'equilibri, però si no és el cas, aquestes ens podran donar informació sobre la història dels processos que haurien experimentat.

En els capítols anteriors s'ha vist que texturalment la majoria dels xenòlits estan en equilibri, mostrant textures protogranulars, amb contactes rectes o lleugerament corbats entre el grans. Les excepcions són les lherzolites porfiroclàstiques o transicionals entre protogranulars i porfiroclàstiques, que presenten vores de gra més irregulars, com els xenòlits CA-36-04, BB-139-04 o CA-47-05. A més, a l'hora de fer els càlculs s'han de tenir en compte disequilibris locals com els que reflecteixen les vores espongiformes en cristalls de clinopiroxè d'algunes lherzolites.

Des del punt de vista de la composició química, també s'ha vist al capítol 4 que en general les composicions minerals són homogènies dins d'una mateixa mostra, la qual cosa també indicaria que s'hauria assolit l'equilibri. Tot i això, hi ha alguna excepció puntual, com la mostra CA-47-05, amb porfiroclastes de clinopiroxè zonats, i diferències composicionals entre els porfiroclasts de clinopiroxè (tipus 1) i els neoblasts de la matriu (tipus 2) (Taula 4.3).

5.1. ESTIMACIÓ DE LA TEMPERATURA

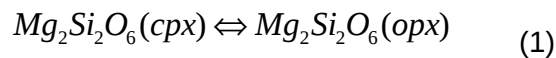
Si les roques estan en equilibri, la temperatura que es determina és la temperatura a la qual els minerals van deixar d'intercanviar o transferir-se elements. El càlcul de les temperatures en aquest estudi es basarà en els termòmetres que s'especifiquen a continuació, per a algun dels quals s'utilitzaran diverses calibracions. Els resultats es poden veure a les taules 5.1 i 5.2, en forma de mitjanes i desviació estàndard ($\pm 1s$) per a cada xenòlit i per a cada tipus de roca.

5.1.1 TERMÒMETRE ORTOPIROXÈ - CLINOPIROXÈ

Aquest termòmetre es basa en el contingut del component enstatita dels dos piroxens coexistents. S'utilitzaran tres calibracions del termòmetre: Wells (1977; T_{W77}), Brey i Köhler (1990; T_{BKN90}) i Taylor (1998; T_{T98}).

I. Calibració de Wells (1977; T_{W77}).

Aquesta és una calibració semi-empírica, ja que es basa tant en la dependència de la T per part de la reacció:



com també de la forta dependència del contingut en Fe de l'ortopiroxè per part de la constant d'equilibri (K) d'aquesta reacció. Per a calibrar la dependència de la T de la reacció (1), l'autor utilitza un model d'activitat ideal en dues posicions, assumint que l'Al substitueix al Mg i al Si en M1 (posició octaèdrica) i T (posició tetraèdrica) respectivament, amb un aparellament complet per a mantenir el balanç de càrregues. Els altres elements es situarien de la següent manera: Mg, Al, Fe, Cr i Ti en M1 i Ca, Fe, Na i Mn en M2 (posició cúbica) (Wood i Banno, 1973). La fórmula del termòmetre, és la següent:

$$T = \frac{7341}{3,355 + 2,44 \cdot X_{Fe}^{opx} - \ln K} \quad (2)$$

On $X_{Fe}^{opx} = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg^{2+})$ i $K = a_{En}^{cpx} / a_{En}^{opx}$. Les activitats del component enstatita en els dos minerals s'han calculat seguint el mètode de Wood i Banno (1973). Per altra banda es pot observar que la fórmula (2) no introdueix cap factor de correcció per a la P, ja que es considera que l'efecte que exerceix en la reacció (1) és negligible. Els resultats de T_{W77} i la seva precisió ($\pm 1s$) es poden veure a la taula 5.1. La temperatura varia de 914°C a 1059°C en lherzolites i de 1027°C a 1138 en harzburgites. La temperatura de la piroxenita és de 1062°C. La precisió d'aquestes dades ($\pm 1s$) és bona, inferior a 15°C, amb només la CA-47-05 amb un valor superior a 50° C.

II. Calibració de Brey i Köhler (1990; T_{BKN90}).

Els autors formulen una nova calibració del termòmetre clinopiroxè-ortopiroxè a partir d'un nou conjunt de dades experimentals en peridotites naturals obtingudes per ells mateixos. La formulació d'aquesta nova calibració és la següent:

$$T_{BKN} = \frac{23664 + (24,9 + 126,3 \cdot X_{Fe}^{cpx})P}{13,38 + (\ln K_D^*)^2 + 11,59 \cdot X_{Fe}^{Opx}} \quad (3)$$

On $K_D^* = (1 - Ca^*)_{cpx} / (1 - Ca^*)_{opx}$; $Ca^* = Ca^{M2} / (1 - Na^{M2})$ i $X_{Fe}^{cpx} = Fe / (Fe + Mg)$. La T és en graus Kelvin i la P en kbar. La K_D inclou només el paràmetre Ca i la correcció per al Na, perquè els autors assumeixen que tot el Ca es troba en la posició M2 i perquè la relació $(Mg^{M1})_{cpx} / (Mg^{M1})_{opx}$ és aproximadament 1. L'Al i el Cr de manera conjunta no semblen influenciar en la reacció (1) i no s'inclouen en l'equació (3), però si el Fe: en presència de Fe, disminueix el contingut en Ca del clinopiroxè, mentre en l'ortopiroxè augmenta. Una altra diferència respecte la calibració de Wells (1977) és que la temperatura es considera funció també de la P. Això implica que per a realitzar els càlculs de temperatura s'ha d'assumir una pressió determinada, que en aquest cas serà de 15 kbar, d'acord amb la pressió mitjana d'estabilitat de les lherzolites amb espinel·la. Com la dependència de T respecte a P és petita, l'error de càlcul serà mínim.

A la taula 5.1 es pot veure com les temperatures obtingudes amb aquesta calibració oscil·len entre els 792°C i els 1079°C en les lherzolites, i entre 1026°C i 1139°C en les harzburgites. La precisió ($\pm 1s$) en general és bona, per sota de 50°C. L'excepció és la lherzolita porfiroclàstica CA-47-05, que ja es va mencionar com a l'única amb una composició heterogènia del clinopiroxè (Taula 4.3). Els resultats de T tant per a porfiroclastes (± 80) com per a neocristalls (± 174) són molt més imprecisos que per a la resta de xenòlits. La piroxenita dona una T de 1078°C.

III. Calibració de Taylor (1998; T_{T98})

Taylor (1998) modifica la calibració T_{BKN90} amb noves dades experimentals per a peridotites fèrtils i per a un rang de P d'entre 1 i 3,5 GPa i de T entre 1050°C i 1260°C. En base a aquestes dades experimentals i a d'altres, l'autor determina que la calibració de Brey i Köhler (1990) pot portar a subestimar les temperatures calculades, sobretot per a pressions superiors als 2 GPa. Les modificacions principals d'aquesta calibració són:

- Formulació d'una nova equació per a l'activitat del component enstatita, similar a la utilitzada per Wells (1977):

$$a_{En} = (1 - Ca - Na) \cdot (1 - Al^{vi} - Cr - Ti) \cdot (1 - Al^{iv} / 2)^2, \quad \text{on}$$

$$Al^{vi} = (Al / 2 - Cr / 2 - Ti + Na / 2) \text{ i } Al^{iv} = (Al / 2 + Cr / 2 + Ti - Na / 2).$$

- S'afegeix un factor de correcció per a l'efecte del component tshermakític per a l'amplada de l'interval de miscibilitat en els piroxens:

$$X_{ts} = (Al + Cr - Na)^{cpx} \quad (4)$$

- Per últim també s'inclou un factor de correcció per a l'efecte dels components Fe i Ti en el clinopiroxè, sobre l'amplitud de l'interval de miscibilitat en els piroxens.

Així doncs, l'equació d'aquesta nova calibració és de la següent forma:

$$T(K) = \frac{24,787 + 678 \cdot P(Gpa)}{15,67 + 14,37 \cdot Ti^{cpx} + 3,69 \cdot Fe^{cpx} - 3,25 \cdot X_{ts} + (\ln K_D)^2} \quad (5)$$

On $K_D = (a_{En}^{cpx}/a_{En}^{opx})$,

A la taula 5.1 es pot veure com les temperatures obtingudes amb aquesta calibració, a 1,5 Gpa, oscil·len entre els 730°C i els 1058°C en les lherzolites i entre 981°C i 1121°C en les harzburgites. Les desviacions estàndard dels càlculs són també petites (<50°C), excepte, com sempre, a la lherzolita CA-47-05.

5.1.2. TERMÒMETRE DE Ca EN ORTOPIROXÈ (Brey i Köhler,1990; TCa-in-opx)

El termòmetre $T_{Ca-in-opx}$ es basa en la solubilitat del Ca en l'ortopiroxè en contacte amb clinopiroxè. El termòmetre té la següent expressió:

$$T_{Ca-in-opx}(K) = \frac{6425 + 26,4 \cdot P}{-\ln Ca^{opx} + 1,843} \quad (6)$$

Brey i Köhler (1990) adverteixen que l'ús d'aquest termòmetre s'ha d'efectuar amb cura ja que la temperatura obtinguda amb l'equació (6) és fortament depenent del contingut en Na de l'ortopiroxè.

Les temperatures obtingudes amb aquesta calibració, a 15 kbar, són coherents amb els resultats del termòmetre clinopiroxè-ortopiroxè: oscil·len entre els 855°C i els 1116°C en les lherzolites i entre 1065°C i 1170°C a les harzburgites (Taula 5.1). La precisió és molt bona, fins i tot a la CA-47-05, inferior a 20°C, excepte a la mostra CA-36-04, que és de 94°C.

5.1.3. TERMÒMETRE DE PARTICIÓ DE Na ENTRE CLINOPIROXÈ I ORTOPIROXÈ (Brey i Köhler, 1990; T_{Na})

Segons Brey i Köhler (1990) el contingut de Na en l'ortopiroxè, igual que el de Ca, depèn fortament de la T. El Ca en l'ortopiroxè està tamponat pel Ca del clinopiroxè, mentre que en el cas del Na això no succeeix, ja que el contingut en Na del clinopiroxè és molt inferior al de Ca. És per això que el termòmetre T_{Na} es basa en la distribució del Na entre els dos piroxens. L'expressió del termòmetre és:

$$T_{Na} = \frac{35000 + 61,5 \cdot P}{(\ln D_{Na})^2 + 19,8} \quad (7)$$

On $D_{Na} = Na^{opx} / Na^{cpx}$, T en graus Kelvin i P en kbar. Els resultats obtinguts amb aquest termòmetre, a P = 15 kbar, van de 920°C a 1031°C en lherzolites i entre 986°C i 1294°C en harzburgites (Taula 5.1). La precisió és en general més elevada que en la resta de calibracions, entre 26°C i 121°C.

5.1.4. TERMÒMETRE ORTOPIROXÈ - ESPINEL·LA (Witt-Eickschen i Seck, 1991; $T_{WS91(1)}$ i $T_{WS91(2)}$)

Aquest termòmetre es basa en la dependència de la solubilitat del Ca i de l'Al en l'ortopiroxè coexistent amb espinel·la, de la T. Té dues versions. La solubilitat del Ca en l'ortopiroxè de les peridotites és funció principalment de la T, ja que ni la pressió, ni tampoc el contingut en Al i en Fe hi influeixen (Witt-Eickschen i Seck, 1991). Però la solubilitat de l'Al és més complexa, ja que està controlada per la reacció $opx + spl = ol + mats$, on ni la K_D ni l'Al en la posició M1 de l'ortopiroxè són exclusivament funció lineal de la T (Sachtleben i Seck, 1981), sinó que l'Al en M1 també depèn del paràmetre Y_{Cr} (Witt-Eickschen i Seck 1991), on $Y_{Cr} = Cr / (Cr + Al + Fe^{3+})$. Així doncs, prenent com a base el termòmetre empíric ortopiroxè - espinel·la de Sachtleben i Seck (1981), Witt-Eickschen i Seck (1991) integren, d'una banda, la dependència de la solubilitat del Ca de la T (a partir del termòmetre $T_{Ca-in-opx}$) i d'altra banda, el control que exerceix el paràmetre Y_{Cr} sobre l'Al (K_D), en una nova formulació empírica del termòmetre ortopiroxè - espinel·la ($T_{WS91(1)}$):

$$T(^{\circ}C) = 2248,25 + 991,58 \cdot \ln K_D + 153,32 \cdot (\ln K_D)^2 + 539,05 \cdot y_{Cr}^{Sp} - 2005,74 \cdot (y_{Cr}^{Sp})^2 \quad (8)$$

on,

$$K_D = \frac{(X_{Mg}^{Ol})^2 \cdot (X_{Al}^{M1})^{opx} \cdot \gamma_{mats}}{(X_{Al}^{Sp})^2 \cdot (X_{Mg}^{Sp}) \cdot \gamma_{sp} \cdot (X_{Mg}^{M1})^{opx} \cdot \gamma_{en}}$$

En aquest cas, $\gamma_{mats}, \gamma_{sp}, \gamma_{en}$ són els coeficients d'activitat de la molècula de tschermak magnesiàna, del component d'espinel·la ss i de l'enstatita respectivament. Aquests coeficients d'activitat s'han calculat a partir de les equacions 11a, 11b i 13a de Chatterje i Terhart (1985). Les temperatures obtingudes amb aquest termòmetre es poden veure a la taula 5.2, que il·lustra que són molt baixes en relació als termòmetres precedents: oscil·len entre 695°C i 835°C en les lherzolites i entre 463°C i 660°C a les harzburgites, amb una precisió molt bona, inferior a 11°C en tots els casos.

Witt-Eickschen i Seck (1991) proposen també una modificació d'aquest termòmetre, basada només en X_{Al} i X_{Cr} en la posició M1 de l'ortopiroxè, que denominen termòmetre Al-Cr en ortopiroxè ($T_{WS91(2)}$), per tal d'evitar l'ús de la composició de l'espinel·la, la qual és més sensible a canvis secundaris que podrien induir a errors. L'equació $T_{WS91(2)}$ és de la forma:

$$T(^{\circ}C) = 636,54 + 2088,21 \cdot X_{Al}^{M1} + 14527,32 \cdot X_{Cr}^{M1} \quad (9)$$

Aquest termòmetre dóna, per als xenòlits estudiats, unes temperatures més coherents amb els termòmetres anteriors que el $T_{WS91(1)}$, amb uns valors que oscil·len entre 831°C i 1055°C en lherzolites i entre 993°C i 1060°C en harzburgites i una precisió molt bona, inferior a 17°C en tots els casos (Taula 5.2).

5.1.5. TERMÒMETRE OLIVINA-ESPINEL·LA.

Aquest termòmetre es basa en la reacció d'intercanvi Fe-Mg entre olivina i espinel·la coexistents. Hi ha dues calibracions:

IV. Calibració de Fabriés (1979;TFA79).

Es tracta d'una calibració empírica de la següent forma:

$$TFA79(K) = \frac{4250 \cdot Y_{Cr}^{Sp} + 1343}{\ln K_D^0 + 1,825 \cdot Y_{Cr}^{Sp} + 0,571} \quad (10)$$

$$\text{On, } K_D^0 = \frac{X_{Mg}^{Ol} \cdot X_{Fe}^{Sp}}{X_{Fe}^{Ol} \cdot X_{Mg}^{Sp}} \text{ i } Y_{Cr}^{Sp} = \frac{Cr}{Cr + Al + Fe^{3+}} : Cr, Al \text{ i } Fe^{3+} \text{ en cations per fórmula unitat}$$

de la posició octaèdrica de la espinel·la. La temperatura depèn de la K_D entre olivina i espinel·la i del contingut en Cr de l'espinel·la (Y_{Cr}^{Sp}). Els resultats obtinguts varien entre 781°C i 1264°C en lherzolites i entre 924°C i 1049°C en les harzburgites, amb una precisió variable, inferior a 50°C excepte en 4 mostres: BB-81-04, CA-44-05, CA-36-04 i BB-178-04 (Taula 5.2).

V. Calibració de Ballhaus et al. (1991; T_{B91}).

Ballhaus et al. (1991) realitzen una sèrie d'experiments amb lherzolites amb espinel·la sintètiques, a unes condicions de P-T i fugacitat d'oxigen representatives del mantell superior terrestre, a partir de les quals donen una nova calibració del termòmetre d'intercanvi Mg-Fe entre olivina i espinel·la, prenent com base la formulació d'O'Neill i Wall (1987):

$$TB91(K) = \frac{(6530 + 280 \cdot P + (7000 + 108 \cdot P)(1 - 2 \cdot X_{Fe}^{olv}) - 1960 \cdot (X_{Mg}^{sp} - X_{Fe^{2+}}^{sp}) + 16150 \cdot X_{Cr}^{sp} + 25150 \cdot (X_{Fe^{3+}}^{sp} + X_{Ti}^{sp}))}{R \cdot \ln \cdot K_D^{Mg-Fe_{ol-sp}} + 4,705} \quad (11)$$

on, X_{Ti}^{sp} és el nombre de cations de Ti en la fórmula estructural de l'espinel·la en base a 4 oxígens, X_{Fe}^{olv} i $X_{Fe^{2+}}^{sp}$ són les relacions $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ de l'olivina i l'espinel·la respectivament, X_{Mg}^{sp} és la relació $Mg/(Fe^{2+}+Mg)$, $X_{Cr}^{sp} = Cr/(Cr+Al)$ en espinel·la,

$$X_{Fe^{3+}}^{sp} = Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al) \text{ també a l'espinel·la i per últim, } K_D^{Mg-Fe_{ol-sp}} = \frac{(X_{Mg}^{Ol} \cdot X_{Fe^{2+}}^{Sp})}{(X_{Fe}^{Ol} \cdot X_{Mg}^{Sp})}.$$

P en GPa. Les temperatures calculades (a 15 kbar) amb aquesta calibració oscil·len entre els 750°C i els 1181°C a les lherzolites i entre els 912°C i 1069°C a les harzburgites (Taula 5.2). La precisió és relativament alta, amb la majoria de mostres per sota els 50°C de 1s, excepte les mostres BB-81-04, CA-44-05, CA-36-04 i BB-178-04.

Termòmetres	TBKN90	±1s	TT98	±1s	TW77	±1s	TNa	±1s	TCa-in-opx	±1s
PIROXENITA										
BB-83-04	1078	22	1068	27	1062	7	-	-	1116	4
LHERZOLITES										
BB-16-04	989	21	915	23	960	11	968	50	975	10
BB-81-04	1025	21	945	21	989	9	1031	37	990	10
BB-26-04(eq)	933	4	896	4	952	13	975	23	958	3
BB-64-04	1023	9	955	8	988	3	1025	32	981	1
BB-146-04	1010	5	950	7	978	4	974	32	975	0
BB-179-04	1080	6	1058	6	1059	10	1077	28	1072	3
BB-154-04	972	21	917	22	964	9	1007	52	963	17
BB-133-04(Pf)	952	24	884	24	927	15	974	68	946	12
BB-139-04(Pf)	804	53	772	51	934	12	921	116	931	10
CA-44-05	937	29	859	49	972	18	955	90	976	3
CA-47-05(Pf-p)	915	80	892	77	1051	245	921	78	856	4
CA-47-05(Pf-n)	853	174	845	162	937		864		854	1
CA-36-04(Pf-trans)	792	32	730	23	914	11	992	107	963	94
CA-45-05	922	41	847	41	959	6	996	64	981	5
Mitja termòmetres	950	83	894	83	973	43	986	43	967	47
HARZBURGITES										
BB-02-04	1075	8	1030	8	1047	6	1085	26	1088	14
BB-74-04	1091	33	1074	28	1081	15	1165	95	1128	12
BB-93-04	1062	13	1028	12	1042	12	1051	88	1073	9
BB-180-04	1045	10	1018	10	1027	9	987	88	1066	4
BB-96-04	1095	9	1051	8	1071	5	1077	53	1082	6
BB-178-04	1027	17	981	17	1052	6	1102	76	1081	11
CA-22-04	1037	21	1023	20	1077	6	1146	121	1096	9
CA-50-05	1066	4	1064	6	1081	6	1171	97	1099	1
CA-49-05	1139	5	1121	6	1138	5	1294	49	1170	17
Mitja termòmetres	1071	35	1043	40	1068	32	1120	88	1098	32
Vores dendrítiques BB-146-04	1010	66	1000	67	1023	36	1354	17	975	0
Vores dendrítiques BB-133-04	994		989		978		1298		948	
Vores dendrítiques CA-45-05	1043	4	1025	7	1051	6	1329	21	984	0
Vores dendrítiques CA-44-05	1003	37	988	32	1029	22	1299	31	977	3

Taula 5.1. Temperatures calculades amb els diferents termòmetres clinopiroxè-ortopiroxè amb les corresponents desviacions estàndards.

Termòmetres	TFA79	±1s	TWS91(1)	±1s	TWS91(2)	±1s	TB91	±1s
LHERZOLITES								
BB-16-04	1028	35	794	5	947	4	984	33
BB-81-04	1264	93	806	4	964	13	1181	81
BB-64-04	1029	52	835	5	968	2	981	45
BB-146-04	1022	35	806	1	944	1	972	31
BB-179-04	1038	40	812	5	1055	14	1031	44
BB-154-04	981	41	792	5	933	4	929	36
BB-133-04(Pf)	857	42	767	6	906	6	821	39
BB-139-04(Pf)	1001	54	740	8	891	17	950	49
CA-44-05	936	83	808	8	942	3	893	73
CA-47-05(Pf-p)	875	43	696	5	829	9	844	30
CA-47-05(Pf-n)					828	9	852	27
CA-36-04(Pf-trans)	1050	95	766	1	933	0	1034	85
CA-45-05	857	21	814	6	998	8	830	21
Mitja termòmetres	995	111	786	38	942	56	954	102
HARZBURGITES								
BB-02-04	1030	22	584	4	1041	17	1070	27
BB-93-04	952	24	517	9	1001	11	958	29
BB-180-04	924	8	661	7	1010	6	913	10
BB-96-04	1025	24	463	10	993	7	1054	31
BB-178-04	1021	80	478	11	1045	11	1058	106
CA-22-04	1050	14	639	5	1060	8	1063	17
Mitja termòmetres	1000	50	557	84	1025	27	1019	67

Taula 5.2. Temperatures calculades amb els termòmetres espinel·la - olivina - ortopiroxè.

5.1.6. COMPARACIÓ ENTRE ELS RESULTATS DELS DIFERENTS TERMÒMETRES.

Per a comparar les temperatures obtingudes amb els diferents termòmetres s'utilitzarà com a referència la calibració del termòmetre ortopiroxè - clinopiroxè de Brey i Köhler (1990), ja que és un dels més utilitzats per a aquests tipus de roca, i en aquest estudi mostra una desviació estàndard petita per a la majoria de xenòlits. A la figura 5.1 es poden veure els diagrames de comparació dels resultats T_{BKN90} amb els dels altres termòmetres i amb els de les altres calibracions per el mateix termòmetre clinopiroxè-ortopiroxè.

Per al termòmetre clinopiroxè-ortopiroxè, la calibració de Wells (1977; T_{W77}) i la de Brey i Köhler (1990; T_{BKN90}) mostren una bona correlació positiva (Fig. 5.1.a), tot i que, hi ha tres mostres (BB-139-04, CA36-04 i CA-47-05) per a les quals T_{W77} sobreestima en 100° C els resultats de T_{BKN90} . A la figura 5.1b, els resultats de T_{T98} mostren una

correlació positiva molt bona amb els de T_{BKN90} i la majoria es troben dins el rang $T_{\text{BKN90}} \pm 50^\circ\text{C}$, excepte en el cas de les lherzolites, per a les quals T_{BKN90} sobreestima lleugerament els valors de T_{T98} . Les temperatures obtingudes amb el $T_{\text{Ca-in-opx}}$ també mostren correlació acceptable amb les de T_{BKN90} (Fig. 5.1c) amb la majoria de resultats en el rang $T_{\text{BKN90}} \pm 50^\circ\text{C}$, excepte per a les tres lherzolites porfiroclàstiques o transicionals entre protogranulars i porfiroclàstiques (BB-139-04, CA-36-04 i CA-47-05). Per als resultats de T_{Na} , la correlació no és tant bona, amb dues de les lherzolites porfiroclàstiques i varies de les harzburgites fora del rang $T_{\text{BKN90}} \pm 50^\circ\text{C}$ (Fig. 5.1d). Pel que fa al TWS91(2), els resultats són similars als obtinguts amb T_{BKN90} , tot i que la correlació és més dispersa (Fig. 5.1e), especialment a causa de les tres lherzolites porfiroclàstiques ja mencionades (CA-36-04, BB-139-04 i sobretot la CA-47-05). No existeix cap correlació entre els resultats de TWS91(1) i de T_{BKN90} (Fig. 5.1f), com ja es podia preveure amb les temperatures anormalment baixes que dona el primer termòmetre de Witt-Eickschen i Seck (1991) (Taula 5.2). Tot i això, a la figura 5.2a, es pot veure que hi ha una bona correlació entre els resultats de $T_{\text{WS91(1)}}$ i de $T_{\text{WS91(2)}}$ per a les lherzolites, encara que els primers subestimen en 100-150° C els segons, però no hi ha cap tipus de correlació entre els resultats de les harzburgites. El mateix fet es pot observar en comparar les temperatures de $T_{\text{WS91(1)}}$ amb les del $T_{\text{Ca-in-opx}}$ (Fig. 5.2b. Això es podria explicar perquè l'espinel·la de les harzburgites estigués més afectada per processos secundaris (eg. metasomatisme), com ja van suggerir Witt-Eickschen i Seck, (1991).

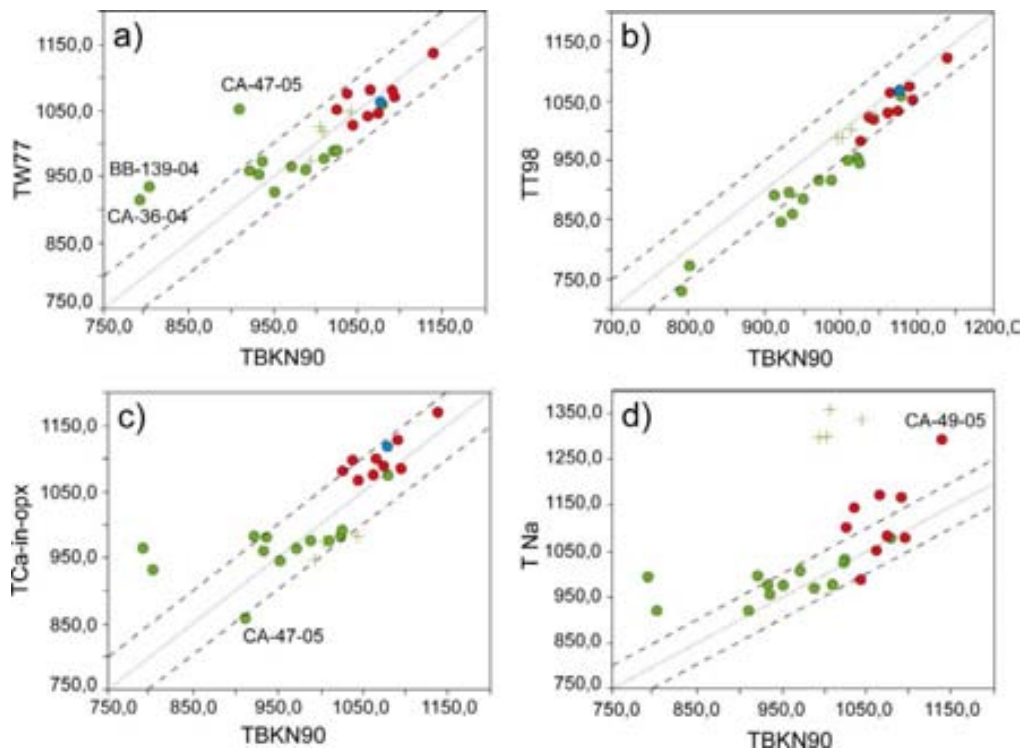


Figura 5.1. Comparació entre les temperatures de termòmetres amb les de T_{BKN90} . Les línies paral·leles discontinues corresponen a una diferència de $\pm 50^\circ\text{C}$ al voltant de la línia de punts que marca la relació 1:1 entre els dos termòmetres corresponents. Les creus corresponen a les temperatures en desequilibri de les vores dendrítiques.

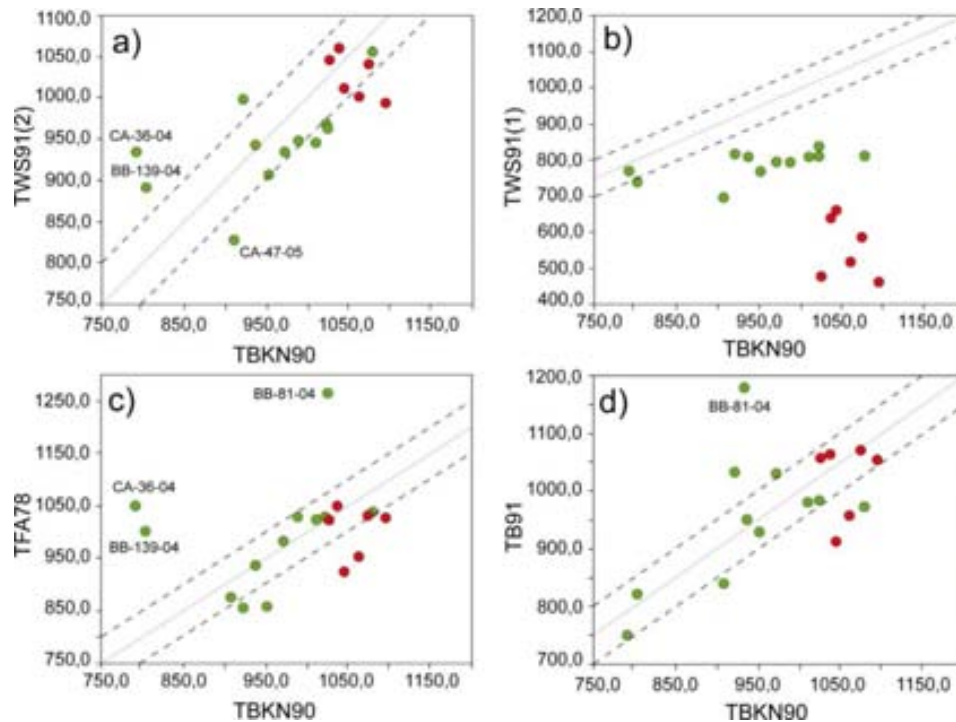


Figura 5.1 Continuació.

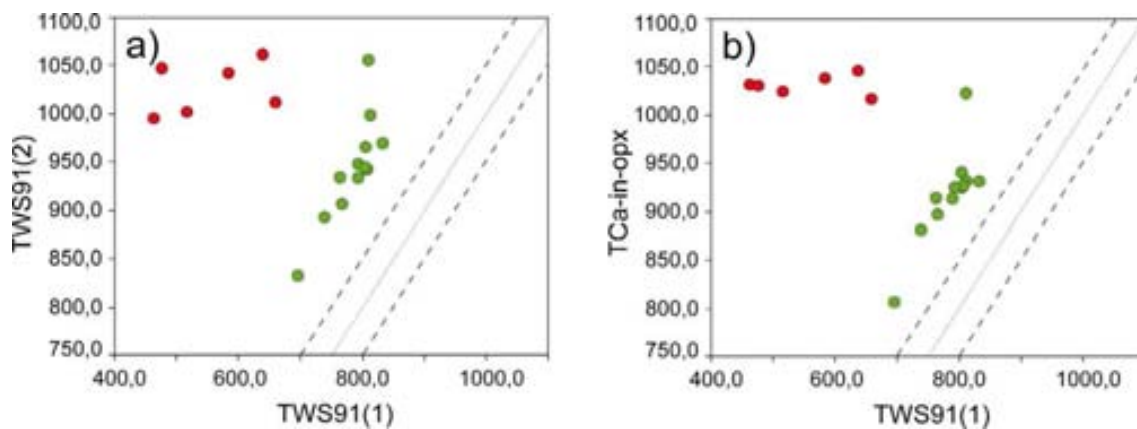


Figura 5.2. Comparació entre els termòmetres $T_{WS91(1)}$, $T_{WS91(2)}$ i $T_{Ca-in-opx}$. Les línies paral·leles discontinues corresponen a una diferència de $\pm 50^{\circ}\text{C}$ al voltant de la línia de punts que marca la relació 1:1 entre els dos termòmetres corresponents.

Per a comprovar si l'ortopiroxè i l'espinel·la estan en equilibri, s'han projectat en la figura 5.3 les tie-lines corresponents als parells ortopiroxè - espinel·la de les diferents mostres.

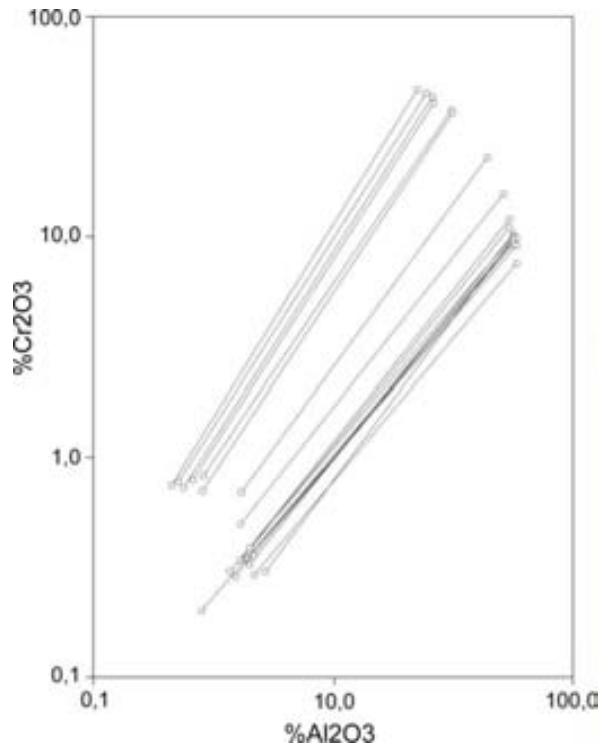


Figura 5.3. Projecció del % Al₂O₃ i % Cr₂O₃ de l'ortopiroxè i l'espinel·la coexistents (Sachtleben i Seck, 1981).

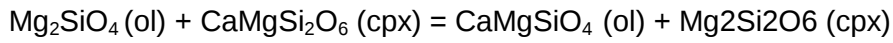
En aquest diagrama, el fet que les tie-lines segueixin trajectòries aproximadament paral·leles indicaria que la relació Cr/(Cr+Al) de l'ortopiroxè és funció de la mateixa relació en l'espinel·la a T constant (Sachtleben i Seck, 1981) i que per tant, l'ortopiroxè i l'espinel·la estarien en equilibri. És a dir, la composició de l'espinel·la no sembla modificada per processos secundaris i s'hauria de buscar una explicació alternativa per als mals resultats de la primera calibració ($T_{WS91(1)}$) del termòmetre ortopiroxè - espinel·la. Aquesta explicació alternativa podria ser que la calibració $T_{WS91(1)}$, en especial del factor de correcció del paràmetre Y_{Cr}^{Sp} sobre la T sigui incorrecta. Per aquesta raó, aquesta formulació del termòmetre és rarament utilitzada en la literatura per a estimar les condicions d'equilibri de les peridotites amb espinel·la. Finalment, les dues calibracions del termòmetre olivina - espinel·la (T_{FA78} i T_{B91}) donen temperatures comparables a T_{BKN90} , però la correlació entre els resultats és força dispersa (Figs. 5.1g i h). Els xenòlits que mostren major dispersió són les lherzolites porfiroclàstiques ja mencionades (només per a T_{FA79}) i la lherzolita BB-81-04. Destacar que T_{B91} dona temperatures de l'ordre de 50°C més baixes que el T_{FA79} . El fet que les dues calibracions del termòmetre olivina - espinel·la mostrin més dispersió i temperatures més baixes en alguns casos que T_{BKN90} podria indicar que l'intercanvi Fe-Mg entre aquests dos minerals tindria una temperatura de tancament més baixa (Fabriés, 1979).

Així doncs, a partir de les dades en les taules 5.1 i 5.2 i de les figures 5.1 a 5.3, es dedueix:

- i. Les temperatures obtingudes, en general són consistents per a la major part de termòmetres i calibracions, exceptuant el cas del termòmetre $T_{WS91(1)}$, i varien entre $950 \pm 83^\circ\text{C}$ per a les lherzolites i $1071 \pm 35^\circ\text{C}$ per a les harzburgites (dades T_{BKN90}). És a dir, les temperatures de les dues peridotites es solapen, però les harzburgites registren temperatures més elevades que les lherzolites. La temperatura de la piroxenita és de $1078 \pm 22^\circ\text{C}$.
- ii. Els valors petits de la desviació estàndard per a la temperatura de cada xenòlit indiquen que la majoria d'ells estan equilibrats per a les diferents reaccions termomètriques, exceptuant el cas de T_{Na} , especialment en les harzburgites (Taula 5.1).
- iii. Les temperatures coherents i comparables per a la majoria dels xenòlits, amb bona correlació respecte les de T_{BKN90} (Fig. 5.1), indicaria que la majoria de termòmetres van registrar el mateix esdeveniment tèrmic.
- iv. Les lherzolites porfiroclàstiques o transicionals (BB-133-04, BB-139-04, CA-47-05) i equigranulars (BB-26-04) donen temperatures més baixes que la resta. Així doncs, les mostres més deformades podrien haver-se equilibrat a una temperatura més baixa. BB-139-04 i CA-47-05, juntament amb la lherzolita transicional CA-36-04, són a més les responsables de la major part de la dispersió als diagrames de la figura 5.1.
- v. Tot i que la majoria de xenòlits semblen equilibrats hi ha alguns casos particulars. D'una banda, el cas de la lherzolita CA-47-05: les temperatures dels diferents termòmetres són molt imprecises (amb valors $\pm 1s$ superiors en alguns casos a 200°C). És a dir, aquesta mostra estaria desequilibrada, i el desequilibri podria ser degut a un procés de deformació ràpid i proper en el temps a l'emplaçament del xenòlit, i/o a la presència freqüent de venes i bosses de basalt (capítol de petrografia i Figs. 3.6b i c). La lherzolita CA-36-04 també mostra una desviació estàndard elevada per als resultats de diversos termòmetres (Taula 5.1 i 5.2). D'altra banda, la lherzolita BB-81-04 també sembla desequilibrada per al termòmetre olivina-espinel·la; dona temperatures molt altes i amb forta dispersió amb les dues calibracions (T_{FA79} i T_{B91} , Taula 5.2). Per últim-les vores dendrítiques en clinopiroxè d'algunes lherzolites podrien representar un altre cas de desequilibri per al termòmetre T_{Na} (Taula 5.1; Fig. 5.1 d), però no sembla que passi el mateix amb la resta de termòmetres clinopiroxè-ortopiroxè, ja que les temperatures són equivalents o lleugerament superiors a les del centre dels cristalls.

5.2. ESTIMACIÓ DE LA PRESSIÓ

El càlcul de la pressió en peridotites dins del camp d'estabilitat de l'espinel·la és difícil degut a la falta de reaccions baromètriques adequades (O'Reilly et al., 1997). En els xenòlits estudiats, només en el cas que hi hagi coexistència d'olivina – clinopiroxè – ortopiroxè - espinel·la - plagiòclasis, corresponent a l'associació univariant que limita el domini d'estabilitat de les lherzolites amb espinel·la respecte del de les lherzolites amb plagiòclasis, ens permetria afirmar que les mostres haurien passat per aquestes condicions. Per a la resta de mostres, l'únic mètode per a fixar la pressió és el baròmetre de Köhler i Brey (1990), basat en la reacció d'intercanvi de Ca entre olivina i clinopiroxè:



Els autors van calibrar aquesta reacció com a termobaròmetre a partir de dades experimentals en peridotites. Es va observar la no-linealitat de la solubilitat del Ca en l'olivina, ja que existeix un canvi en el comportament del Ca entre els 1000 i els 1100°C, que s'explicaria per canvis ordre - desordre de baixes a altes temperatures. L'altra explicació seria un canvi en el volum molar de la forsterita pura entre els 900 i els 1000°C. La formulació del termobaròmetre corregeix l'efecte d'aquesta no-linealitat ajustant dues equacions a les dades experimentals,

$$-T \cdot \ln D_{\text{Ca}} = 54.05 \cdot P - 3.184 \cdot T + 11420 \quad \text{per a } T \geq 1000^\circ\text{C} \quad (12)$$

$$-T \cdot \ln D_{\text{Ca}} = 48.80 \cdot P + 0.620 \cdot T + 6329.1 \quad \text{per a } T \leq 1000^\circ\text{C} \quad (13),$$

on $D_{\text{Ca}} = \text{Ca}_{\text{ol}} / \text{Ca}_{\text{cpx}}$ i Ca_{ol} i Ca_{cpx} són les proporcions atòmiques del Ca en les fórmules estructurals de l'olivina i el clinopiroxè, basades en 4 i 6 oxígens respectivament. Les equacions baromètriques corresponents són:

$$P[\text{Kb}] = (-T \cdot \ln D_{\text{Ca}} - 11982 + 3.61 \cdot T) / 56.2 \quad \text{per a } T \geq (1275.25 + 2.827 \cdot P)[\text{K}] \quad (14)$$

$$P[\text{Kb}] = (-T \cdot \ln D_{\text{Ca}} - 5792 - 1.25 \cdot T) / 42.5 \quad \text{per a } T \leq (1275.25 + 2.827 \cdot P)[\text{K}] \quad (15)$$

Aquestes dues equacions reproduïen les dades experimentals amb una desviació estàndard de ± 1.65 kbar, per a pressions entre 2 i 60 kbar, i són aplicables en un rang de $\text{Fo}_{90 \pm 3}$ que compleixen totes les mostres d'aquest treball. Per a calcular P a partir de (14) i (15) Köhler i Brey (1990) proposen estimar T amb un termòmetre que sigui poc dependent de la P, com el T_{BKN90} , el qual, a més, està calibrat a partir de les mateixes dades experimentals. Així, en el present estudi, es va utilitzar un procediment iteratiu amb una fulla de càlcul per a calcular simultàniament la P i la T amb T_{BKN90} .

Tot i això, el baròmetre presenta dues limitacions importants (O'Reilly et al., 1997). Per un costat la forta dependència que té la reacció d'intercanvi de Ca entre olivina i clinopiroxè respecte la T. Per exemple, una variació de $\pm 50^\circ\text{C}$ es correspon amb una incertesa d'entre 8 i 9 kbar en la P calculada, més que tot el camp d'estabilitat de les peridotites amb espinel·la. Per altre banda, el baix contingut en Ca de l'olivina, fa que les equacions (14) i (15) siguin molt sensibles als errors analítics: per exemple, en una mostra amb un contingut de Ca en olivina de 600ppm i una T de 1300 K, una variació del 10% en el contingut de Ca es tradueix en una variació de ± 4 Kbar en la P calculada.

Un factor important que pot induir a errors analítics en la determinació del Ca en l'olivina per EPMA és l'efecte de la fluorescència secundària quan aquest mineral està en contacte amb clinopiroxè Köhler i Brey (1990). Com els cristalls d'olivina no es van separar per a l'anàlisi (Köhler i Brey, 1990), en aquest treball s'han utilitzat només les dades analítiques dels centres dels cristalls d'olivina.

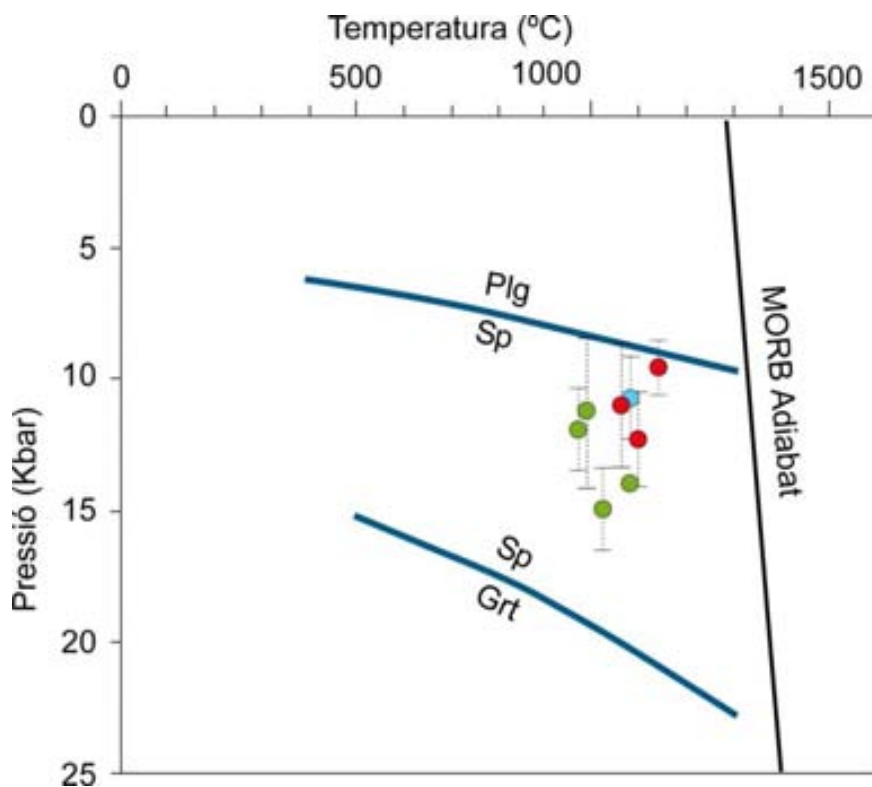


Figura 5.4. Projectió de les temperatures i pressions coherents calculades amb el termòmetre T_{BKN90} i el baròmetre olivina - clinopiroxè de Köhler & Brey (1990). En vermell harzburgites, en verd lherzolites i en blau la piroxenita. Límits dels camps d'estabilitat de l'espinel·la granat i plagiòclasi de O'Neill (1981).

Els resultats obtinguts es poden veure a la taula 5.3 en forma de mitja i desviació estàndard per a cada una de les mostres. Com era d'esperar, el primer que destaca és que la dispersió de les dades és important. De totes les mostres, només 6 tenen $\pm 1s$ inferior a 2: una piroxenita (BB-83-05), tres lherzolites (BB-179-04, BB-64-04 i BB-154-04) i dues harzburgites (BB-96-04 i CA-49-05) i dues més que tinguin $\pm 1s$ inferior a 3:

la lherzolita BB-16-04 i la harzburgita BB-93-04. A més de l'elevada dispersió, alguns dels altres xenòlits donen valors incoherents, fins i tot negatius. Tot això limita clarament la determinació de la P d'equilibri, però per altra banda podria indicar un desequilibri en l'intercanvi de Ca entre clinopiroxè i olivina. Per tant, els valors anòmals de P i les elevades desviacions estàndards poden ser degudes als inconvenients ja descrits propis del baròmetre (O'Reilly et al., 1997), i/o a que l'equilibri hagi estat perturbat per processos metasomàtics posteriors (Galán et al., 2008).

Així doncs, només les 8 mostres amb valors de desviació estàndards inferiors a 3 (inclosa la piroxenita), i que tenen uns valors de pressió coherents, entre 9,6 i 15 kbar, dins el camp d'estabilitat de les lherzolites amb espinel·la, s'han projectat en el diagrama P-T de la figura 5.4.

Baròmetre P-fO ₂	PKB90	±1s	Log fO ₂	±1s
PIROXENITA				
BB-83-04	10,8	±1.6		
LHERZOLITAS				
BB-16-04	11,3	±2.9	-0,5	0,1
BB-81-04	16,2	±12	-0,3	0,2
BB-26-04 (Eq)	14,4	±11		
BB-64-04	15,0	±1.6	0,1	0,1
BB-146-04	18,4	±10	-0,2	0,1
BB-179-04	14,0	±0.0	-0,4	0,0
BB-154-04	12,0	±1.6	0,1	0,1
BB-133-04 (Pf)	28,4	±4.7	-1,2	0,3
BB-139-04(Pf)	0,1	±11	-0,3	0,1
CA-44-05	0,6	±11	-0,7	0,3
CA-47-05(Pf-p)	10,4	±24	-2,9	0,1
CA-47-05(Pf-n)	13,8	±23		
CA-36-04(Pf-trans)	-7,9	±9.4	-0,9	0,2
CA-45-05	4,1	±14	-0,9	0,2
HARZBURGITAS				
BB-02-04	14,0	±11	0,3	0,1
BB-74-04	13,7	±7.0		
BB-93-04	11,0	±2.4	-0,6	0,2
BB-180-04	9,7	±6.0	-0,4	0,1
BB-96-04	12,4	±1.8	0,0	0,1
BB-178-04	0,3	±4.7	-0,5	0,2
CA-22-04	3,2	±5.4	-0,1	0,1
CA-50-05	3,9	±3.7		
CA-49-05	9,6	±0.9		

Taula 5.3. Pressions (kbar) i fugacitats d'oxigen calculades per a lherzolites i harzburgites.

Per altra banda, la presència de plagiòclasis coexistent amb espinel·la en dues lherzolites (CA-44-05 i BB-154-04) indicaria que aquestes haurien d'haver passat per una pressió equivalent al límit d'estabilitat entre les lherzolites amb espinel·la i les lherzolites amb plagiòclasis, és a dir, d'uns 8 Kb (Gasparik, 1987). Això no es reflecteix en el valor de P calculada, ja que a la taula 5.3, la lherzolita CA-44-05 té un valor

absurd de P (0,6 kbar) i una desviació estàndard elevada ($1s = \pm 11$), mentre que la lherzolita BB-154-04 té un valor de P de 12 Kb i un $1s$ de $\pm 1,6$, la qual cosa correspon amb el camp d'estabilitat de l'espinel·la. En el cas de la BB-154-04, això podria indicar que la formació de la plagiòclasis hauria tingut lloc en un temps suficientment curt i proper a l'emplaçament dels xenòlits per a impedir que l'intercanvi de Ca entre clinopiroxè i olivina es reequilibrés a les noves condicions de P més baixes, mostrant per tant encara les condicions de P anteriors a la formació de plagiòclasis.

5.3. FUGACITAT D'OXÍGEN (fO_2)

La fugacitat de l'oxigen (fO_2) és una altra variable intensiva important per a conèixer les condicions de formació i evolució del mantell perquè (i) influencia la posició P-T del sòlidus del mantell (Ballhaus et al., 1991); (ii) dóna informació útil sobre la formació i composició dels fluids mantèlics; i (iii) dóna informació sobre la fusió parcial d'aquest (Kadik, 1997).

Per a determinar les condicions de fO_2 del mantell hi ha el termobaròmetre basat en la reacció $6Fe_2SiO_4 (ol) + O_2 = 3Fe_2Si_2O_6 (opx) + 2Fe_2O_4 (sp)$, del qual existeixen dues calibracions (Wood et al., 1990; Ballhaus et al., 1991). En aquest treball s'ha utilitzat la formulació de Ballhaus et al. (1991), a partir de la qual es pot calcular la fO_2 si es coneixen les activitats de tots els components, inclòs el component magnetita de l'espinel·la. L'equació és de la forma:

$$\log f_{O_2} (FFM) = \Delta S^0 / (2,303 \cdot R) - \Delta H^0 / (2,303 \cdot R \cdot T) - P\Delta V / (2,303 \cdot R \cdot T) - 6\log(a_{Fe}^{ol}) + 3\log(a_{Fe}^{opx}) + 2\log(a_{Fe}^{sp}) \quad (16)$$

La fugacitat obtinguda amb aquest mètode és fortament depenent de la temperatura i la pressió (Lattard, 2001), però aquest efecte es pot minimitzar normalitzant respecte al tampó FMQ (fayalita-magnetita-quars), obtenint així la fugacitat d'oxigen relativa o $\Delta\log(f_{O_2})^{FMQ}$. L'equació seria:

$$\Delta\log(f_{O_2})^{FMQ} = 0,27 + \frac{2505}{T} - \frac{400 \cdot P}{T} - \frac{6\log(X_{Fe}^{ol}) - 3200(1 - X_{Fe}^{ol})^2}{T} + 2\log(X_{Fe^{2+}}^{sp}) + 4\log(X_{Fe^{3+}}^{sp}) + \frac{2630(X_{Al}^{sp})^2}{T} \quad (17)$$

On P es dóna en GPa, T en K, $X_{Fe^{3+}}^{sp}$ i X_{Al}^{sp} són les relacions $Fe^{3+}/\Sigma R^{3+}$ i $Al/\Sigma R^{3+}$ respectivament en espinel·la mentre X_{Fe}^{ol} i $X_{Fe^{2+}}^{sp}$ les relacions $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ en olivina i espinel·la. Segons els autors, aquest baròmetre dóna bons resultats a partir de

temperatures superiors als 800°C i no s'hauria d'aplicar en aquelles mostres amb X_{Fe}^{Ol} superior a 0,15, condicions que totes les mostres d'aquest treball compleixen.

Els valors obtinguts, prenent 1.5 Gpa com a valor de P i com a temperatura la calculada amb el termòmetre T_{B91} dels mateixos autors, es poden veure a taula 5.3 i a la figura 5.5. El Fe^{3+} de l'epinel·la es va determinar per estequiometria a partir de les anàlisis de microsonda. El principal problema és que qualsevol error en l'anàlisi de l'epinel·la es traduirà en un error en la determinació del Fe^{3+} i per tant, en la fO_2 calculada. Com es pot observar, la majoria dels xenòlits tenen un valor de $\Delta\log(f_{O_2})^{FMQ}$ negatiu i només 4 mostres el tenen lleugerament positiu, fins a un màxim de +0,3 en la mostra BB-02-04. Les lherzolites donen uns valors d'entre -3,0 i +0,1, mentre les harzburgites entre -0,6 i +0,3. Es a dir, totes les mostres, excepte la CA-47-05, tenen un valor de fO_2 entre -1 i +1, entre reductor i lleugerament oxidant. Aquests valors són similars a la majoria de dades de fO_2 del mantell superior calculades per altres autors en xenòlits en escorça continental i oceànica i en massissos ultramàfics (Ballhaus et al, 1991; Ballhaus, 1993; Kadik, 1997; Coltorti et al., 1999; Downes et al., 2004; Canil et al., 2006). Tots aquest autors donen uns valor de $\Delta\log(f_{O_2})^{FMQ}$ d'entre -6 i +2, tot i que el més comú per a harzburgites i lherzolites amb epinel·la és trobar valors d'entre +1 i -2. Pel que fa al valor tant baix de fO_2 de la mostra CA-47-05, podria ser un indicador de desequilibri entre l'epinel·la i l'olivina, tot i que això no és gaire probable ja que la desviació estàndard és petita. Una altra opció és que realment s'hagi equilibrat amb algun fos reductor. Recordem que aquesta mostra presenta textures pirometamòrfiques i està desequilibrada, per a la majoria de reaccions termomètriques, probablement per interacció en fos basàltics recents.

Ballhaus et al. (1993) relacionen la fO_2 del mantell amb processos de metasomatisme i fusió parcial utilitzant dades de diferents ambients i graus de metasomatisme del mantell, i arriben a la conclusió que les roques del mantell més primitives tenen uns valors de $\Delta\log(f_{O_2})^{FMQ}$ més baixos, mentre que les més empobrides i metasomatitzades mostren una molt lleugera tendència cap a valors positius (Fig. 5.5). En aquesta figura, que relaciona la fO_2 amb el #Cr de l'epinel·la, es poden veure 3 camps per a les peridotites subcontinentals: el de les peridotites "primitives", el de les peridotites lleugerament metasomatitzades i el de les fortament metasomatitzades. També es mostra el camp aproximat per a les peridotites oceàniques, el qual es solapa en gran mesura amb el de les peridotites lleugerament metasomatitzades. El fet que les peridotites oceàniques mostrin un camp bastant més limitat que les continentals podria ser degut a que la història del mantell subcontinental és més complexa que la del mantell oceànic, per la influència i interacció amb diferents tipus de fosos i fluids (Canil et al., 2006). La majoria dels xenòlits estudiats es projecten per sota el tampó FMQ, amb les lherzolites entre les peridotites "primitives" i les

lleugerament metasomatitzades, mentre que les harzburgites cauen dins el camp de les lleugerament metasomatitzades però properes a les fortament metasomatitzades.

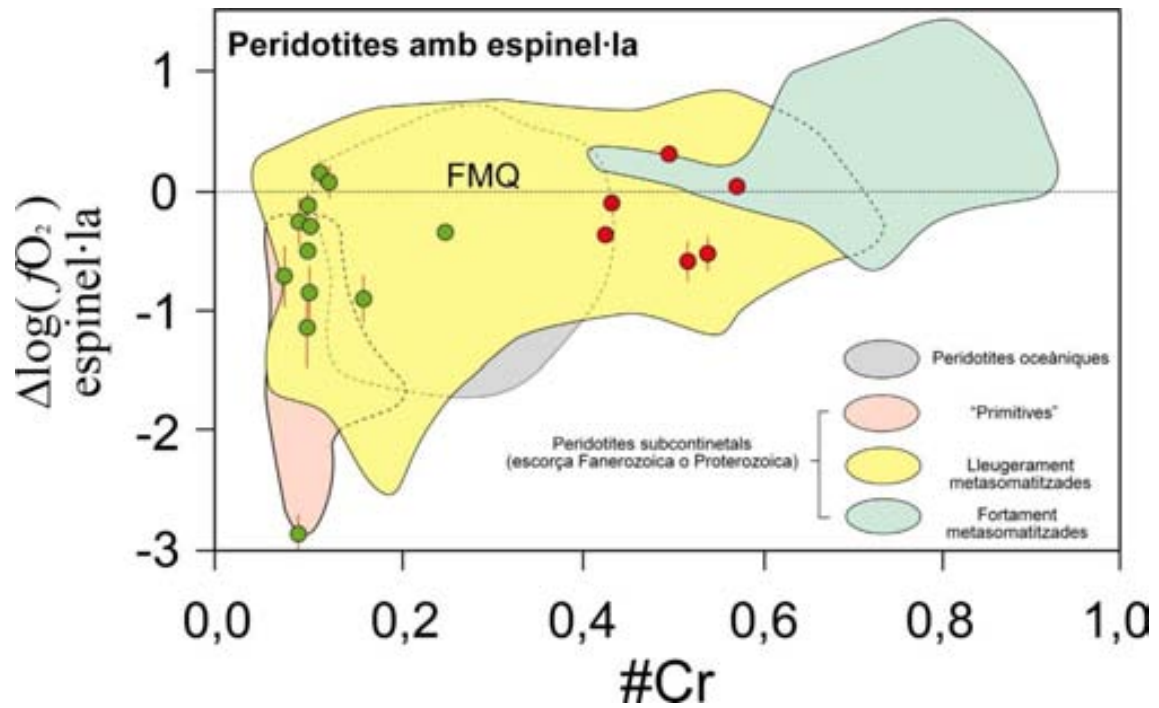


Figura 5.5. Projecció de les mostres estudiades en el diagrama #Cr (de l'espinel·la) vs $\Delta \log(f_{O_2})^{FMQ}$. Modificat de Ballhaus (1993).

6

GEOQUÍMICA DE ROCA TOTAL

6. GEOQUÍMICA DE ROCA TOTAL

6.1. ELEMENTS MAJORS

La composició d'elements majors en roca total es pot veure a la taula 6.1. La taula mostra les anàlisis realitzades per fluorescència de raigs X (FRX) i també les estimacions fetes per balanç de masses, a partir de l'anàlisi modal i de les composicions mitjanes dels minerals, d'aquelles mostres que no s'han analitzat perquè la mida del xenòlit era molt petita per a un mostreig representatiu. Per a realitzar el càlcul de la composició s'han utilitzat els valors de densitat dels minerals de Deer, et al (1992). A més, s'han exclòs aquelles anàlisis de vores reaccionals o espongiformes amb composició peculiar. En total, de les 27 mostres que apareixen a la taula 6.1, 19 s'han analitzat amb FRX, en 22 s'ha calculat la composició, incloent-hi 14 de les analitzades, i per a 5 d'elles només es presenta l'anàlisi de roca total per FRX.

Quan comparem els dos tipus de resultats, veiem que hi ha diferències importants en algunes de les mostres; és el cas de dues lherzolites, (BB-81-05 i BB-154-04) per a les quals la composició calculada és fèrtil, però l'anàlisi per FRX dona uns resultats més empobrits, amb continguts en Al_2O_3 i CaO més baixos i més alts en MgO , típics de harzburgites. El cas de les harzburgites (BB-93-04 i BB-96-04) és oposat: l'anàlisi per FRX dona composicions més enriquides en components basàltics que les composicions calculades. Totes aquestes diferències importants poden ser degudes tant a la incertesa que comporta l'anàlisi de roca total per FRX, quan es disposa de poc material, com a la imprecisió de l'anàlisi modal. Tot i això, les composicions dels minerals d'aquests xenòlits són bastant coherents amb la seva classificació modal, tant pel que fa al contingut en Fo de l'olivina (Taules 4.1), com a l'Al dels seus piroxens (Taula 4.2 i 4.3) i de l'espinel·la (Taula 4.4). Llevat d'aquestes 4 mostres, la resta presenten composicions similars quan es comparen els resultats calculats i els obtinguts amb FRX.

A la taula 6.1 es pot veure com els valors de $\#Mg$ [$100 \cdot MgO / (MgO + FeO)$, òxids en mols] varien entre 88,39 i 91,45 per a les lherzolites analitzades, i entre 90,68 i 91,86 per a les harzburgites, excloent les 4 mostres anòmales. Si tenint en compte les anàlisis estimades, aquesta variació és de 88,86 a 90,60 per a les lherzolites, i de 89,58 a 91,56 per a les harzburgites. La piroxenita té un valor de $\#Mg$ de 89,89. El paràmetre $\#Cr$ [$100 \cdot Cr_2O_3 / (Cr_2O_3 + Al_2O_3)$, òxids en mols] varia entre 4,94 i 22,22 per a les lherzolites analitzades, i entre 15,64 i 31,41 per a les harzburgites, també excloent les quatre mostres anòmales. La variació per a les estimacions és de 6,81-16,78 en lherzolites i de 16,62-29,02 a les harzburgites. El $\#Cr$ per a la piroxenita és de 20,80. És a dir, amb anàlisis o composicions calculades, $\#Mg$ i $\#Cr$ augmenten de lherzolites a harzburgites, i, com ja passava amb els minerals d'aquestes roques (veure capítol 4), hi ha un lleuger solapament entre $\#Mg$ i $\#Cr$ dels dos tipus de peridotites.

6. Geoquímica de roca total.

CALCULADA	BB-83-04	BB-16-04	BB-64-04	BB-81-04	BB-154-04	BB-146-04	BB-179-04	BB-133-04	CA-44-05	CA-45-05	CA-36-04	BB-139-04	CA-47-05
	PXT	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ	LHZ
SiO ₂	52,28	42,55	44,40	45,43	43,91	44,32	43,60	47,06	45,77	44,72	44,29	44,59	43,12
TiO ₂	0,33	0,09	0,08	0,18	0,09	0,05	0,09	0,14	0,15	0,11	0,09	0,07	0,04
Al ₂ O ₃	2,09	2,97	2,84	4,72	6,38	1,61	1,56	3,37	4,58	3,65	2,65	3,24	3,35
Cr ₂ O ₃	0,82	0,41	0,46	0,56	1,07	0,18	0,47	0,38	0,44	0,83	0,37	0,46	0,47
FeO _t	4,48	8,95	8,38	8,01	8,15	8,79	8,62	8,00	8,20	7,40	8,69	8,72	9,39
MgO	22,36	42,85	42,66	37,05	38,09	44,55	44,29	36,89	38,06	40,03	42,24	41,36	42,05
MnO	0,12	0,14	0,14	0,16	0,13	0,13	0,12	0,13	0,13	0,11	0,14	0,14	0,15
CaO	16,93	1,93	2,08	3,32	2,71	1,05	1,67	3,25	2,88	3,23	2,54	1,94	1,57
NiO	0,07	0,30	0,26	0,21	0,16	0,23	0,27	0,20	0,21	0,25	0,10	0,06	0,22
Na ₂ O	0,20	0,19	0,19	0,34	0,21	0,09	0,04	0,28	0,30	0,35	0,21	0,10	0,05
K ₂ O	0,00	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,01	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,00
Total	99,69	100,41	101,52	100,02	100,94	101,02	100,73	99,74	100,76	100,72	101,35	100,70	100,41
CaO/Al ₂ O ₃	8,09	0,65	0,73	0,70	0,43	0,65	1,07	0,96	0,63	0,88	0,96	0,60	0,47
#Mg	89,89	89,51	90,07	89,18	89,28	90,04	90,15	89,15	89,21	90,60	89,65	89,42	88,86
#Cr	20,80	8,50	9,77	7,32	10,06	6,81	16,78	7,01	6,03	13,28	8,48	8,62	8,68
FRX													
SiO ₂				43,10	44,50		43,70		45,70	43,60	44,00	45,10	44,20
TiO ₂				0,03	0,08		0,06		0,14	0,07	0,09	0,08	0,06
Al ₂ O ₃				0,71	1,06		0,68		3,22	2,11	3,49	2,57	3,35
Cr ₂ O ₃				0,49	0,51		0,29		0,25	0,37	0,43	0,42	0,38
FeO				7,61	7,14		7,68		8,15	7,76	8,07	7,59	9,18
MgO				46,80	45,30		46,10		38,30	42,70	39,30	41,80	39,20
MnO				0,11	0,11		0,11		0,14	0,12	0,13	0,12	0,14
CaO				0,59	0,48		0,39		2,76	1,96	2,71	1,60	2,85
NiO				0,23	0,22		0,23					0,19	
Na ₂ O				0,08	0,09		0,06		0,27	0,17	0,21	0,08	0,07
K ₂ O				0,02	0,03		<0,01		<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Total				99,78	99,51		99,31		98,93	98,86	98,43	99,55	99,45
CaO/Al ₂ O ₃	0,06	0,05	0,05	0,83	0,45	0,08	0,57	0,04	0,86	0,93	0,78	0,62	0,85
#Mg				91,64	91,88		91,45		89,33	90,75	89,67	90,76	88,39
#Cr				31,62	24,38		22,22		4,94	10,51	7,63	9,87	7,06

Taula 6.1. Composició en elements majors de roca total.

6. Geoquímica de roca total.

CALCULADA	BB-13-05	BB-06-05	BB-96-05	BB-178-04	CA-49-05	CA-22-04	BB-38-05	BB-04-05	CA-50-05	BB-02-04	BB-96-04	BB-93-04	BB-180-04	BB-74-04
	LHZ	LHZ	LHZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ	HZ
SiO ₂				44,15	44,44	43,83			45,75	45,56	43,13	45,37	44,86	43,76
TiO ₂				0,03	0,02	0,01			0,02	0,08	0,02	0,04	0,02	0,01
Al ₂ O ₃				0,67	0,80	0,88			0,98	0,87	0,45	1,12	1,09	0,40
Cr ₂ O ₃				0,41	0,32	0,49			0,29	0,40	0,48	0,83	0,58	0,19
FeO _t				7,96	7,83	7,78			9,09	8,02	8,21	7,50	8,07	8,07
MgO				46,64	43,75	47,34			43,83	45,35	47,99	44,05	45,01	48,14
MnO				0,12	0,12	0,14			0,13	0,13	0,12	0,13	0,15	0,13
CaO				0,70	0,95	0,70			0,68	0,65	0,68	0,56	0,62	0,38
NiO				0,09	0,31	0,09			0,28	0,28	0,34	0,23	0,29	0,37
Na ₂ O				0,04	0,01	0,02			0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01
K ₂ O				0,02	0,01	0,01			0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00
Total				100,83	98,57	101,29			101,07	101,38	101,46	99,87	100,73	101,45
CaO/Al ₂ O ₃				1,04	1,19	0,80			0,69	0,75	1,50	0,50	0,57	0,95
#Mg				91,26	90,87	91,56			89,58	90,97	91,25	91,28	90,86	91,41
#Cr				29,02	21,11	27,13			16,62	23,64	41,54	33,26	26,07	24,42
FRX														
SiO ₂	44,20	43,00	45,10	42,40	43,10	43,50	43,80	44,90			42,40	44,60	43,70	
TiO ₂	0,06	0,04	0,08	0,04	0,04	0,01	0,02	0,01			0,10	0,10	0,04	
Al ₂ O ₃	2,21	1,91	2,99	0,60	0,68	0,79	0,71	0,71			1,15	2,63	0,94	
Cr ₂ O ₃	0,32	0,52	0,39	0,41	0,37	0,31	0,22	0,30			0,25	0,32	0,26	
FeO	8,17	8,19	7,93	8,61	8,09	7,49	7,60	7,28			8,33	7,95	7,74	
MgO	42,80	43,80	40,70	47,00	46,50	46,00	46,70	46,10			44,90	41,30	45,60	
MnO	0,13	0,13	0,13	0,13	0,12	0,12	0,11	0,12			0,12	0,12	0,12	
CaO	1,86	0,81	2,19	0,41	0,44	0,79	0,50	0,50			1,95	1,96	0,44	
NiO				0,24							0,22	0,20	0,22	
Na ₂ O	0,10	0,06	0,17	0,08	0,05	0,05	0,05	0,05			0,11	0,12	0,07	
K ₂ O	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01			<0,01	<0,01	0,01	
Total	99,87	98,46	99,68	99,92	99,41	99,06	99,71	99,97			99,53	99,30	99,13	
CaO/Al ₂ O ₃	0,84	0,42	0,73	0,68	0,65	1,00	0,70	0,70	0,14		1,70	0,75	0,47	0,33
#Mg	90,33	90,51	90,15	90,68	91,11	91,63	91,63	91,86			90,57	90,25	91,31	
#Cr	8,84	15,43	8,04	31,41	26,72	20,82	17,19	22,06			12,71	7,54	15,64	

Taula 6.1. Continuació.

Els diagrames de variació dels components basàltics, del Cr_2O_3 i de la relació $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ vs $\text{MgO}\%$, com a índex de diferenciació per a les peridotites, es poden veure a la figura 6.1. En aquesta figura s'han diferenciat els xenòlits analitzats d'aquells dels que només es disposa de composicions calculades. També es van ressaltar les quatre anàlisis anòmales.

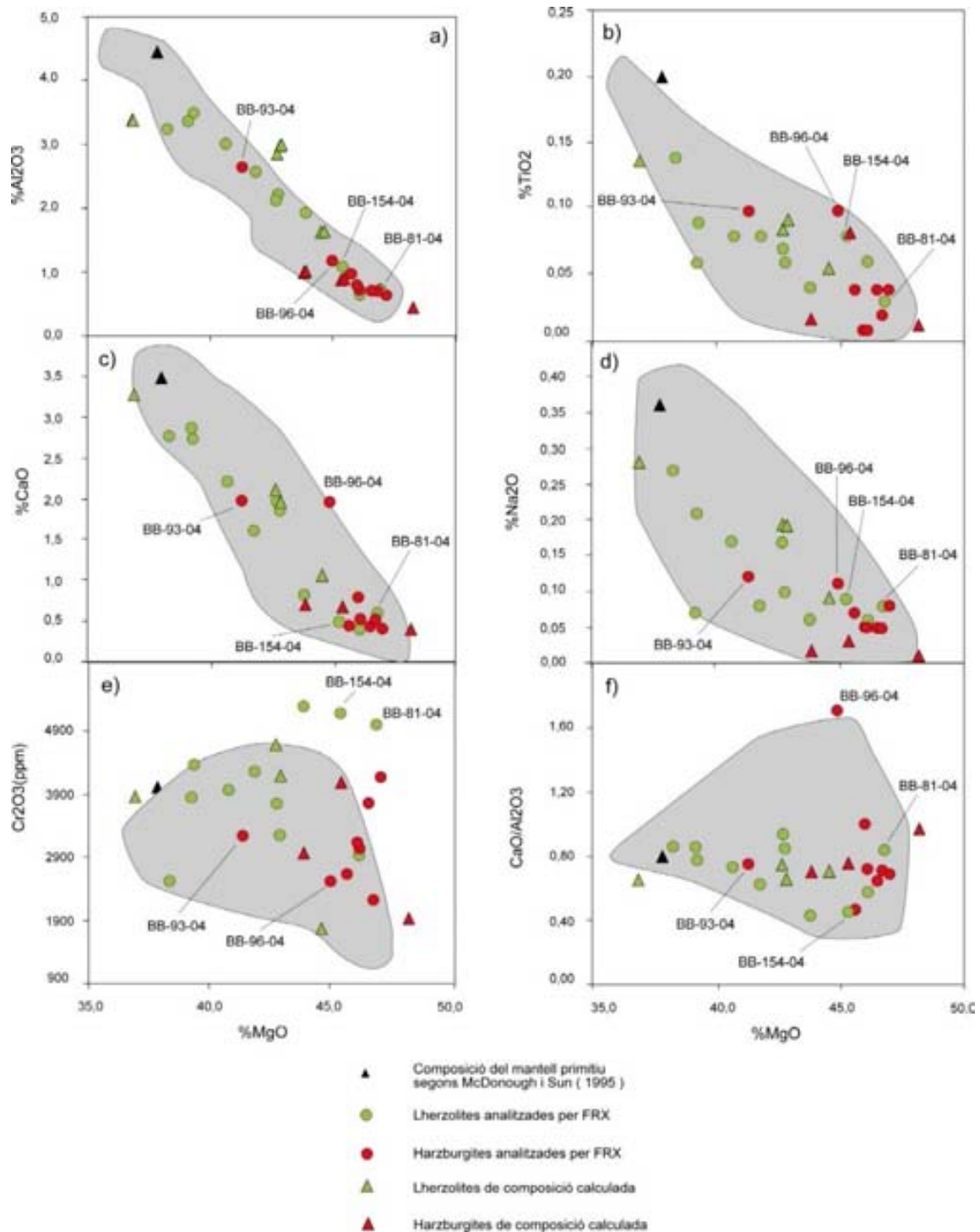


Figura 6.1. Diagrama de variació de diferents òxids respecte al MgO . El camp en color gris correspon a les composicions de xenòlits de la placa Europea (referències en el text).

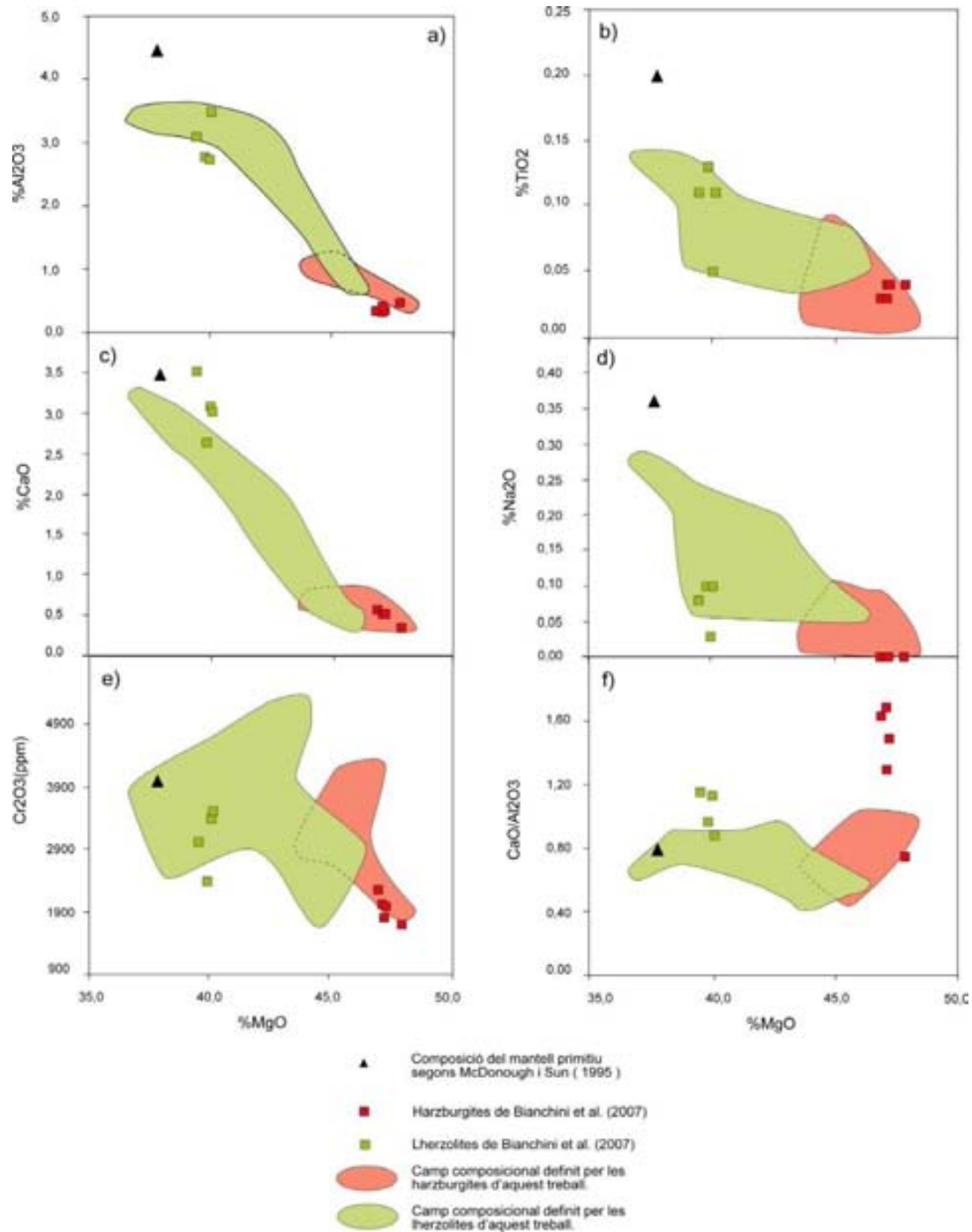


Figura 6.2. Diagrama de variació de diferents òxids respecte al MgO, amb la projecció de les dades de Bianchini et al. (2007) superposades a les zones definides per les mostres estudiades en aquest treball.

Així doncs, podem veure que; (i) tant les composicions analitzades com les calculades mostren una variació bastant gradual entre lherzolites i harzburgites; (ii) la majoria de mostres tenen una composició més empobrida que la del mantell primitiu (MP) (McDonough i Sun, 1995); (iii) encara que s'eliminen les 4 mostres amb composició calculada i analitzada contradictòria, hi ha solapament entre els dos tipus de peridotites, degut a la lherzolita BB-179-04, que és pobra en clinopiroxè (6,7%, Taula

3.1); (iv) tots els components basàltics (Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , NaO) (Fig.6.1 a, b, c i d), mostren un pendent negatiu amb $\text{MgO}\%$. La correlació és bona, especialment per a l'Al, que té un comportament més immòbil (Fig. 6.1a); aquesta evolució correspondria a un empobriment per fusió parcial, o bé a un procés de refertilització; (v) el Cr_2O_3 es projecta molt dispers (Fig. 6e), probablement per la distribució també dispersa de l'espinel·la en aquestes roques, que és el mineral que capta preferentment aquest component; i finalment, (vi) la relació $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oscil·la entorn al valor del MP, excepte en el cas de la harzburgita BB-96-04, que és més alta (1,70). Tot i que aquesta anàlisi és una de les anòmales, el valor més elevat d'aquesta relació també s'observa en la composició calculada (1,50) (Taula 6.1) i podria indicar que aquesta harzburgita estaria afectada per un metasomatisme carbonatític (Downes, 2001).

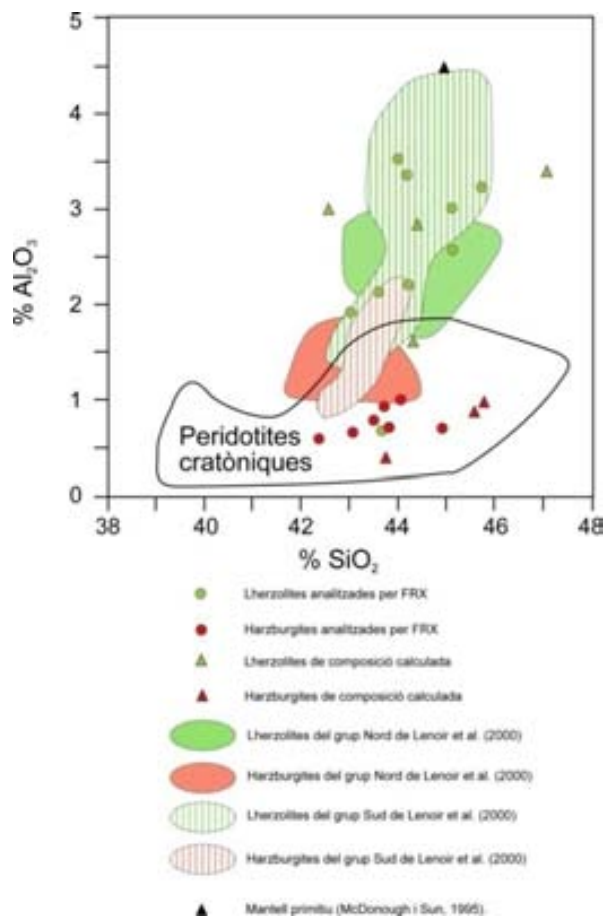


Figura 6.3. Diagrama de variació de $\% \text{SiO}_2$ vs. Al_2O_3 de Lenoir et al. (2000), amb la projecció de les mostres d'aquest estudi i els camps composicionals de les mostres de Lenoir et al (2000), tant de la suite Nord com de la Sud.

Així doncs, aquesta harzburgita seria comparable a una altra prèviament estudiada (CA.00.83b) que presenta també una relació $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ elevada i evidències clares en elements traça d'haver estat afectada per aquest tipus de metasomatisme (Galán et al., 2008). No obstant, cal recordar que el vidre analitzat en una corona reaccional sobre clinopiroxè de la mostra BB-96-04, tenia característiques relacionades amb un fos metasomatitzant silicatat ric en K, d'acord amb Coltorti et al. (2000) (Fig. 9.1). A la figura 6.1 es va projectar també el domini composicional de xenòlits del MSCL europeu

segons les dades de Witt-Eickschen (1993), Vaselli et al. (1995), Zangana et al (1997, 1999), Lenoir et al (2000), Downes (2001) i Schmidt et al. 2003, al que es superposen les composicions dels xenòlits estudiats.

La figura 6.2 mostra els mateixos diagrames de variació que la figura 6.1, però a la 6.2 es projecten les lherzolites i harzburgites en xenòlits de la ZVC, analitzades per Bianchini et al. (2007), a les que es superposen els dominis de lherzolites i harzburgites d'aquest estudi. Es veu que la composició de les seves mostres en general es solapa amb els dos camps composicionals d'aquest estudi, però es projecten entre les lherzolites més fèrtils per una part, i entre les harzburgites més refractàries, per l'altra, definint clarament un "gap" composicional que no s'observa en els nostres resultats, tant mineralògics (capítol 4) com de geoquímica de roca total. Per a definir els dos dominis es van excloure les 4 anàlisis que mostren incoherències entre la composició analitzada i la calculada (Taula 6.1). Una altra diferència és que les mostres de Bianchini et al. (2007) tenen una relació $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ més elevada que la majoria de les d'aquest estudi, especialment entre les harzburgites. No obstant, aquests valors més elevats són comparables als de les harzburgites BB-96-04 (Taula 6.1) i CA.00.83b (Galán et al., 2008).

Cal ressaltar que la distribució bimodal entre lherzolites i harzburgites no s'ha observat en altres localitats amb xenòlits de la província volcànica centre-occidental europea, que s'han utilitzat com a referència a la figura 6.1. Per exemple, a la figura 6.3 es projecten lherzolites i harzburgites del sector septentrional i meridional del Massís Central, França (MCF) (Lenoir et al., 2000). Segons Lenoir et al. (2000), en el domini septentrional, lherzolites i harzburgites no mostren bona covariació i no hi ha composicions fèrtils comparables a la del MP, com és el cas de les peridotites en el domini meridional. Al diagrama de la figura 6.3 no es veu un "gap" significatiu entre tots dos tipus de peridotites, ni al nord, ni al sud del MCF. També segons Lenoir et al. (2000), les peridotites del nord definirien una suite intermèdia entre la suite del sud del MCF, més fèrtil i representativa d'un mantell litosfèric juvenil, i les peridotites granatíferes d'un mantell cratònic. En el MSCL a Catalunya, lherzolites i harzburgites es projecten disperses com a la suite nord del MCF, però hi ha composicions més fèrtils, com a la suite meridional, i les harzburgites són més refractàries que a qualsevol de les dues suites franceses. En resum, utilitzant aquest criteri és difícil assignar el MSCL de Catalunya a un domini cratònic (Arcaic) o circumcratònic (Fanerozoic) (Boyd i Mertzman, 1987; Boyd, 1989 i 1997), perquè la composició d'un mantell circumcratònic refractari convergeix cap a composicions d'un mantell cratònic (Pearson et al., 2003) (Fig. 6.4). A la figura 6.4a es compara la tendència evolutiva dels xenòlits de la ZVC amb els camps composicionals de xenòlits cratònics i circumcratònics, amb la tendència del mantell oceànic de Boyd (1989, 1997). Els xenòlits estudiats es projecten dispersos, però al voltant de la trajectòria d'un mantell oceànic, amb composicions cada vegada més refractàries, fins a solapar-se amb les composicions d'un mantell cratònic. La figura 6.4b és el mateix, però per a la covariació de CaO vs Al_2O_3 . Per altra banda, la mitja i la desviació estàndard del contingut en Al_2O_3 de la població de xenòlits estudiats es de $1,82 \pm 1,11$. Aquest rang és més comparable al de xenòlits d'un mantell d'intraplaca continental ($2,41 \pm 1,31$) que a un mantell cratònic ($0,99 \pm 0,72$) (valors de Pearson et al. 2003), encara que la mitja sigui inferior a la dels d'intraplaca continental. Aquestes conclusions són coherents

amb les dades mineralògiques. Per exemple, el rang en Fo de l'olivina en xenòlits circumcratònics és de 88-92% i en xenòlits cratònics és de 91-94%. En el MSCL de Catalunya aquest rang és de 89,0-91,5 (Taula 4.1), és a dir, més comparable al de xenòlits circumcratònics. La comparació entre la mitja, la mediana i la desviació estàndard de la composició de roca total en la població de xenòlits estudiats, respecte els xenòlits cratònics i els circumcratònics d'intraplaca continental i de rift continental, és a la taula 6.2. En aquesta taula 6.2 també es comparen amb els de la suite nord i sud del MSF i amb la població de xenòlits d'Eiffel occidental (Schmidt et al. 2003). Els xenòlits de la ZVC són més enriquits en SiO₂, Al₂O₃, CaO i FeO que els xenòlits cratònics, però també són lleugerament més pobres en Al₂O₃ i CaO, i enriquits en MgO respecte dels d'intraplaca continental.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	NiO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
<i>CVZ</i>										
Mitja	44,15	0,06	1,75	8,07	42,87	0,13	1,35	2309	3507	0,11
Mediana	44,10	0,06	1,38	8,05	43,83	0,13	0,93	2283	3700	0,08
1s	1,13	0,04	1,08	0,53	5,03	0,01	0,93	625	948	0,07
<i>Suite Nord MCF</i>										
Mitja	42,32	0,05	1,94	7,98	42,98	0,12	1,88	2314,00	2586,20	0,12
Mediana	43,59	0,03	2,16	7,88	42,34	0,13	1,86	2236,00	2737,00	0,10
1s	4,31	0,07	0,72	0,45	2,74	0,01	1,00	273,45	709,72	0,06
<i>Suite Sud MCF</i>										
Mitja	44,16	0,08	2,51	7,96	41,78	0,12	2,11	2186	2759	0,22
Mediana	44,24	0,07	2,63	7,87	41,07	0,12	2,31	2243	2697	0,24
1s	0,60	0,04	0,84	0,37	2,36	0,00	0,91	198	371	0,08
<i>Eifel Occidental</i>										
Mitja	43,77	0,06	1,95	8,55	42,81	0,13	1,61	2326	2887	0,15
Mediana	44,01	0,04	1,54	8,56	42,97	0,12	1,38	2360	2830	0,16
1s	1,39	0,05	1,12	0,48	2,95	0,01	0,84	325	633	0,08
<i>CRATÒNICS</i>										
Mitja	43,27	0,05	0,99	7,2	46,19	0,14	0,7	2579	3778	
Mediana	43,39	0,04	0,82	7,01	46,52	0,13	0,49	2570	2861	
1s	1,63	0,05	0,72	1,11	2,94	0,04	0,72	324	2720	
<i>CIRCUMCRATÒNICS</i>										
<i>Intraplaca continental</i>										
Mitja	44,33	0,1	2,41	8,07	41,84	0,13	4,85	2147	2819	
Mediana	44,42	0,08	2,26	8,12	41,7	0,13	2,57	2135	2740	
1s	1,39	0,09	1,31	1,79	2,96	0,03	10,14	263	625	
<i>Rift continental</i>										
Mitja	44,58	0,1	2,91	7,91	41,17	0,13	2,79	2152	2749	
Mediana	44,43	0,11	3,08	7,88	41,21	0,13	2,62	2160	2703	
1s	0,87	0,07	1,33	0,42	3,43	0,1	1,65	220	640	

Taula 6.2. Mitja, mediana i desviació estàndard de la composició de les mostres de la ZVC, de la Suite Nord i Sud del MCF (Lenoir et al., 2000), Eiffel occidental (Schmidt et al., 2003), i de zones cratòniques i dues circumcratòniques (intraplaca continental i rift continental) de Pearson et al. (2003).

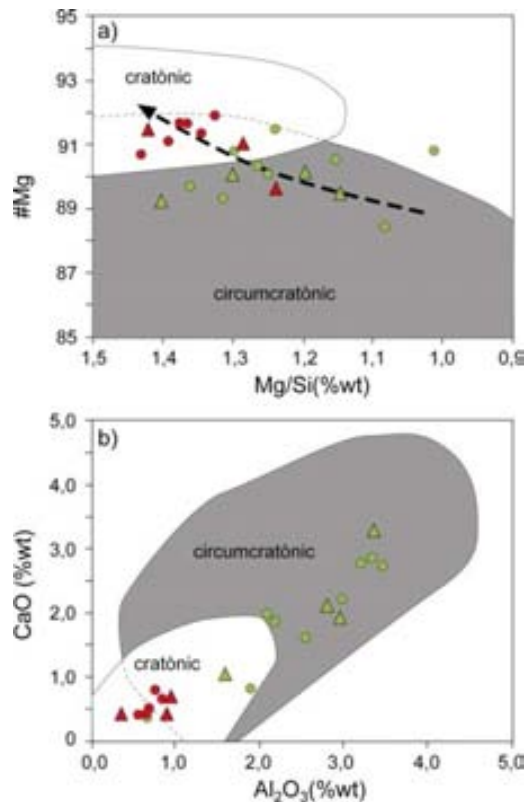


Figura 6.4. Diagrames de variació de Pearson et al. (2003), amb la projecció de les mostres d'aquest treball i els camps composicionals de les zones cratòniques i circumcratòniques. La fletxa discontinua indica l'evolució per fusió d'un mantell oceànic (Boyd, 1989, 1997). La resta de símbols com a les figures anteriors.

A més, la composició mitjana d'elements majors del MSCL en una zona determinada ha estat relacionada d'una part amb l'últim esdeveniment tectonotèrmic en l'escorça suprajacent, i d'altra banda amb l'edat d'aquesta escorça associada, (Griffin et al., 1999), establint així una relació entre la formació de l'escorça i la composició del mantell litosfèric. Per a examinar la variació temporal en la composició del MSCL, aquests autors divideixen l'escorça en tres regions, utilitzant la terminologia de Janse (1994):

- Arcons: últim event tectonotèrmic < 2,5 Ga
- Protons: 1.0 Ga < últim event tectonotèrmic < 2,5 Ga
- Tectons: últim event tectonotèrmic < 1.0 Ga

De manera que la composició del MSCL dels Arcons és més empobrida que la dels Protons, i la d'aquests, més empobrida que la dels Tectons, encara que la composició dels tres tipus es solapa àmpliament. A més, subdivideixen els xenòlits dels Tectons en 4 grups:

YETI (Young extensional terrains, intraplate): àrees d'extensió activa, amb aixecament cortical, flux calorífic alt, mantell sub-Moho amb velocitat de propagació de les ones sísmiques anòmla.

TILE (Tectons, incipient or little extension): àrees continentals en les que l'extensió no era evident en el moment de l'erupció volcànica. Aquí, Griffin et al. (1999) inclouen la majoria de localitats del rift occidental europeu (eg: Massís central francès, Conca del Rin), i per tant la ZVC. En aquest grup, la població de xenòlits pot ser una barreja de un MSCL vell (Proterozoic) i un mantell ascendent més jove.

OCEAN: xenòlits en roques volcàniques d'illes oceàniques.

SUBD: xenòlits en roques volcàniques en un context tectònic convergent (zones de subducció).

Per a intentar discriminar entre terrenys Protons i Tectons, així com per a diferenciar entre els TILE i els YETI dins del Tectons, Griffin et al. (1999), utilitzen diagrames de variació que relacionen els òxids (%) respecte del $\%Al_2O_3$, com a component immòbil que reflecteix el grau d'empobriment en fos basàltic (Fig 6.1a i 6.5). En aquest cas s'ha projectat només la mediana, ja que el conjunt de lherzolites i harzburgites es superposen a tots els grups, així com els camps TILE, YETI, dins dels Tectons, i els Protons. La mediana del MSCL estudiat es projecta a la zona comuna entre Protons i TILE o al camp del grup Protons. També s'ha projectat la mediana de les suites nord i sud del MCF i d'Eiffel (Schmidt et al. 2003) com referència. Així doncs, d'acord amb aquests diagrames, l'evolució composicional del MSCL de Catalunya tindria lloc probablement durant esdeveniments tectonotèrmics del Proterozoic i el Fanerozoic. Cal observar que tant la mitjana de la suite nord del MCF com de la suite sud semblen menys empobrides que el MSCL de Catalunya, mentre que el MSCL d'Alemanya és més semblant al de Catalunya. Més que arribar a conseqüències sobre aquestes diferències i similituds en aquests tipus de diagrames, s'hauria de tenir en compte que les medianes projectades estan molt condicionades per la població de xenòlits seleccionada per a analitzar: per exemple, la posició de les dues suites de Lenoir et al (2001) no sembla molt diferent a la figura 6.5, en contradicció amb les conclusions d'aquests autors (veure també Fig. 3.3), que consideren que representen dos dominis mantèl·lics diferents.

Pel que fa a la piroxenita, aquesta té uns valors completament diferents de les peridotites (veure taula 6.1) però a més també presenta algunes diferències amb altres piroxenites (Downes, 2001). Els continguts en MgO , així com també el TiO_2 , són semblants a la resta de piroxenites, però en canvi, la quantitat d' Al_2O_3 (2,09%) és inferior i el CaO (16,8%) superior a les dades de piroxenites de Downes (2001), les quals tenen un mínim de 3 % en Al_2O_3 i un màxim de 15 % en CaO .

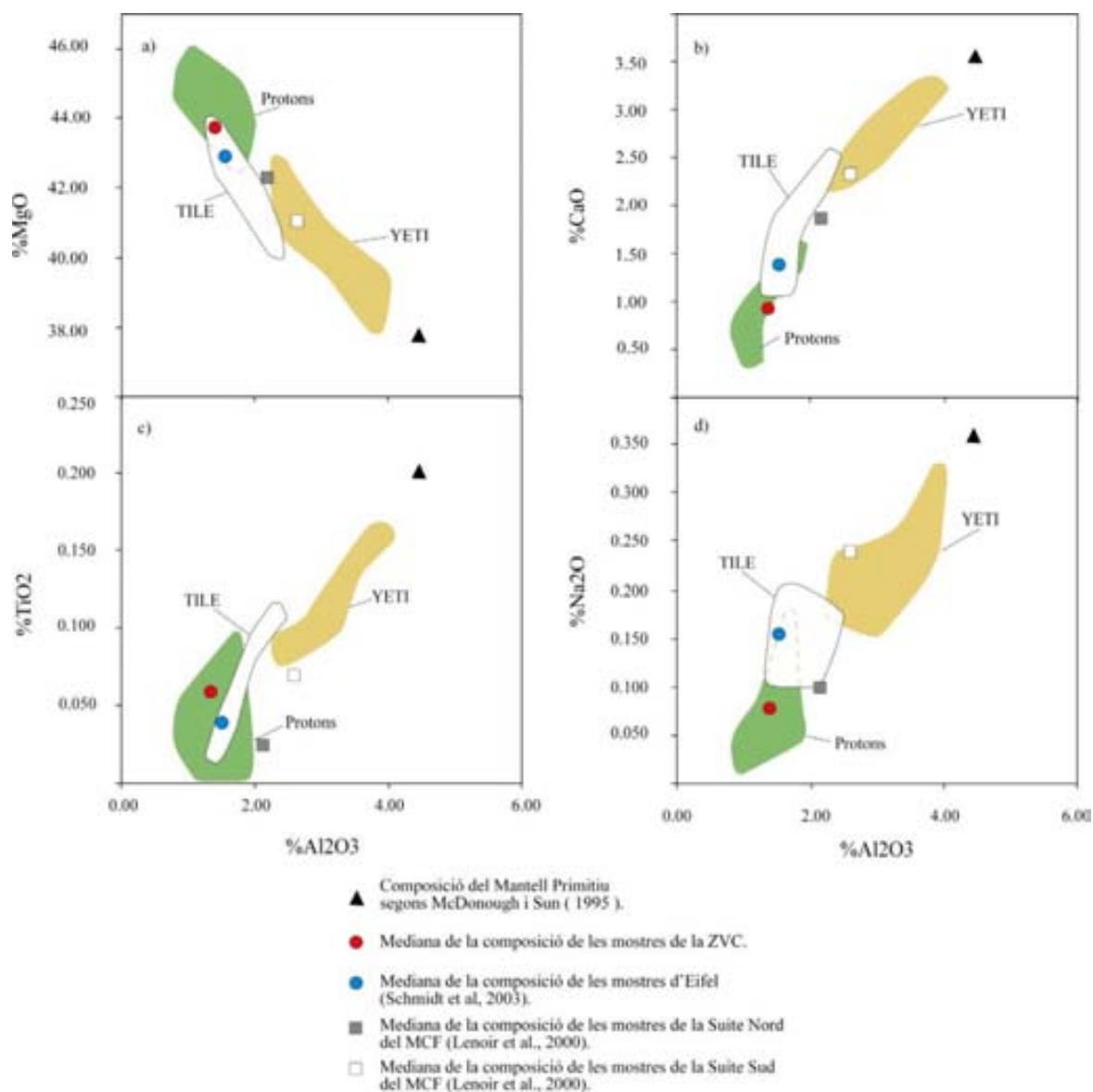


Figura 6.5. Diagrames de variació de diferents òxids respecte el $\%Al_2O_3$. Es projecten les medianes de les mostres estudiades en aquest treball, les medianes de xenòlits d'Eifel Occidental (Schmidt et al., 2003) i les del MCF (Lenoir et al., 2000), superposades als camps composicionals de les zones TILE, YETI i Protons de Griffin et al. (1995).

6.2. EVOLUCIÓ DELS ELEMENTS MAJORS: MODEL·LITZACIÓ

6.2.1. PROCESSOS DE FUSIÓ

L'empobriment gradual en components basàltics que s'observa de les lherzolites més fèrtils a les harzburgites més refractàries en el MSCL de Catalunya s'ha explicat tradicionalment per una fusió parcial (Downes, 2001 i referències incloses), que ha pogut afectar el mantell de manera continua durant un esdeveniment tectonotèrmic, o bé de manera discontinua durant diversos esdeveniments al llarg de la seva història. En aquest apartat es presentaran els resultats d'aplicar dos models de fusió parcial del mantell, estimats a partir dels components majors, per a intentar reproduir el grau de empobriment del cas estudiat. Cal tenir en compte que el grau de fusió depèn del tipus d'aquesta, però també de les seves condicions de P i T. Els dos models escollits són en certa mesura complementaris: el model de Niu (1997) va ser dissenyat per a explicar la composició de les peridotites abissals per a una fusió columnar, és a dir, causada per descompressió adiabàtica, a partir de una P inicial ≤ 25 kbar, mentre que el model de Walter (1999), va ser pensat per a explicar la composició més empobrida del MSCL en cratons, a partir d'un tipus de fusió comparable al model de Niu, però per a P més altes (30-70 kbar).

L'aproximació de **Niu (1997)** és una modificació del model empíric de Niu i Batiza (1991). En aquest model és important la P_0 a la que comença la fusió i la P_f a la que acaba. Les estimacions composicionals del fos i del sòlid refractari complementari, en una fusió en equilibri isobàrica i en una fusió fraccionada polibàrica, es calculen a partir de les equacions de Shaw (1970).

I. Fusió en equilibri isobàrica.

A partir de l'equació:

$$C_L = \frac{C_0}{D + F \cdot (1 - D)} \quad (1)$$

On:

C_L : concentració del component en el fos.

C_0 : concentració del component a la roca original, en aquest cas el MP de McDonough i Sun (1995).

D: coeficient de distribució global per al sòlid residual.

F: grau de fusió.

Com $D = C_s / C_L$

On C_s és la concentració del component al sòlid residual,

Tenim:

$$C_s = D \cdot C_L$$

i substituint:

$$C_s = \frac{D \cdot C_0}{D + F \cdot (1 - D)} \quad (2)$$

Els coeficients globals es determinen a partir de les equacions:

$$D_{SiO_2} = 0,8480 - 0,2200 \cdot F + 0,0055 \cdot P$$

$$D_{TiO_2} = 0,1064 - 0,0075 \cdot F + 1,3236 \cdot 10^{-4} \cdot F^2$$

$$D_{Al_2O_3} = 0,1890 - 0,5100 \cdot F - 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot F^{-1} + 0,0010 \cdot P$$

$$D_{FeO} = 0,3169 + 0,3695 \cdot F - 3,4586 \cdot 10^{-3} \cdot P + 0,2130 \cdot D_{MgO}$$

$$D_{MgO} = 5,2000 - 7,5664 \cdot F + 0,0594 \cdot P$$

$$D_{CaO} = 0,3180 - 1,2200 \cdot F + 2,7200 \cdot 10^{-3} \cdot F^{-1} + 0,0005 \cdot P$$

$$D_{Na_2O} = 0,0639 - 0,5787 \cdot F + 2,4763 \cdot F^2 - 3,6717 \cdot F^3$$

Per tant, la majoria dels coeficients són funció de F i de P.

S'ha calculat C_s per a dues P diferents: 15 kb i 20 Kb. Els resultats es poden veure a la taula 6.3. La concentració del MgO augmenta fins arribar a un 25 % de fusió. Per a $F > 25\%$, el MgO disminueix, la qual cosa no és coherent i no s'ha representat a la figura 6.6a, on hi ha els resultats a 20 kbar i només les composicions analitzades, excloent les quatre mostres problemàtiques. Aquesta figura correspon només a la covariació estimada de Al_2O_3 vs MgO, que són els components que millor s'ajusten a les anàlisis disponibles, tots dos en relació amb el grau de fusió. Es pot veure que només algunes lherzolites es podrien haver originat per un procés de fusió en equilibri a $5 < F\% < 20$.

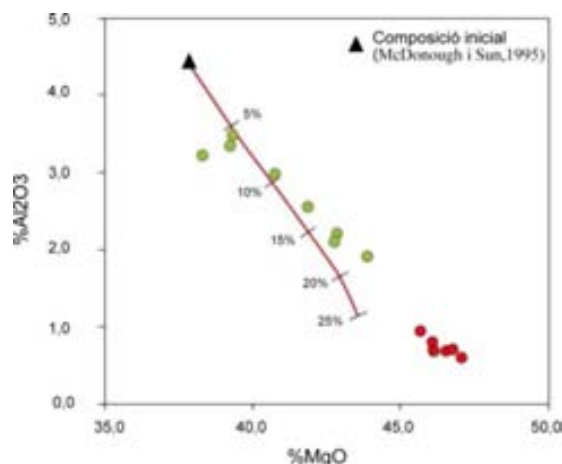


Figura 6.6. Model de fusió en equilibri isobàrica a 20 kbar. S'indica el % de fusió fins a un 25%.

II. Fusió fraccionada polibàrica

La fusió fraccionada polibàrica es pot considerar com una sèrie d'increments infinitesimals de fusió continua en equilibri, en els que el fos s'extrau instantàniament. En el càlcul s'utilitza també l'equació (1), i el C_s generat en cada increment de fusió s'utilitza com a C_0 en el pas següent. També en cada pas, s'ha de recalculer D per a cada component, ja que molts són funció de F i de P . Finalment, la P_0 de cada increment de fusió s'ha de modificar de tal manera que sigui la P_f del pas anterior. Aquesta P_f es calcula d'acord amb la següent equació de Niu i Batiza (1991):

$$P_f(Kbar) = (1,3613 \cdot P_0 + 3,9103) + \frac{(-1,3458 \cdot P_0 - 13,592)}{F} + (-0,03015 \cdot P_0 - 0,2929) \cdot F \quad (3)$$

Primer, s'ha reproduït la fusió fraccionada polibàrica començant per un sòlid residual estimat a un 5% de fusió en equilibri (Niu i Batiza, 1991), per a després considerar increments de fusió del 1%, en els intervals de P : 30-8 kbar, 25-8 kbar i 15-8 kbar. Amb el primer interval es pot arribar fins a 29% de fusió, amb el segon fins al 27%, i fins al 19% de fusió per a l'interval entre 15 i 8 kbar. Els resultats es mostren a la taula 6.4. La figura 6.7a il·lustra la covariació Al_2O_3 vs MgO . Es pot veure que la majoria de les lherzolites es podrien explicar per graus de fusió fraccionada entre 5-20% per a qualsevol interval de P , però per a explicar les harzburgites més restíctiques és necessari un grau de fusió al voltant del 30%, és a dir, seria necessari que la fusió hagués començat a 30 kbar, en el domini d'estabilitat del granat (veure Fig. 5.4). Tot i així, el contingut en Al_2O_3 d'aquestes harzburgites és inferior als valors de la corba de fusió estimada de 30 a 8 kbar. La model·lització en fusió fraccionada polibàrica continua per a la resta de components basàltics és coherent, però sobreestima notablement el contingut en CaO respecte la concentració analitzada (Fig. 6.7b). Pel que fa al TiO_2 , s'ajusta força bé (Fig. 6.7c), i en el cas del Na_2O , la model·lització subestima els valors reals (Fig. 6.7d).

En segon lloc, es va modificar el model de fusió fraccionada polibàrica continua anterior, per a considerar una fusió multi etapes (Fèmenias et al., 2004), amb increments de fusió superiors al 1% i amb extracció discontinua del fos; els increments considerats han estat: 5%, 5%, 10% i 10%. La P_0 considerada és de 30 kbar. Els resultats són comparables al model de fusió fraccionada contínua, però les estimacions per als òxids d' Al_2O_3 (en el cas de les harzburgites) i CaO s'ajusten millor als valors reals, mentre que l'estimació per al Na_2O és inferior (Taula 6.5 i figura 6.7a-d). El fet que els continguts en CaO de les mostres siguin significativament inferiors a totes les model·litzacions es podria explicar perquè l'història d'aquest MSCL és més complexa, o perquè l'equació per a determinar D_{CaO} no és correcta.

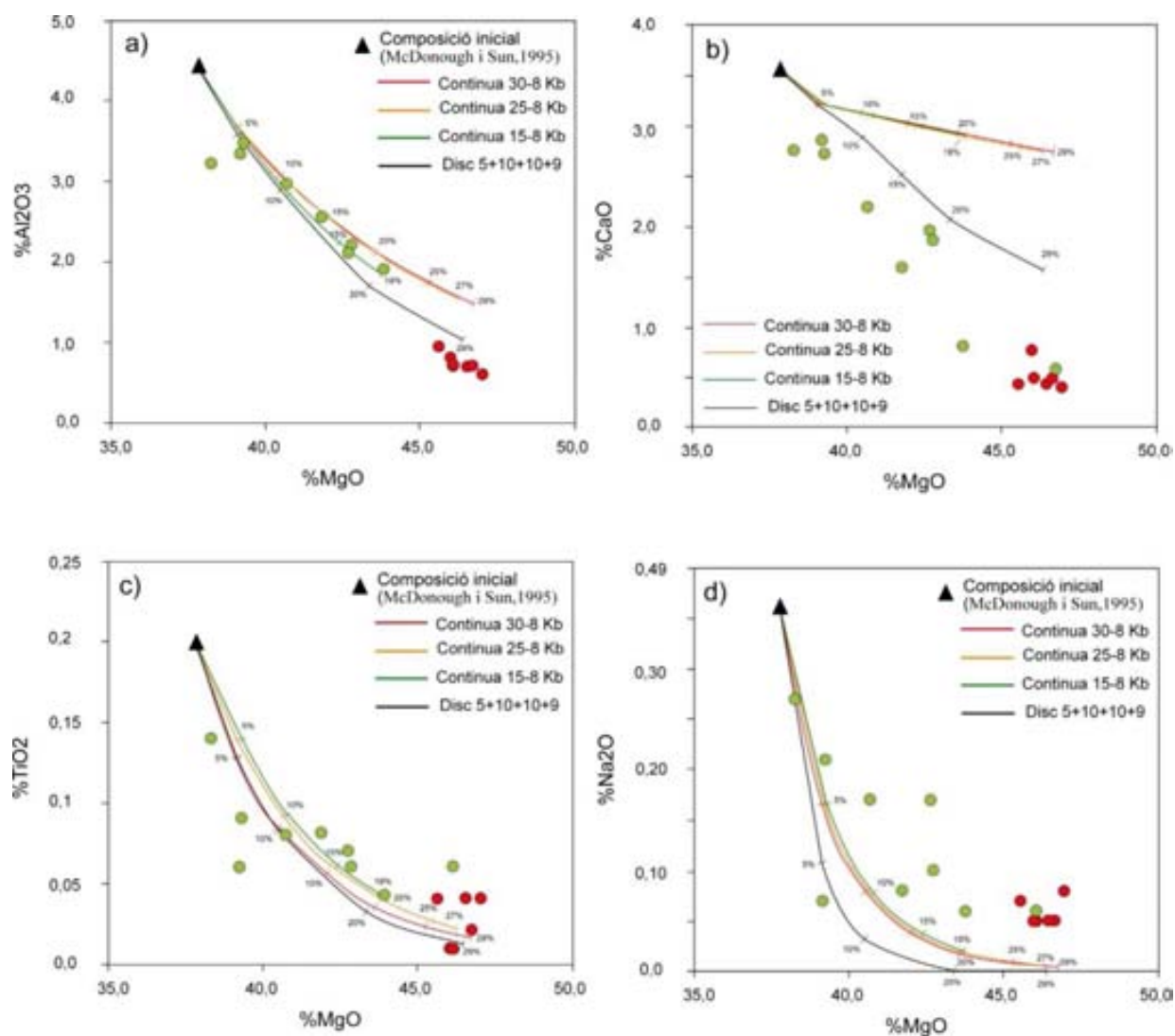


Figura 6.7. Model de fusió fraccionada continua per a diferents rangs de pressió i model de fusió fraccionada discontinua a partir del model de Niu (1997).

6. Geoquímica de roca total.

F(%)	MgO		Al ₂ O ₃		SiO ₂		TiO ₂		FeO		CaO		Na ₂ O	
	15 kb	20 kb	15 kb	20 kb	15 kb	20 kb	15 kb	20 kb	15 kb	20 kb	15 kb	20 kb	15 kb	20 kb
MP (0%)	37,80	37,80	4,45	4,45	45,00	45,00	0,20	0,20	8,05	8,05	3,55	3,55	0,36	0,36
1	38,09	38,08	4,25	4,25	44,97	44,98	0,18	0,18	8,06	8,06	3,53	3,53	0,31	0,31
2	38,37	38,37	4,08	4,09	44,93	44,96	0,17	0,17	8,06	8,06	3,46	3,46	0,27	0,27
3	38,65	38,65	3,92	3,93	44,89	44,93	0,16	0,16	8,07	8,06	3,38	3,39	0,23	0,23
4	38,94	38,94	3,75	3,77	44,85	44,90	0,15	0,15	8,07	8,07	3,30	3,30	0,19	0,19
5	39,22	39,22	3,59	3,62	44,8	44,87	0,14	0,14	8,07	8,07	3,21	3,21	0,17	0,17
6	39,5	39,50	3,44	3,46	44,76	44,84	0,13	0,13	8,07	8,06	3,11	3,11	0,14	0,14
7	39,79	39,79	3,28	3,31	44,71	44,81	0,13	0,13	8,07	8,06	3,01	3,01	0,12	0,12
8	40,06	40,06	3,13	3,17	44,66	44,77	0,12	0,12	8,06	8,05	2,90	2,90	0,10	0,10
9	40,34	40,34	2,99	3,02	44,61	44,73	0,11	0,11	8,06	8,04	2,78	2,79	0,09	0,09
10	40,61	40,61	2,84	2,88	44,55	44,69	0,11	0,11	8,05	8,03	2,66	2,67	0,08	0,08
11	40,88	40,88	2,70	2,75	44,49	44,65	0,10	0,10	8,03	8,02	2,54	2,55	0,07	0,07
12	41,15	41,15	2,57	2,61	44,43	44,61	0,10	0,10	8,02	8,00	2,41	2,42	0,06	0,06
13	41,41	41,41	2,44	2,48	44,37	44,56	0,10	0,10	8,00	7,98	2,27	2,29	0,05	0,05
14	41,66	41,66	2,31	2,35	44,31	44,51	0,09	0,09	7,99	7,96	2,13	2,15	0,05	0,05
15	41,9	41,90	2,18	2,23	44,24	44,46	0,09	0,09	7,96	7,94	1,99	2,01	0,04	0,04
16	42,14	42,14	2,06	2,11	44,17	44,41	0,08	0,08	7,94	7,91	1,84	1,86	0,04	0,04
17	42,36	42,36	1,94	1,99	44,1	44,35	0,08	0,08	7,91	7,89	1,69	1,71	0,04	0,04
18	42,57	42,57	1,82	1,87	44,03	44,29	0,08	0,08	7,89	7,85	1,54	1,56	0,03	0,03
19	42,77	42,77	1,71	1,76	43,95	44,23	0,08	0,08	7,85	7,82	1,38	1,40	0,03	0,03
20	42,95	42,95	1,60	1,65	43,88	44,17	0,07	0,07	7,82	7,78	1,22	1,25	0,03	0,03
21	43,12	43,12	1,49	1,55	43,8	44,10	0,07	0,07	7,78	7,74	1,06	1,09	0,03	0,03
22	43,26	43,26	1,39	1,44	43,71	44,04	0,07	0,07	7,74	7,70	0,90	0,93	0,03	0,03
23	43,39	43,39	1,29	1,35	43,63	43,97	0,07	0,07	7,70	7,65	0,74	0,76	0,03	0,03
24	43,48	43,48	1,19	1,25	43,54	43,90	0,07	0,07	7,65	7,61	0,57	0,60	0,02	0,02
25	43,55	43,55	1,10	1,15	43,46	43,82	0,06	0,06	7,60	7,55	0,41	0,44	0,02	0,02

Taula 6.3. Variació composicional del residu sòlid de la fusió en equilibri isobàrica a partir del model de Niu (1997).

Fusió Fraccionada contínua (15-8 kbar)

F total(%)	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O
MP (0%)	37,8	45	0,2	4,45	8,05	3,55	0,36
5	39,26	44,80	0,14	3,59	8,09	3,21	0,17
6	39,57	44,77	0,13	3,43	8,11	3,18	0,14
7	39,87	44,73	0,12	3,27	8,12	3,16	0,12
8	40,18	44,69	0,11	3,12	8,13	3,14	0,11
9	40,49	44,66	0,10	2,98	8,14	3,12	0,09
10	40,80	44,62	0,09	2,85	8,16	3,10	0,08
11	41,12	44,58	0,09	2,72	8,17	3,07	0,07
12	41,44	44,54	0,08	2,59	8,18	3,05	0,06
13	41,76	44,50	0,07	2,47	8,20	3,03	0,05
14	42,09	44,46	0,07	2,36	8,21	3,01	0,04
15	42,42	44,41	0,06	2,25	8,23	2,99	0,04
16	42,75	44,36	0,06	2,14	8,24	2,97	0,03
17	43,08	44,32	0,05	2,04	8,26	2,95	0,03
18	43,42	44,27	0,05	1,95	8,28	2,92	0,02
19	43,76	44,22	0,05	1,85	8,29	2,90	0,02

Taula 6.4. Variació composicional del residu sòlid de la fusió fraccionada continua per a diferents rangs de P a partir del model de Niu (1997).

Fusió Fraccionada contínua (25-8 kbar)

F total(%)	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O
MP (0%)	37,80	45,00	0,20	4,45	8,05	3,55	0,36
5	39,17	44,94	0,14	3,66	8,03	3,21	0,17
6	39,46	44,93	0,13	3,53	8,04	3,19	0,14
7	39,75	44,92	0,12	3,40	8,04	3,17	0,12
8	40,04	44,91	0,11	3,27	8,04	3,15	0,11
9	40,34	44,90	0,10	3,15	8,04	3,13	0,09
10	40,64	44,88	0,09	3,04	8,05	3,10	0,08
11	40,94	44,87	0,09	2,92	8,05	3,08	0,07
12	41,24	44,86	0,08	2,82	8,05	3,06	0,06
13	41,55	44,84	0,07	2,71	8,06	3,04	0,05
14	41,86	44,82	0,07	2,61	8,06	3,02	0,04
15	42,17	44,80	0,06	2,51	8,07	3,00	0,04
16	42,49	44,78	0,06	2,42	8,08	2,98	0,03
17	42,82	44,75	0,05	2,32	8,09	2,96	0,03
18	43,14	44,72	0,05	2,24	8,10	2,94	0,02
19	43,47	44,69	0,05	2,15	8,11	2,92	0,02
20	43,80	44,66	0,04	2,07	8,12	2,90	0,02
21	44,14	44,62	0,04	1,99	8,13	2,87	0,02
22	44,48	44,59	0,04	1,91	8,14	2,85	0,01
23	44,83	44,55	0,03	1,83	8,16	2,83	0,01
24	45,18	44,50	0,03	1,76	8,17	2,81	0,01
25	45,53	44,46	0,03	1,69	8,19	2,79	0,01
26	45,89	44,41	0,03	1,62	8,20	2,77	0,01
27	46,25	44,35	0,02	1,56	8,22	2,75	0,01

Taula 6.4. Continuació.

Fusió Fraccionada contínua (30-8 kbar)

F total(%)	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O
MP (0%)	37,8	45	0,2	4,45	8,05	3,55	0,36
5	39,11	45,00	0,13	3,68	8,00	3,22	0,17
6	39,39	45,00	0,12	3,55	7,99	3,20	0,14
7	39,67	45,01	0,11	3,42	7,99	3,17	0,12
8	39,96	45,01	0,10	3,30	7,98	3,15	0,11
9	40,24	45,01	0,09	3,18	7,98	3,13	0,09
10	40,53	45,01	0,09	3,07	7,98	3,11	0,08
11	40,82	45,01	0,08	2,96	7,97	3,09	0,07
12	41,12	45,00	0,07	2,85	7,97	3,07	0,06
13	41,41	45,00	0,07	2,75	7,97	3,05	0,05
14	41,72	44,99	0,06	2,65	7,97	3,02	0,04
15	42,02	44,98	0,06	2,55	7,97	3,00	0,04
16	42,33	44,97	0,05	2,46	7,98	2,98	0,03
17	42,65	44,95	0,05	2,37	7,98	2,96	0,03
18	42,97	44,94	0,04	2,28	7,99	2,94	0,02
19	43,29	44,92	0,04	2,19	7,99	2,92	0,02
20	43,62	44,89	0,04	2,11	8,00	2,90	0,02
21	43,95	44,87	0,03	2,03	8,01	2,88	0,02
22	44,28	44,84	0,03	1,95	8,02	2,86	0,01
23	44,62	44,81	0,03	1,88	8,03	2,84	0,01
24	44,97	44,77	0,03	1,80	8,04	2,82	0,01
25	45,31	44,73	0,02	1,73	8,05	2,80	0,01
26	45,67	44,69	0,02	1,67	8,07	2,78	0,01
27	46,02	44,65	0,02	1,60	8,08	2,76	0,01
28	46,38	44,60	0,02	1,54	8,10	2,74	0,01
29	46,75	44,55	0,02	1,47	8,11	2,72	0,00

Taula 6.4. Continuació.

Fusió fraccionada discontinua ($P \leq 30$ kbar)

F total(%)	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O
MP (0%)	37,80	45,00	0,20	4,45	8,05	3,55	0,36
5	39,12	45,00	0,13	3,59	7,99	3,19	0,11
10	40,52	44,98	0,08	2,89	7,95	2,87	0,03
20	43,37	44,87	0,03	1,70	7,82	2,05	0,00
29	46,37	44,54	0,02	1,04	7,83	1,55	0,00

Taula 6.5. Variació composicional del residu sòlid de la fusió fraccionada discontinua amb el model de Niu (1997).

El **model de Walter (1999)** es diferencia de l'anterior en el mètode de càlcul, però utilitza el mateix tipus de fusió. Es basa en les dades experimentals d'Hirose i Kushiro (1993) per a la fusió en equilibri d'una lherzolita fèrtil, entre 1 i 3 GPa, i en les dades experimentals de Walter (1998), per a la fusió en equilibri d'una lherzolita fèrtil comparable a la anterior, entre 3 i 7 GPa. La principal diferència és que utilitza la següent expressió polinòmica per a estimar el % en massa en SiO₂, Al₂O₃, FeO i MgO, en funció de la P i del grau de fusió:

$$\% \text{òxid } (C_L) = \alpha + \beta F + \chi F^2 + \delta F P + \varepsilon P + \phi P^2 \quad (4)$$

on:

F: grau de fusió (% en massa)

P: pressió en GPa

$\alpha, \beta, \chi, \delta, \varepsilon, \phi$: són coeficients de regressió amb diferents valors segons el rang de P (Taula 6.5).

Amb l'equació (4) s'estima la composició del fos (C_L) i per balanç de masses, la composició del sòlid residual complementari (C_s):

$$\% \text{Òxid}(C_s) = \frac{C_0(\%) - F \cdot C_L}{(1 - F)} \quad (5)$$

La taula 6.6 mostra els valors dels coeficients per a diferents intervals de P.

Òxid	P (Gpa)	α	β	χ	δ	ϵ	ϕ
SiO₂	5 -- 7	47,70	0,0879	-0,0010	0,0040	-0,8461	0,0375
	3 -- 5	46,60	0,0889	-0,0010	0,0038	-0,5440	0,021
	1 -- 3	54,24	-0,0257	-0,0007	0,0338	-2,966	-0,014
Al₂O₃	5 -- 7	17,31	-0,0592	-0,0007	0,0184	-1,845	0,0003
	3 -- 5	23,55	-0,1253	-0,0005	0,0284	-3,608	0,1113
	2 -- 3	6,010	-0,1664	-0,00006	0,0250	10,52	-2,59
	1 -- 2	17,44	-0,2201	0,0004	0,0229	4,919	-2,467
FeO	5 -- 7	9,784	-0,0885	0,0005	-0,0033	0,9128	-0,0458
	3 -- 5	5,801	-0,0027	0,0003	-0,0164	1,572	-0,0282
	2 -- 3	6,115	0,0270	0,00003	-0,0177	1,045	0,0806
	1 -- 2	6,587	0,0519	-0,0002	-0,0181	-0,7211	0,7799
MgO	3 -- 7	7,420	0,2105	0,0008	-0,0225	2,417	-0,0167
	1 -- 3	3,605	0,2532	0,0009	-0,0367	3,637	-0,0006

Taula 6.6. Coeficients de regressió utilitzats per Walter (1999) per al càlcul dels diferents components mitjançant l'equació (4).

Pel que fa a la dinàmica de la fusió en un mantell subcontinental, aquesta podria variar entre una fusió en equilibri i una fusió fraccionada polibàrica, per ascens d'un mantell passiu, és a dir, per fusió columnar com en el model de Niu.

La model·lització es fa com s'indica a la figura 6.8.

Model de fusió fraccionada polibàrica

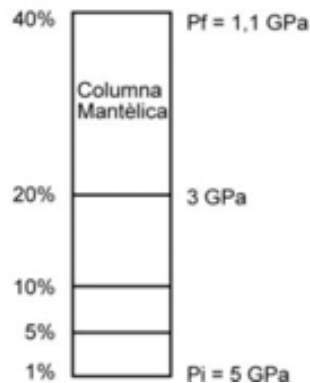


Figura 6.8. Model de fusió fraccionada polibàrica de Walter (1999), explicació en el text.

S'ha d'assumir, a més d'una fusió columnar:

- L'extracció d'1% de fos per cada 0,1 Gpa de descompressió.
- La composició del fos extret en cada P, seria equivalent a la d'una fusió en equilibri a la P d'extracció, per a un grau de fusió (F) igual al total acumulat.

La composició del fos acumulat de la columna de fusió és la suma de totes les extraccions de fusió incremental, és a dir, per a un element c, la composició del fos acumulat C_t serà:

$$C_t = \sum_{j=0}^{(P_i-P_f)} c_{P_i-j}^{j+1} / (P_i - P_f) + 1 \quad (6)$$

On:

$C^{j+1}_{P_i-P_j}$: Composició del fos incremental

P_i : P inicial de fusió

P_f : P final de cada increment de fusió

j: nº d'interval·ls de fusió

En aquest estudi només s'ha model·litzat la fusió en equilibri de MgO i Al_2O_3 , a partir d'un MP amb 38% de MgO i 4% d' Al_2O_3 (Walter, 1999), que són composicions comparables als valors de McDonough i Sun (1995). Els resultats d'una fusió en equilibri a 1,5, 2,5 i 3,0 GPa són a la taula 6.7 (Fig. 6.9). Els valors per a fusió fraccionada polibàrica per a diferents rangs de P serien els de la taula 6.8, a partir de Walter(1999).

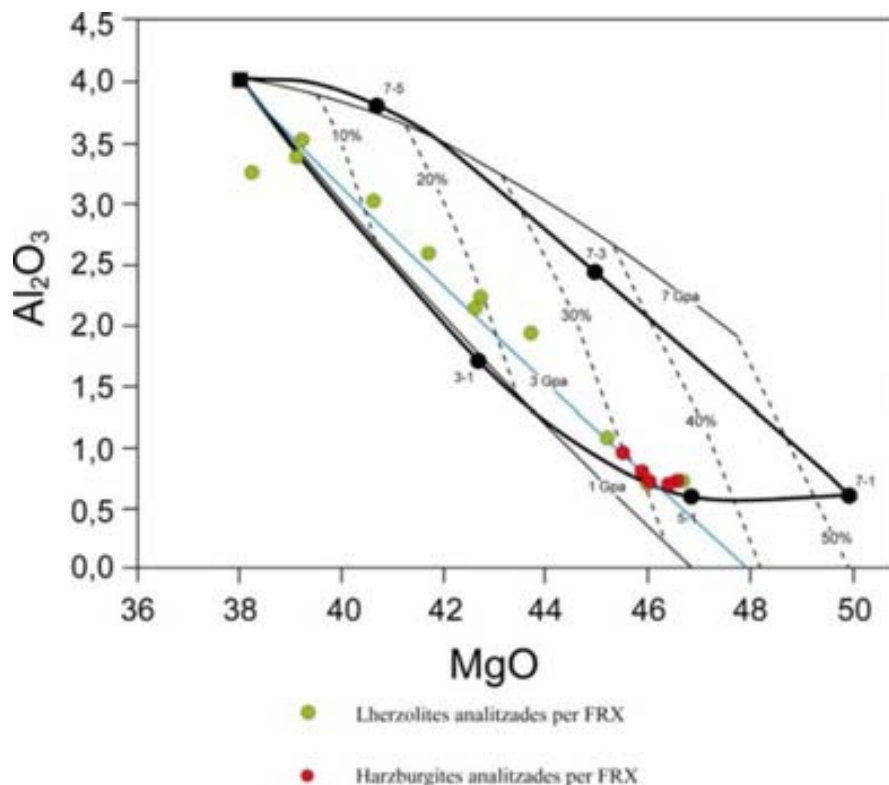


Figura 6.9. Diagrama de variació de Al_2O_3 vs MgO (en % en pes) que reproduïx els models de fusió en equilibri a P constant (batch) (línies discontinues) i de fusió fraccionada polibàrica (línies contínues gruixudes) de Walter (1999).

F(%)	15 kb		20 kb		25 kb		30 kb	
	Al ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	MgO
1	3,85	38,29	3,87	38,27	3,88	38,25	3,90	38,24
2	3,70	38,58	3,75	38,55	3,76	38,51	3,79	38,47
3	3,54	38,88	3,62	38,82	3,63	38,77	3,69	38,71
4	3,39	39,17	3,49	39,10	3,51	39,03	3,59	38,95
5	3,24	39,47	3,36	39,38	3,39	39,29	3,48	39,20
6	3,10	39,77	3,23	39,66	3,27	39,55	3,38	39,44
7	2,95	40,07	3,11	39,94	3,14	39,82	3,28	39,69
8	2,80	40,37	2,98	40,23	3,02	40,08	3,17	39,94
9	2,65	40,68	2,85	40,52	2,89	40,35	3,07	40,19
10	2,51	40,99	2,72	40,80	2,77	40,62	2,96	40,44
11	2,36	41,29	2,59	41,09	2,64	40,89	2,86	40,70
12	2,21	41,60	2,46	41,39	2,52	41,17	2,75	40,95
13	2,07	41,92	2,33	41,68	2,39	41,45	2,65	41,21
14	1,93	42,23	2,20	41,98	2,27	41,72	2,54	41,47
15	1,78	42,55	2,07	42,27	2,14	42,00	2,43	41,73
16	1,64	42,86	1,94	42,57	2,01	42,28	2,33	41,99
17	1,50	43,18	1,81	42,88	1,88	42,57	2,22	42,26
18	1,35	43,51	1,68	43,18	1,75	42,85	2,11	42,53
19	1,21	43,83	1,55	43,48	1,62	43,14	2,01	42,80
20	1,07	44,15	1,42	43,79	1,49	43,43	1,90	43,07
21	0,93	44,48	1,28	44,10	1,36	43,72	1,79	43,34
22	0,79	44,81	1,15	44,41	1,23	44,01	1,68	43,61
23	0,65	45,14	1,02	44,72	1,10	44,31	1,57	43,89
24	0,51	45,47	0,89	45,04	0,97	44,60	1,46	44,17
25	0,38	45,81	0,75	45,36	0,84	44,90	1,35	44,45
26	0,24	46,14	0,62	45,67	0,70	45,20	1,24	44,73
27	0,10	46,48	0,49	45,99	0,57	45,50	1,13	45,02
28	-0,04	46,82	0,35	46,32	0,44	45,81	1,02	45,30
29	-0,17	47,16	0,22	46,64	0,30	46,11	0,91	45,59
30	-0,31	47,51	0,08	46,97	0,16	46,42	0,80	45,88
31	-0,45	47,85	-0,05	47,29	0,03	46,73	0,69	46,17
32	-0,58	48,20	-0,19	47,62	-0,11	47,04	0,58	46,47
33	-0,72	48,55	-0,33	47,95	-0,25	47,36	0,46	46,76
34	-0,85	48,90	-0,46	48,29	-0,39	47,67	0,35	47,06
35	-0,98	49,26	-0,60	48,62	-0,53	47,99	0,24	47,36
36	-1,12	49,61	-0,74	48,96	-0,67	48,31	0,12	47,66
37	-1,25	49,97	-0,88	49,30	-0,81	48,63	0,01	47,96
38	-1,39	50,33	-1,01	49,64	-0,96	48,95	-0,11	48,27
39	-1,52	50,69	-1,15	49,98	-1,10	49,28	-0,22	48,57
40	-1,65	51,05	-1,29	50,33	-1,25	49,61	-0,34	48,88

Taula 6.7. Valors de Al₂O₃ i MgO del residu obtingut amb diferents graus de fusió amb el model de fusió en equilibri de Walter (1999) a partir d'una composició de 4% en Al₂O₃ i 38% MgO.

Es pot observar que per fusió fraccionada polibàrica (fins a 20%) entre 3 i 1 GPa, el contingut en Al₂O₃ i en MgO del residu es podria comparar amb el de la majoria de les lherzolites, però per a explicar la composició de les lherzolites menys fèrtils i de les harzburgites, es necessitaria entorn a un 30± 5% de fusió fraccionada polibàrica, en l'interval de 5-1 GPa. Aquest grau de fusió seria una mica més petit, si considerem que la fusió en equilibri a 2.5 GPa (Taula 6.7), que representaria la P mitjana d'un interval de fusió fraccionada polibàrica entre 4 i 1,0 GPa (no calculada), arriba al contingut en

MgO i Al_2O_3 de la harzburgita analitzada més refractària, entre el 27 i 31% de fusió. Això s'explicaria per el comportament més compatible del MgO en disminuir la P (Walter, 1999).

Rang P de fusió	7-1.1	5-1.1	3-1.1	7-3.1	7-5.1
P mitjana	4	3	2	5	6
F%	60	40	20	40	20
% Al_2O_3	0,6	0,6	1,7	2,4	3,8
% MgO	50,0	46,9	42,7	45,0	40,7

Taula 6.8. Valors de % Al_2O_3 i %MgO per a una fusió fraccionada polibàrica a diferents rangs de P (en GPa).

En resum, amb els dos models s'arriba a condicions similars pel que fa referència al grau de fusió per a explicar les lherzolites i les harzburgites, però en el model de Walter, per al mateix grau de fusió es necessitaria una descompressió més important i la major part de la fusió tindria lloc en el domini d'estabilitat de les lherzolites amb granat. En tots dos models, l'ascens culminaria al límit d'estabilitat amb les lherzolites amb plagiòclasis. Amb les dades disponibles, és difícil escollir entre els dos models, però tenint en compte que les característiques dels xenòlits no són típicament cratòniques, i que les proves d'una fusió en el domini d'estabilitat del granat són més l'excepció que la regla (Bianchini et al., 2007; Galán et al., 2008), una fusió parcial majoritàriament en el domini d'estabilitat de l'espinel·la seria la més probable.

6.3. ELEMENTS TRAÇA

La concentració d'alguns elements traça de les 19 mostres (11 lherzolites i 8 harzburgites) es pot veure a la taula 6.9. En cursiva s'han ressaltat les quatre mostres problemàtiques anteriorment esmentades (lherzolites: BB-81-04, BB-154-04; harzburgites: BB-93-04, BB-96-04) que es projectaran amb símbols diferents en algunes figures. També es mostren els límits de detecció per als diferents elements.

D'altra banda, a les figures 6.10 i 6.11 s'han projectat els diagrames de variació dels elements traça, agrupats en elements de transició (compatibles i mitjanament incompatibles), a més del Ga (Fig. 6.10), elements de transició de camp de polarització gran (HFSE en anglès), com el Zr, Y, algunes Terres Rares (REE), i finalment elements de gran radi iònic (LILE en Anglès), com el Rb, Ba Sr (Fig. 6.11), respecte del %MgO. En aquestes figures també s'han projectat les lherzolites i harzburgites de Bianchini et al. (2007). A les figures 6.10a i b es pot observar que Ni i Co mostren un comportament compatible, amb un increment gradual de lherzolites a harzburgites. La correlació positiva amb el MgO és força bona, especialment en el cas del Ni. Per contra, V i Ga, mostren un comportament incompatible, amb una correlació negativa molt bona, sobretot en el cas del V vs. MgO (Fig. 6.10c y d). Caldria mencionar que

algunes harzburgites (taula 6.9) tenen una concentració de Ga per sota del seu límit de detecció i no estan projectades.

Dels HFSE, Zr, La i Ce (Figs. 6.11a-c) mostren una dispersió important. Pel contrari, Y, Yb i Er, en aquells xenòlits on la seva concentració es superior al límit de detecció, mostren una variació gradual i una correlació negativa bona amb MgO (Figs. 6.11d-f). Finalment, els LILE es projecten també amb una dispersió important (Figs. 11g-i). És destacable que la mostra CA-47-05, caracteritzada per la presència de venes i bosses de basalt, té valors anòmalament elevats en els LILE. A la figura 6.11, les lherzolites i les harzburgites de Bianchini et al. (2007) es projecten separades unes d'altres, com ja passava amb els diagrames de variació de components majors (Fig. 6.2). Així doncs, les correlacions i dispersions observades indicarien que l'evolució de Ni, Co, V, Ga, Y i les Terres Rares Pesades (HREE en Anglès) estaria influenciada per un procés de fusió parcial, mentre que el comportament dels LILE i de les Terres Rares Lleugeres (LREE) sembla estar influenciat per processos metasomàtics posteriors.

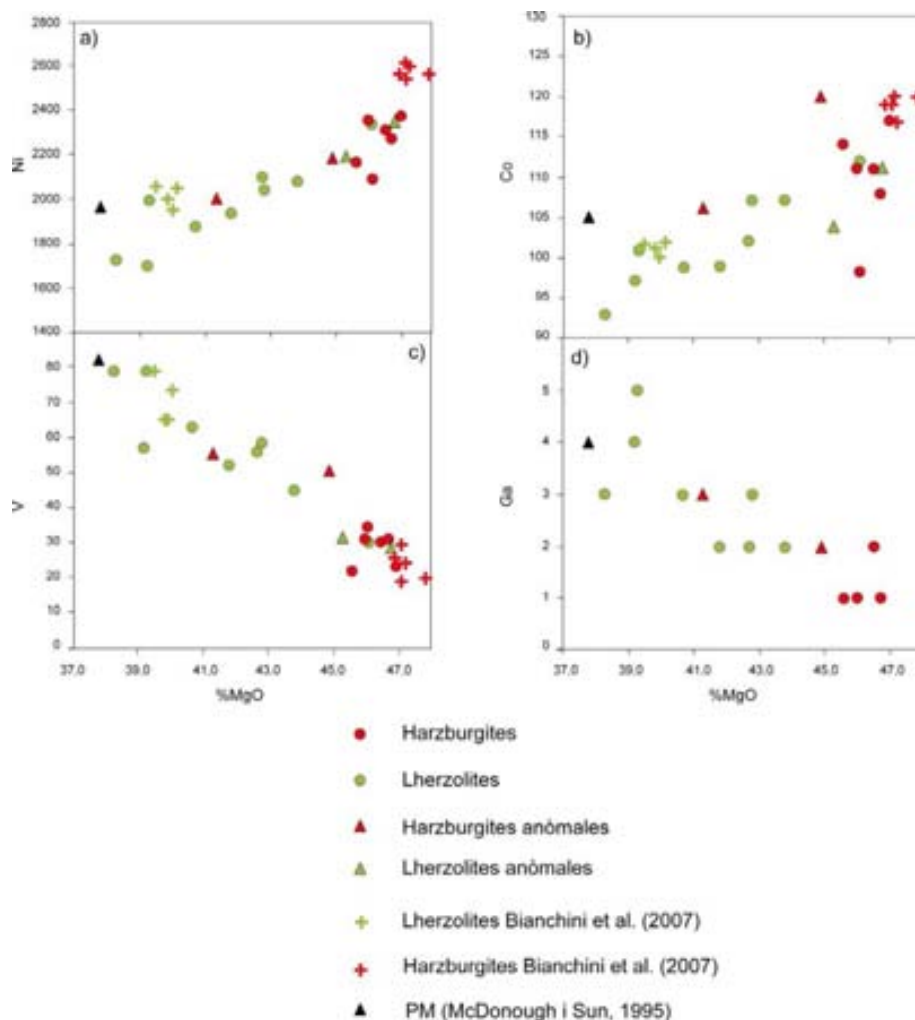


Figura 6.10. Projectió d'alguns elements de transició i Ga (ppm) respecte %MgO.

6. Geoquímica de roca total.

Elements	Límit detecció	<i>BB-81-04</i>	<i>BB-154-04</i>	<i>BB-179-04</i>	<i>CA-44-05</i>	<i>CA-45-05</i>	<i>CA-36-04</i>	<i>BB-139-04</i>	<i>CA-47-05</i>	<i>BB-13-05</i>	<i>BB-06-05</i>	<i>BB-96-05</i>	<i>BB-178-04</i>	<i>CA-49-05</i>	<i>CA-22-05</i>	<i>BB-38-05</i>	<i>BB-04-05</i>	<i>BB-96-04</i>	<i>BB-93-04</i>	<i>BB-180-04</i>
		Lz	Lz	Lz	Lz	Lz	Lz	Lz	Lz	Lz	Lz	Lz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz
Rb	0,20	<i>0,50</i>	<i>0,80</i>	0,30	0,20	0,70	0,40	0,20	1,20	0,30	0,30	0,40	0,30	0,70	<0.2	0,20	0,30	<i>0,60</i>	<i>0,40</i>	0,30
Sr	0,10	<i>9,50</i>	<i>10,60</i>	1,90	8,20	14,60	4,50	6,40	93,90	9,10	6,30	3,90	6,50	7,50	0,90	6,80	1,50	<i>12,00</i>	<i>10,20</i>	5,60
Y	0,50	<0.5	<i>0,60</i>	<0.5	3,40	2,00	2,70	1,90	1,50	1,80	0,80	2,50	0,60	<0.5	<0.5	0,50	<0.5	<i>1,40</i>	<i>2,40</i>	<0.5
Zr	0,50	<i>1,80</i>	<i>3,70</i>	2,70	4,60	4,60	2,50	2,70	1,40	1,60	1,40	2,80	1,90	2,70	1,60	2,60	0,50	<i>3,00</i>	<i>5,10</i>	2,00
Nb	1,00	<1	<i>1,00</i>	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ba	0,50	<i>3,60</i>	<i>10,30</i>	1,50	4,60	8,40	1,70	3,10	10,80	4,80	4,40	5,10	4,20	8,90	1,50	3,40	2,70	<i>4,90</i>	<i>6,30</i>	3,20
La	0,10	<i>0,80</i>	<i>1,40</i>	0,40	1,30	2,50	1,90	0,30	0,20	1,00	0,90	2,50	0,90	1,00	<0.1	1,80	1,70	<i>0,60</i>	<i>0,40</i>	0,60
Ce	0,10	<i>1,20</i>	<i>1,80</i>	0,40	0,70	1,80	0,70	0,50	0,60	0,90	1,30	1,10	1,20	1,50	0,30	1,50	0,60	<i>1,30</i>	<i>0,80</i>	0,90
Pr	0,05	<i>0,18</i>	<i>0,25</i>	0,07	0,22	0,28	0,21	0,10	0,15	0,21	0,19	0,25	0,21	0,28	0,13	0,25	0,17	<i>0,22</i>	<i>0,14</i>	0,12
Nd	0,10	<i>0,60</i>	<i>1,00</i>	0,20	0,80	1,00	0,80	0,50	0,60	0,80	0,50	0,80	0,60	0,80	0,40	0,90	0,50	<i>0,90</i>	<i>0,70</i>	0,40
Sm	0,10	<i>0,20</i>	<i>0,20</i>	<0.1	0,30	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,10	0,20	0,20	0,10	<0.1	0,20	<0.1	<i>0,30</i>	<i>0,30</i>	0,10
Eu	0,05	<i>0,06</i>	<i>0,07</i>	<0.05	0,17	0,17	0,17	0,09	0,15	0,13	0,10	0,16	0,05	0,11	0,10	0,12	0,09	<i>0,12</i>	<i>0,14</i>	<0.05
Gd	0,05	<i>0,10</i>	<i>0,16</i>	0,11	0,42	0,28	0,35	0,25	0,21	0,18	0,13	0,31	0,19	0,08	0,07	0,10	<0.05	<i>0,30</i>	<i>0,28</i>	0,09
Tb	0,05	<0.05	<0.05	<0.05	0,09	0,06	0,07	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0,06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Dy	0,05	<i>0,06</i>	<i>0,12</i>	0,06	0,53	0,30	0,46	0,28	0,25	0,25	0,15	0,40	0,11	0,11	<0.05	0,10	<0.05	<i>0,24</i>	<i>0,43</i>	0,09
Ho	0,05	<0.05	<0.05	<0.05	0,14	0,07	0,10	0,07	0,06	0,06	<0.05	0,09	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<i>0,06</i>	<i>0,09</i>	<0.05
Er	0,05	<0.05	<i>0,05</i>	<0.05	0,48	0,26	0,33	0,22	0,21	0,20	0,13	0,28	<0.05	0,06	<0.05	0,06	<0.05	<i>0,15</i>	<i>0,26</i>	0,05
Tm	0,05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Yb	0,10	<0.1	<0.1	<0.1	0,40	0,20	0,30	0,20	0,20	0,20	0,10	0,30	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<i>0,10</i>	<i>0,30</i>	<0.1
Lu	0,05	<0.05	<0.05	<0.05	0,06	<0.05	0,05	0,06	<0.05	<0.05	<0.05	0,06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<i>0,05</i>	<0.05
Hf	1,00	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ta	0,50	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Pb	5,00	<5	<5	<5				<5					<5					<5	<5	<5
Th	0,10	<i>0,20</i>	<i>0,10</i>	<0.1	<0.1	0,10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
U	0,05	<0.05	<i>0,05</i>	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<i>0,05</i>	<0.05	<0.05
V	5,00	<i>28</i>	<i>31</i>	30	79	56	79	52	57	58	45	63	23	30	31	31	34	<i>50</i>	<i>55</i>	22
Co	0,50	<i>111</i>	<i>104</i>	112	93	102	101	99	97	107	107	99	117	111	111	108	98	<i>120</i>	<i>106</i>	114
Ni	5,00	<i>2340</i>	<i>2180</i>	2330	1730	2100	1994	1930	1700	2040	2080	1880	2370	2310	2360	2270	2090	<i>2170</i>	<i>1990</i>	2160
Ga	1,00	<1	<1	<1	3,00	2,00	5,00	2,00	4,00	3,00	2,00	3,00	<1	2,00	1,00	1,00	<1	<i>2,00</i>	<i>3,00</i>	1,00
(La/Yb)N					2,21	8,49	4,30	1,02	0,68	3,40	6,11	5,66						4,08	0,91	
(La/Er)N			18,90		1,83	6,49	3,89	0,92	0,64	3,38	4,67	6,03		11,25		20,25		2,70	1,04	8,10
(Ce/Yb)N					0,46	2,36	0,61	0,66	0,79	1,18	3,41	0,96						3,41	0,70	
(Ce/Er)N			9,40		0,38	1,81	0,55	0,59	0,75	1,17	2,61	1,03		6,53		6,53		2,26	0,80	4,70
Eu/Eu*		1,29	1,19		1,46	2,19	1,96	1,23	2,23	2,09	2,67	1,96	0,78	3,75		2,59		1,22	1,47	0,00
Ce/Ce*		0,77	0,74	0,58	0,32	0,52	0,27	0,70	0,84	0,48	0,76	0,34	0,67	0,69		0,54	0,27	0,87	0,82	0,81

Taula 6.9. Concentracions en elements traça de les diferents mostres. En cursiva les mostres anòmales.

D'altra banda, si aquells elements de comportament mòbil durant el metasomatisme estan relacionats, caldria esperar alguna correlació positiva entre ells. A la figura 6.12 es pot observar que Zr, Rb, Ba i Sr no mostren cap correlació amb La, però si que mostren una correlació positiva amb Ce. Per contra, Y, Yb i Er no mostren cap correlació ni amb La ni amb Ce (Fig. 6.13), la qual cosa confirmaria que aquests tres elements no estan afectats per processos metasomàtics posteriors a la fusió. El fet que el La no mostri cap correlació amb els altres elements mòbils pot ser degut a un problema analític.

Si considerem que Y, Yb i Er no semblen afectats pel metasomatisme posterior a la fusió mantèl·lica, i si a més tenim en compte que són tres elements incompatibles que tenen un grau de incompatibilitat semblant, és a dir, el seu coeficient de distribució global (D) és comparable (Rollinson, 1993), aquests elements haurien de mantenir entre ells una relació constant i comparable a la del protolit, si aquest va ser únic, durant el procés de fusió parcial. A la figura 6.14a-b es pot veure que la correlació tant de Y vs Er com de Y vs Yb és força bona, i que a més el pendent de la recta que defineixen (7,3 i 7,5 respectivament) és comparable a les relacions Y/Er i Y/Yb del MP (9,8 totes dues).

Pel que fa als espectres de REE (Fig. 6.15), es pot veure que la majoria de les lherzolites, excepte BB-179-04, es caracteritzen per un contingut en HREE igual o superior al condrit CI (Fig. 6.15a). A més, la relació $(\text{Gd/Yb})_N$ és molt propera a 1, és a dir, no hi ha fraccionament entre les HREE. La mostra BB-179-04, que a la figura 6.15a és la més empobrida en REE, és la lherzolita menys fèrtil (6,7% de clinopiroxè) de les seleccionades per a analitzar. Pel que fa a la relació LREE/HREE, només dues lherzolites (BB-139-04, BB-47-05) estan lleugerament empobrides en LREE [$(\text{La/Er})_N$ o $(\text{Ce/Er})_N$: 0,6 i 0,9 en tots dos casos], mentre que la resta presenta un fraccionament lleuger a moderat [$(\text{La/Er})_N$ entre 1,8 i 6,5]. En canvi, els valors de $(\text{Ce/Er})_N$ van de 0,4 a 1,8, degut a que hi ha anomalies negatives en Ce en la majoria de les mostres (Ce/Ce^* entre 0,3 i 0,8, on $\text{Ce/Ce}^* = \text{Ce}_N / \sqrt{\text{La}_N \cdot \text{Pr}_N}$). La majoria de les lherzolites també presenten una anomalia positiva en Eu (Eu/Eu^* entre 1,2 i 2, on $\text{Eu/Eu}^* = \text{Eu}_N / \sqrt{\text{Sm}_N \cdot \text{Gd}_N}$). Aquesta anomalia podria reflectir l'anomalia positiva en Eu que presenta el clinopiroxè d'aquestes roques (Fig. 10a de Galán et al., 2008).

Si comparem els espectres REE de roca total de les lherzolites amb els del seu clinopiroxè (Galán et al. 2008), mineral que capta la major concentració de REE d'aquestes roques, s'observa que la majoria dels espectres de roca total estan més enriquits en LREE que els del clinopiroxè; la major part d'aquests últims tenen $(\text{LREE/HREE})_N \leq 1$. Això s'explicaria perquè els elements més incompatibles resideixen no només a la estructura cristal·lina dels minerals mantèl·lics, sinó també a la interfase (límits de gra) i en inclusions inter- i intra-granulars de fos (Hiraga y Kohlstedt, 2009).

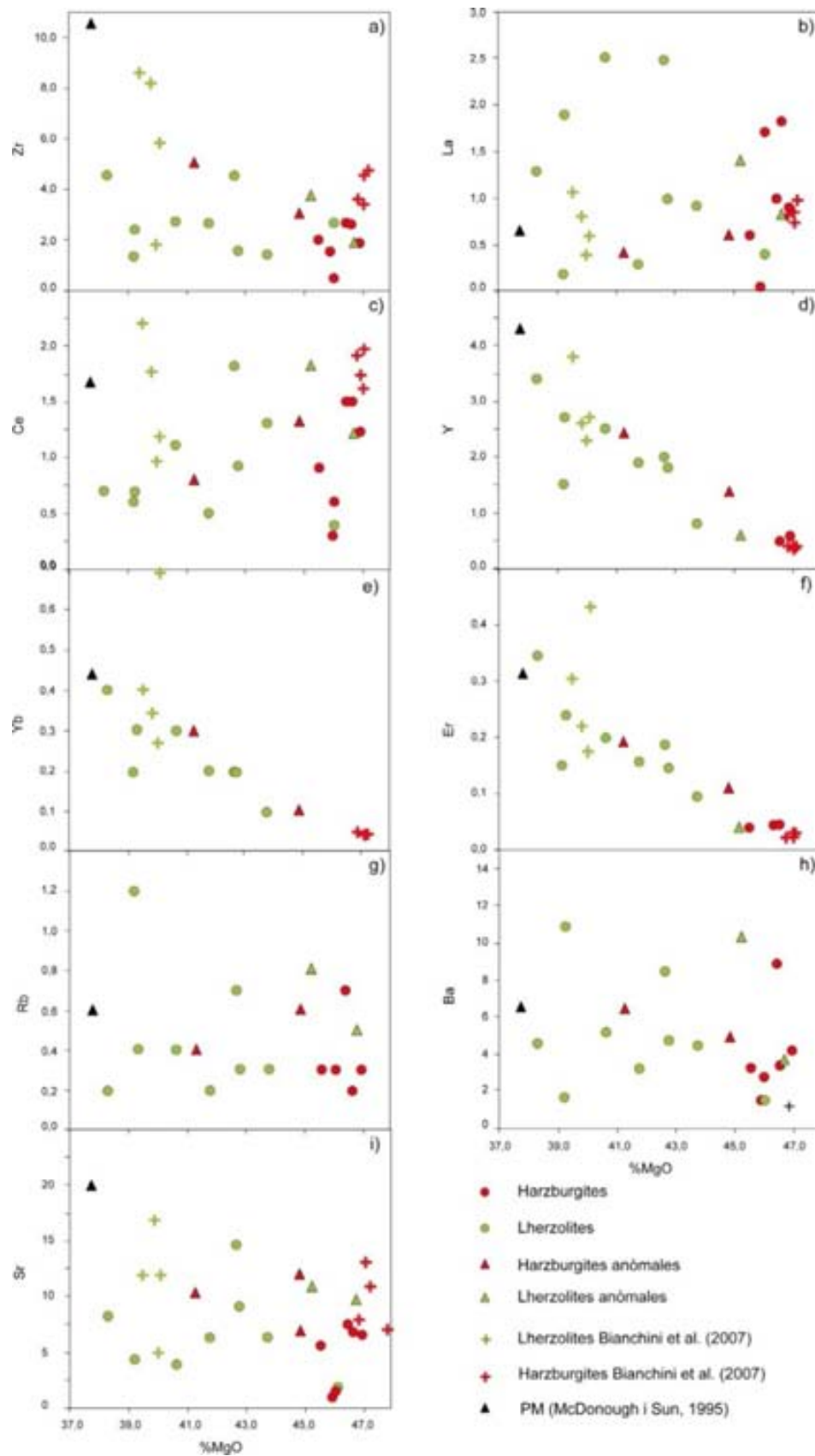


Figura 6.11. Diagrames de variació d'alguns elements traça (HFSE, LILE) vs. %MgO. Símbols com a la figura 6.10.

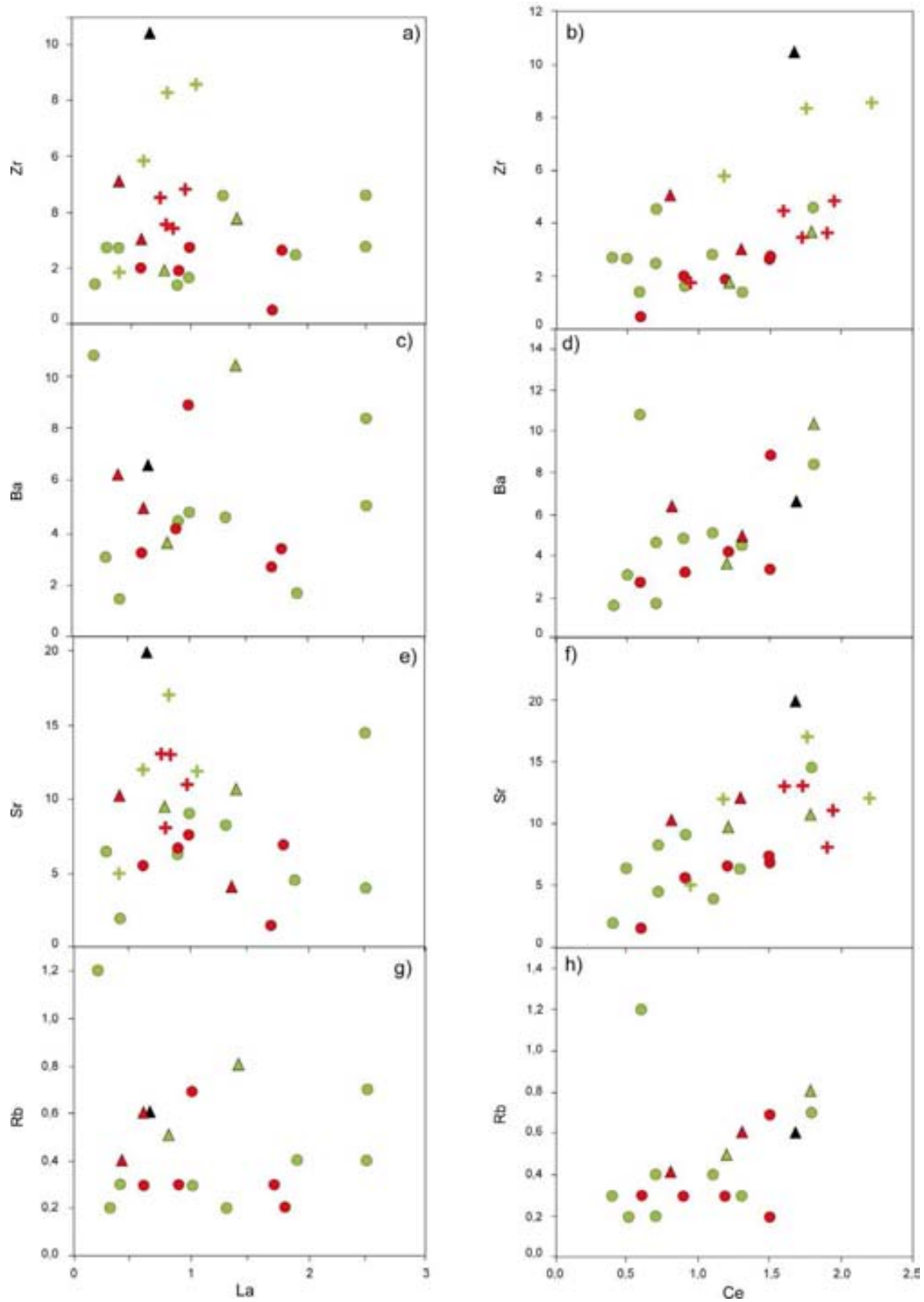


Figura 6.12. Covariació entre alguns elements traça de comportament mòbil.

Totes les harzburgites tenen espectres REE similars entre ells i semblants al de la lherzolita més empobrida (BB-179-04). Es diferencien clarament dels de les altres lherzolites perquè el contingut en HREE i en la majoria de les Terres Rares Mitjanes (MREE en Anglès) està sempre per sota dels valors condrítics (Fig.6.15b). En algunes harzburgites, alguns d'aquests elements es troben també per sota del límit de detecció (Taula 6.9). Per contra, els valors de LREE són comparables als de les lherzolites, estan fortament fraccionades de LREE a HREE, tal i com es veu a la figura 6.14. Això es tradueix en uns valors de $(La/Er)_N$ i $(Ce/Er)_N$ elevats, entre 8 i 20 i entre 4,7 i 6,5 respectivament. Per altra banda, totes tenen anomalies negatives en Ce (Ce/Ce^* entre 0,3 i 0,8), i anomalies positives en Eu (Eu/Eu^* entre 2,5 i 3,7), excepte la BB-178-04 amb un Eu/Eu^* de 0,7 (Taula 6.9). El fraccionament important de LREE respecte a HREE en les harzburgites s'observa també en la majoria del seu clinopiroxè (Galán et al. 2008; Fig. 10c), però en aquest últim no existeix una anomalia positiva tant marcada en Eu.

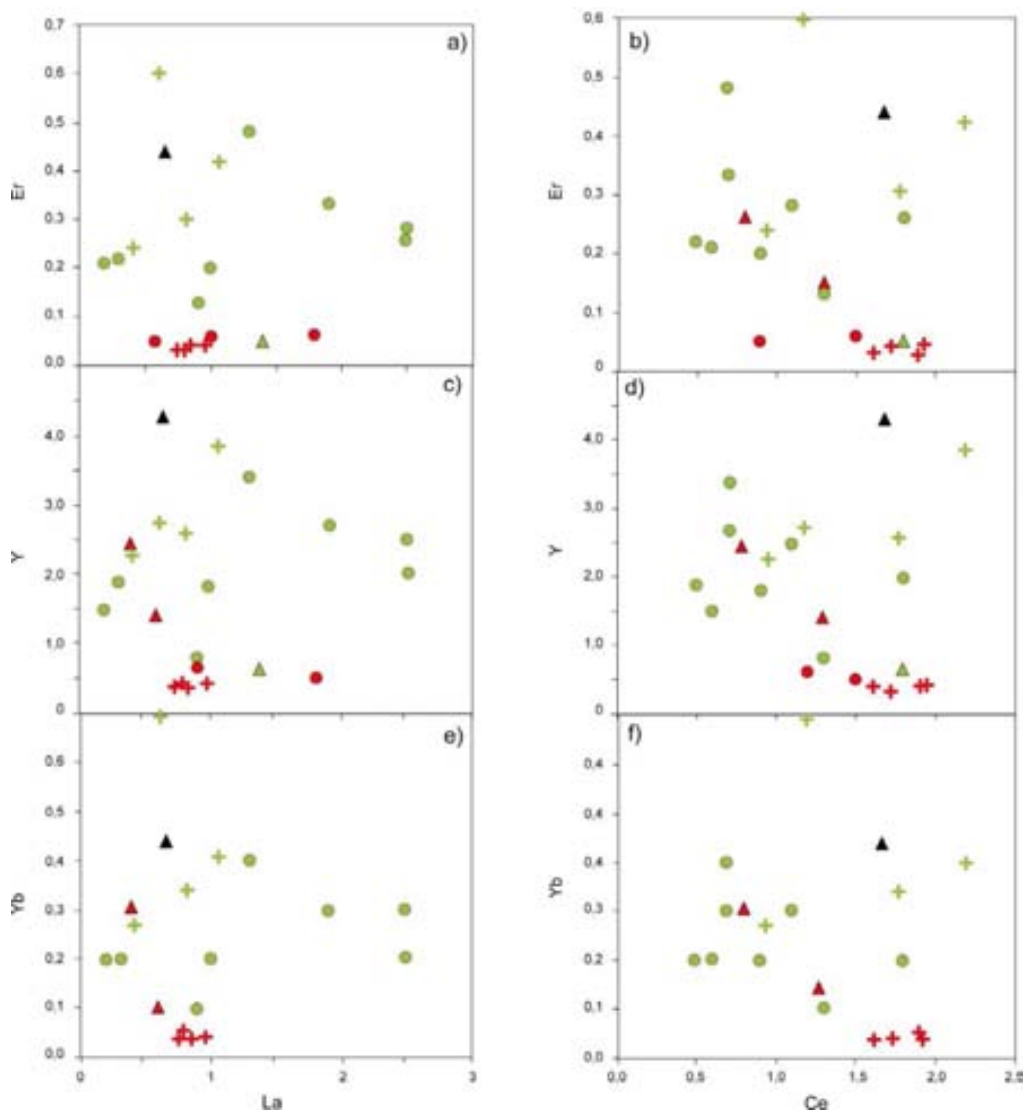


Figura 6.13. Covariació de Y, Yb i Er vs. La i Ce. Símbols com a les figures anteriors. Veure explicació en el text.

A la figura 6.15 no es projecten les 4 mostres anòmales ja esmentades, però si el rang des espectres dels xenòlits estudiats per Bianchini et al. (2007). Es poden constatar algunes diferències, per exemple, la majoria de les seves lherzolites tenen un contingut en HREE superior a les estudiades aquí, si bé el grau de fraccionament entre HREE és també quasi inexistent, excepte en una lherzolita amb $(\text{Gd/Yb})_N < 1$ (mostra Olt4f). Aquesta mateixa mostra es caracteritza també per un empobriment en MREE. La forma d'U d'aquest espectre podria reflectir l'influència del granat durant el procés de fusió, i encara que no s'ha observat en cap de les nostres lherzolites, si que es va trobar en un clinopiroxè (lherzolita SD.98.2; Fig. 10a de Galán et al., 2008). A més, el fraccionament de LREE respecte a HREE $(\text{La/Yb})_N$ no existeix o és només lleugerament superior a 1 a les lherzolites de Bianchini et al. (2007). Finalment, no s'observa cap anomalia en Ce al seus espectres, però també algunes de les seves lherzolites mostren una petita anomalia en Eu. Els espectres de les seves harzburgites són semblants als nostres en el grau de fraccionament de LREE respecte de HREE, però presenten petites anomalies negatives en Eu i cap anomalia en Ce.

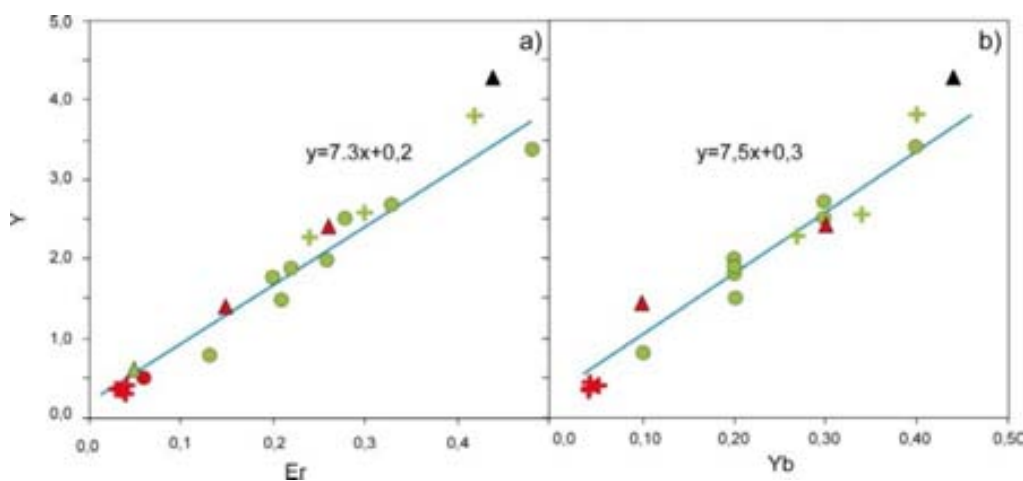


Figura 6.14. Covariació de Y vs. Er i Yb. També s'ha calculat l'equació de la recta corresponent en cada cas (dades en ppm).

Tots els espectres de la figura 6.15 ens indiquen, com les figures 6.11d-f, que les HREE disminueixen gradualment de les lherzolites a les harzburgites, però que tot i que l'enriquiment en LREE és comparable en tots dos tipus, la relació LREE/HREE és major a les harzburgites. Això voldria dir que lherzolites i harzburgites podrien estar afectades per metasomatisme, però que la seva influència seria major a les harzburgites.

De manera similar amb el que es va fer amb els components majors, el diagrama de la figura 6.16 serveix per a comparar els espectres REE dels xenòlits estudiats amb els de la sèrie nord i sud del MCF (Lenoir et al., 2000). La sèrie nord es caracteritza per un fraccionament força constant entre les LREE i molt variable entre les HREE, presentant varis espectres en forma d'U. Al contrari, la sèrie sud té les HREE poc fraccionades $[(\text{Eu/Er})_N \approx 1]$, mentre que el fraccionament entre les LREE és molt variable. La tendència dels xenòlits de Catalunya és a seguir l'evolució de la sèrie sud del MCF en el diagrama de la figura 6.16, que compara el fraccionament entre les LREE $[(\text{Ce/Sm})_N]$ respecte del fraccionament entre les HREE $[(\text{Eu/Er})_N]$.

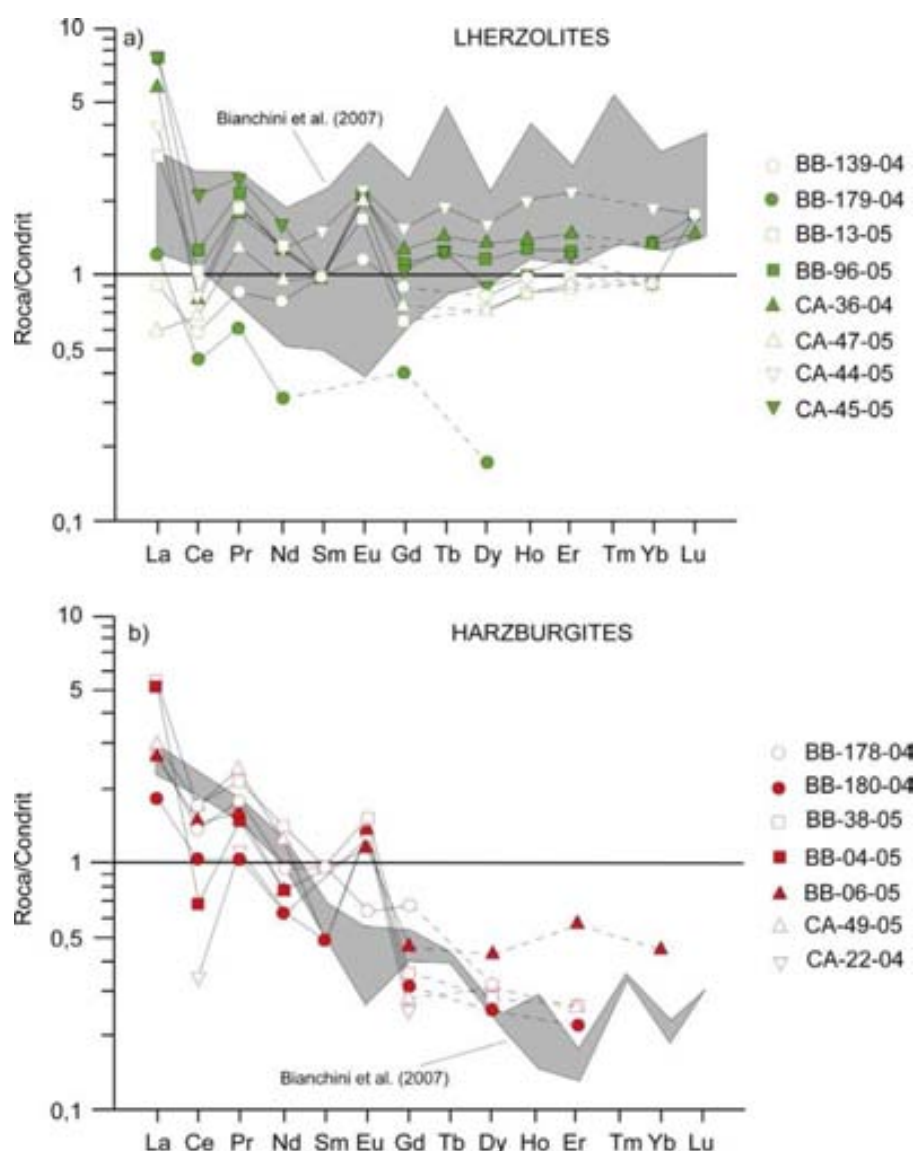


Figura 6.15. Espectres de REE. Valors de normalització de McDonough i Sun (1995). En gris les dades de Bianchini et al. (2007).

Els diagrames multielementals, en els que elements traça són normalitzats respecte als valors del MP, són complementaris dels espectres de REE alhora d'avaluar els processos mantèlics. A la figura 6.17 apareixen aquests diagrames per a les lherzolites i les harzburgites de la taula 6.9, sense les 4 mostres anòmales. Tot i que alguns elements traçadors importants com el Th, U, Nb, Ta o Hf es troben per sota del límit de detecció, podem observar que quasi totes les lherzolites tenen una concentració en elements LILE per sota dels valors del MP, és a dir, encara que aquests elements semblen afectats per metasomatisme (Fig. 6.11g-i), aquest no produeix un augment massa notable en la seva concentració. Com a excepció esta la mostra CA-47-05, mencionada en diverses ocasions per la presència de venes i bosses basàltiques. Però tot i la seva concentració anòmla en Rb, Ba i sobretot en Sr, és una de les lherzolites més empobrides en REE, incloses les LREE (Figs 6.15a i 6.17a). També a la figura 6.17a s'observa que, exceptuant el La, totes les REE tenen una concentració per sota dels valors del MP i s'observen anomalies negatives en Sr, Zr i Ti respecte les MREE.

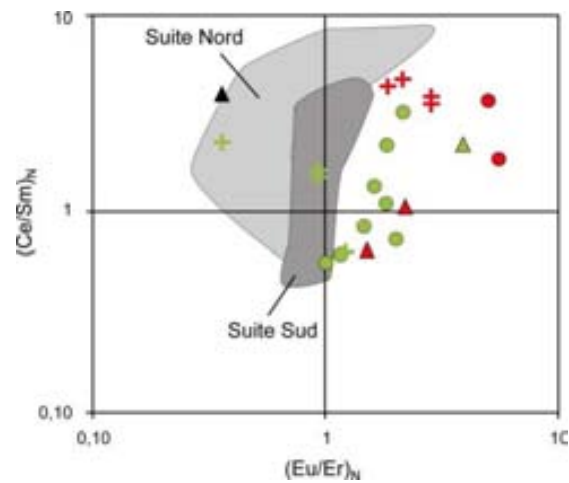
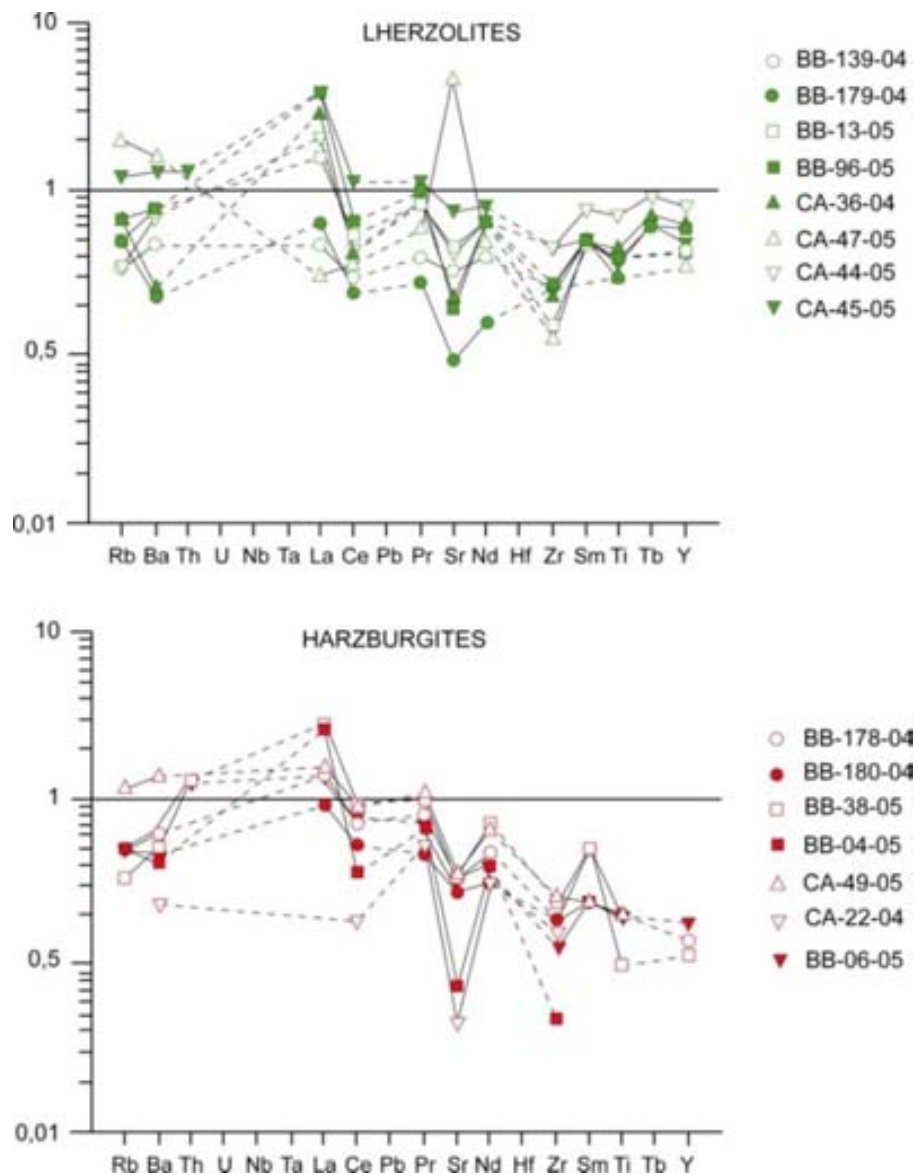
Figura 6.16. $(\text{Ce}/\text{Sm})_N$ vs $(\text{Eu}/\text{Er})_N$.

Figura 6.17. Diagrames multielementals. Valors de normalització de McDonough i Sun (1995).

Els diagrames multielementals de les harzburgites són similars (Fig 6.17b), excepte per el major empobriment en Y i HREE, i perquè les anomalies negatives en Sr, Zr i Ti són més significatives, és a dir, tot i que les peridotites més refractàries semblen més afectades per metasomatisme, aquest no hauria fet augmentar més la concentració dels LILE que en les lherzolites, ni tampoc dels HFSE (eg., Zr, Ti). Aquests últims es troben molt empobrits en les harzburgites BB-04-05 i CA-22-05 pels processos de fusió parcial.

6.4. EVOLUCIÓ D'ALGUNS ELEMENTS TRAÇA INCOMPATIBLES: MODEL·LITZACIÓ

En l'apartat anterior hem vist que alguns elements traça mostren una bona correlació positiva o negativa amb el MgO, la qual cosa suggereix que la seva evolució correspondria a un procés de fusió parcial (o refertilització), sense estar influenciada per processos posteriors de metasomatisme. Alguns d'aquests elements, amb comportament incompatible durant un procés de fusió mantèlica, tenen a més coeficients de distribució global similars, i entre ells mostren bona correlació positiva, amb un pendent comparable a la seva relació amb el MP (eg, Y, Yb i Er, Figs. 6.13a-d). Per tant, per a modelitzar l'evolució d'aquests últims per fusió parcial, podríem partir de la composició d'un MP i considerar diferents tipus de fusió. Per això, és necessari conèixer el valor del coeficient de distribució d'aquests elements traça, en cada un dels minerals presents al protolít. L'últim objectiu seria establir comparacions entre els resultats de la modelització i la evolució real, per tal de veure si els processos i el grau de fusió són consistents amb els determinats a partir d'alguns components majors. Per a això, en aquest apartat es consideren dos models relativament senzills: una fusió en equilibri (no modal) eutèctica i una fusió fraccionada (no modal) eutèctica, ambdues amb K^i constant, és a dir, amb un coeficient de distribució per a un determinat element traça constant per a cada mineral. La fusió tindria lloc en condicions d'estabilitat de les lherzolites amb espinel·la.

En ambdós models, la composició modal del MP i la contribució modal de cada mineral al fos originat apareixen a la taula 6.10, a partir de Johnson et al. (1990).

Fase mineral	Moda inicial (% vol.)	Moda fos (% vol.)
Olivina	0.55	0.10
Ortopiroxè	0.25	0.20
Clinopiroxè	0.18	0.68
Espinel·la	0.02	0.02

Taula 6.10. Composició modal del MP i contribució modal de cada mineral al fos originat.

La fusió no modal eutèctica d'un MP seria la més adequada per al domini d'estabilitat de les lherzolites amb espinel·la, d'acord amb els treballs experimentals de Kushiro (1962).

6.4.1. Fusió en equilibri (no modal) eutèctica amb K^i constant.

Partim de l'equació de Shaw (1970):

$$\frac{C^L}{C^0} = \frac{1}{D^0 + F(1-P)} \quad (7)$$

On:

C^L : concentració de l'element traça en el fos.

C^0 : concentració de l'element traça en el MP.

D^0 : coeficient de distribució global per a la associació mineral inicial, és a dir:

$$D^0 = \sum x^i K^i \quad (8)$$

On:

x^i : proporció del mineral en el MP.

K^i : coeficient de partició d'un element entre el mineral i el fos.

F : grau de fusió

$$P = \sum p^i K^i \quad (9)$$

On:

p^i : fracció en la que cada mineral contribueix al fos originat.

Ara, a partir de (7):

$$C^L = \frac{C^0}{D^0 + F(1-P)} \quad (10)$$

Utilitzant l'equació de balanç de masses podem determinar C^s (concentració d l'element traça en el sòlid residual:

$$C^s = \frac{C^0 - F \cdot C^L}{(1-F)} \quad (11)$$

Amb les equacions (10) i (11) s'han calculat les concentracions de Y, Yb i per a diferents graus de fusió (Taula 6.11). Els coeficients de distribució utilitzats es troben a la taula 6.12.

F	C ^s (Y)	C ^s (Yb)	C ^s (Er)
0.01	4.05	0.41	0.41
0.02	3.81	0.39	0.38
0.03	3.59	0.36	0.35
0.04	3.39	0.34	0.33
0.05	3.20	0.32	0.31
0.06	3.03	0.30	0.29
0.07	2.86	0.29	0.27
0.08	2.70	0.27	0.25
0.09	2.56	0.26	0.24
0.10	2.42	0.24	0.22
0.15	1.81	0.18	0.16
0.18	1.50	0.15	0.13
0.20	1.32	0.13	0.11
0.25	0.89	0.09	0.06
0.27	0.74	0.07	0.05
0.30	0.52	0.05	0.02

Taula 6.11. Resultats de la fusió en equilibri.

A la taula 6.11 es ressalten en negreta els límits de detecció, o els valors per sota, de l'element a les mostres analitzades. En el cas de les harzburgites, només una mostra (BB-06-05) es troba per sobre dels límits de detecció per a Y, Yb i Er. Els límits de detecció per a les anàlisis de Bianchini et al. (2007) són inferiors, i tenint en compte que les seves harzburgites són comparables a les més restíctiques d'aquest treball, les utilitzarem per a determinar el grau de fusió més elevat al que s'hauria arribat. Per altra banda, totes les lherzolites analitzades, menys la menys fèrtil (BB-179-04) tenen valors de Y, Yb i Er per sobre del límit de detecció.

	K ^{Ol}	K ^{Cpx}	K ^{opx}	K ^{Spl}
Y	0.010	0.495	0.180	0.002
Er	0.025	0.481	0.06	0.003
Yb	0.059	0.495	0.075	0.0045

Taula 6.12. Coeficients de distribució utilitzats. Tots els valors per a Yb i Er són de Johnson et al. (1990), excepte per al clinopiroxè, que són els estimats per Galán et al. (2008) mitjançant el mètode de Wood i Blundy (1997). Per al Y, els coeficients són de la compilació de Rollinson (1993), excepte en el clinopiroxè (estimació de Galán et al., 2008, mitjançant el mètode de Wood i Blundy, 1997) i en la espinel·la (Elkins et al., 2008).

La figura 6.18 a i b il·lustra la covariació de Yb_N i Er_N respecte a Y_N en escala logarítmica. Tot i que la correlació és millor entre el Yb_N vs Y_N , ambdós diagrames indiquen que per a obtenir les harzburgites més restíctiques es requereixen graus de fusió superiors al 30%, mentre les lherzolites podrien correspondre a graus de fusió inferiors al 15%. En aquest tipus de model·lització també podem determinar el grau de fusió en el que desapareixeria una fase, per exemple el clinopiroxè, utilitzant una equació de balanç de masses:

$$x^{cpx} = 0 = \frac{x_0^{cpx} - F \cdot p^{cpx}}{(1-F)} \quad (12)$$

Així doncs, aquesta igualtat es compleix a $F=0.26$.

Totes les mostres considerades, incloses les de Bianchini et al. (2007) tenen clinopiroxè. En el cas de les harzburgites aquí analitzades, el % modal d'aquest mineral varia de 4,3 (BB-06-05) a 0,4 (BB-38-05, BB-04-05) (Taula 3.1). A les de Bianchini et al. (2007), la estimació de clinopiroxè modal és del 1%. Per tant, les figures 6.18 a i b ens indiquen que per fusió en equilibri es necessitarien graus de fusió elevats per a explicar les harzburgites més restíctiques, i a aquestes no els hi quedaria clinopiroxè modal. Si aquesta hipòtesi de fusió fos certa, el clinopiroxè existent es podria haver originat per un metasomatisme modal, tal com suggereixen Bianchini et al. (2007).

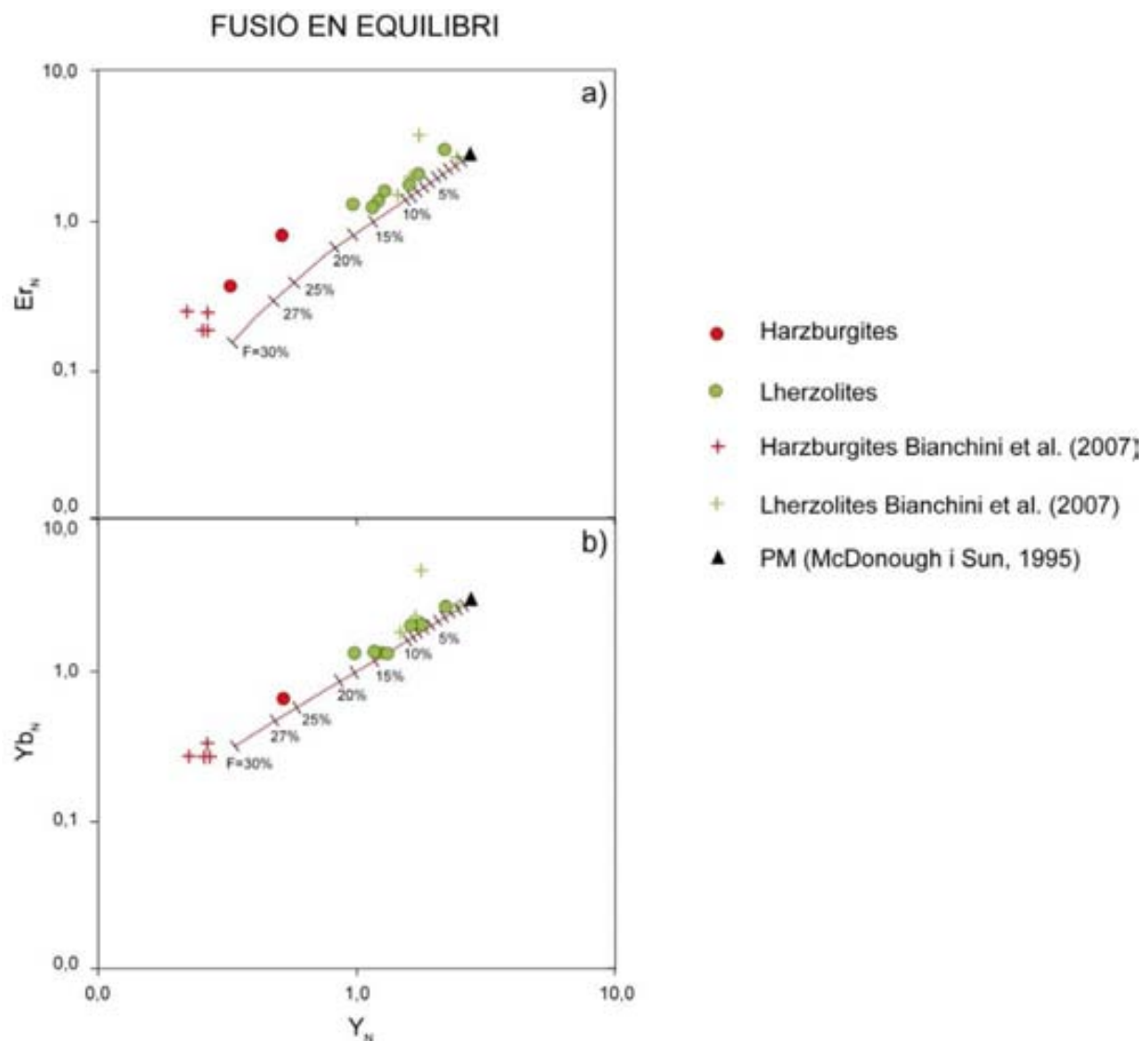


Figura 6.18. Covariació de Er i Yb vs Y per fusió eutèctica (no modal) en equilibri. S'indica el percentatge de fusió.

6.4.2. Fusió fraccionada (no modal) eutèctica amb K^i constant

Per a aquesta model·lització hem considerat l'equació d'extracció continua i acumulació de fos (Shaw, 1970):

$$\bar{C} = \frac{C^0}{F} \left[1 - \left(1 - \frac{P}{D^0} \cdot F \right) \right]^{1/P} \quad (13)$$

On:

$\bar{C}$: concentració de l'element traça en el fos acumulat.

La concentració en el fos instantani ve donada per:

$$C^f = \frac{C^0}{D^0} \left(1 - \frac{P}{D^0} \cdot F \right)^{1/P-1} \quad (14)$$

C^f : concentració de l'element traça en el fos instantani.

La concentració del sòlid serà:

$$C^s = \frac{C^0}{1-F} \left(1 - \frac{P}{D^0} \cdot F \right)^{1/P} \quad (15)$$

Només C^s i C^f estaran en equilibri.

Els coeficients de partició utilitzats són els mateixos que els de la taula 6.12 i els resultats apareixen a la taula 6.13.

F	$C^s(Y)$	$C^s(Yb)$	$C^s(Er)$
0.01	4.05	0.41	0.41
0.02	3.79	0.39	0.37
0.03	3.54	0.36	0.34
0.04	3.31	0.33	0.32
0.05	3.08	0.31	0.29
0.06	2.86	0.29	0.26
0.07	2.65	0.26	0.24
0.08	2.45	0.24	0.22
0.09	2.26	0.22	0.20
0.10	2.08	0.20	0.18
0.15	1.28	0.12	0.09
0.18	0.90	0.08	0.06
0.20	0.69	0.06	0.04
0.25	0.30	0.02	0.01
0.27	0.19	0.02	0.01
0.30	0.08	0.01	0.00

Taula 6.13. Resultats de la model·lització per fusió fraccionada (no modal) eutèctica. En negreta les concentracions per sota del límit de detecció de les mostres analitzades.

Amb el límit de detecció de les mostres analitzades només es podria registrar el procés de fusió fins el 18% per al Yb i fins el 20% per a l'Er. Tot i això, a la figura 6.19 a i b, es pot observar que els continguts en els tres elements traça de les harzburgites de Bianchini et al. (2007), que es troben entre les més restíctiques, corresponen a graus de fusió inferiors al 25%, és a dir, inferiors a la desaparició del clinopiroxè en el residu sòlid. Altres observacions són: hi ha harzburgites menys refractàries, amb un grau de fusió intermig (15-20%) entre les anteriors i les lherzolites. Les lherzolites per fusió fraccionada s'originarien també per un grau de fusió inferior al 15%.

Comparant aquests resultats amb els obtinguts a partir d'elements majors (Figs 6.6 i 6.7), es podria dir que un procés de fusió parcial fraccionada d'un protolít comparable al MP podria explicar la gradació de lherzolites a harzburgites, però el grau de fusió que es necessita per a les lherzolites i les harzburgites seria lleugerament inferior en la model·lització amb elements traça. En aquest últim cas, encara existiria clinopiroxè en les harzburgites més refractàries, per tant, no seria necessari explicar la presència d'aquest mineral mitjançant un metasomatisme modal posterior a la fusió (Bianchini et al., 2007).

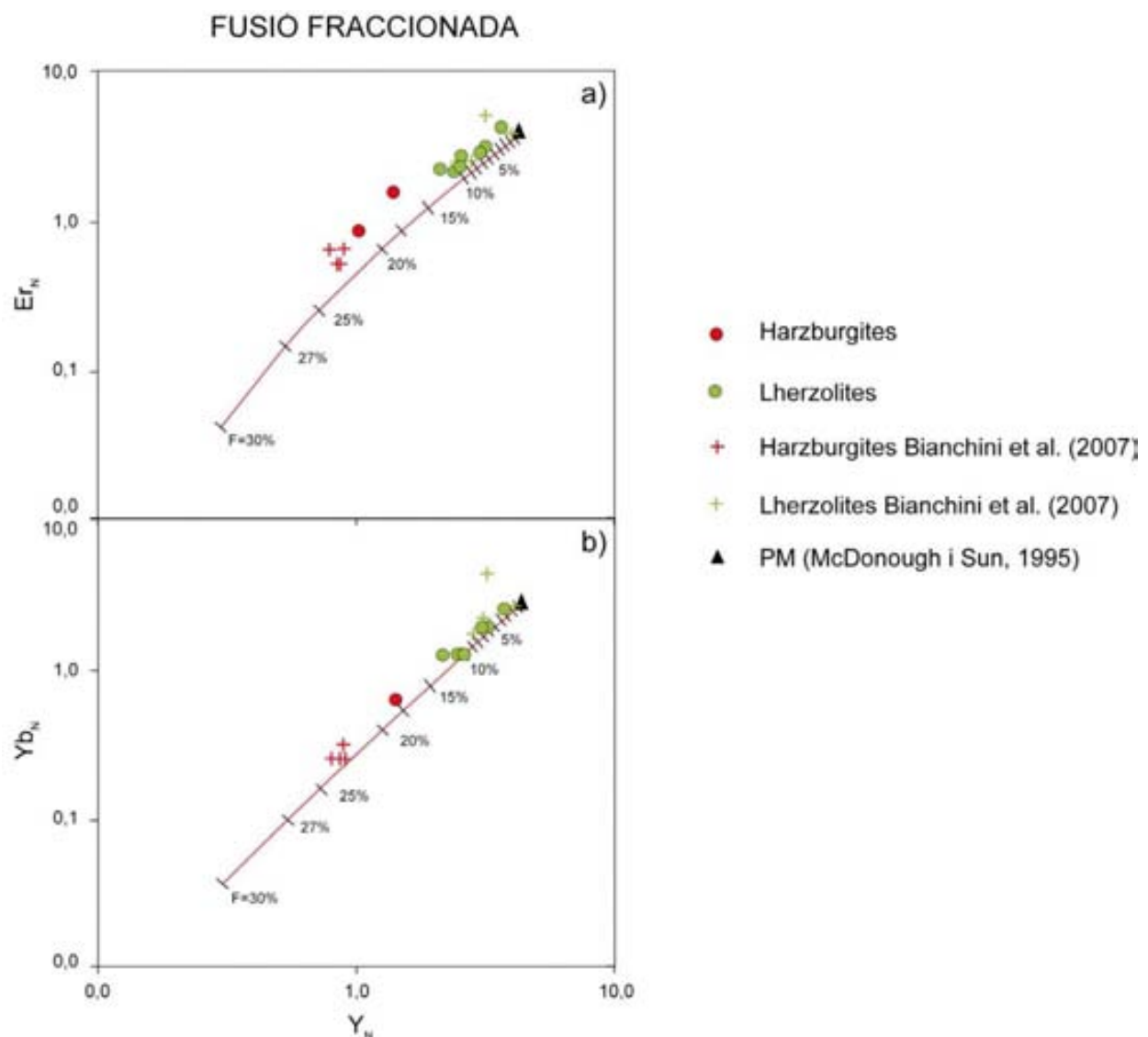


Figura 6.19. Covariació de Er i Yb vs Y per fusió fraccionada eutèctica (no modal).

7

GEOQUÍMICA D'ELEMENTS TRAÇA EN MINERALS

7. GEOQUÍMICA D'ELEMENTS TRAÇA EN MINERALS

En aquest apartat es presentaran els primers resultats obtinguts en analitzar elements traça en minerals d'alguns xenòlits, estudiats en els capítols anteriors, mitjançant LA-ICP-MS, i publicats a Galán, Oliveras i Paterson (2008): "Types of metasomatism in mantle xenoliths enclosed in Neogene-Quaternary alkaline mafic lavas from Catalonia (NE Spain). In: *Coltorti, M. i Gregoire, M (eds): Metasomatism in Oceanic and Continental Lithospheric Mantle. Geological Society, London, Special Publication 293: 121-153*".

La microanàlisi puntual d'elements traça en minerals és complementaria de les anàlisi d'elements traça en roca total, i té l'avantatge de no presentar contaminació per l'existència de microvenes basàltiques o d'un altre tipus. De tots els minerals analitzats, el clinopiroxè és el més interessant degut a que capta la major part d'elements traça incompatibles.

En l'article mencionat es presenten anàlisis de traces en olivina, ortopiroxè, clinopiroxè, amfíbol, flogopita, espinel·la i vidre de 16 xenòlits, dels quals 8 són lherzolites, 6 harzburgites i 2 són piroxenites. La majoria els xenòlits procedeixen del volcà de La Banya del Boc, però n'hi ha algun dels volcans del Puig d'Adri i de la Closa de Sant Dalmai. De tots els xenòlits, 7 són estudiats en aquesta Tesi Doctoral. En concret són les següents mostres:

- *Lherzolites*: BB-64-04, BB-16-04, BB-81-04 i BB-26-04. Totes de textura protogranular, excepte la BB-26-04, que és equigranular. De totes aquestes lherzolites, només la BB-81-04 ha estat analitzada per a roca total, però és una de les mostres problemàtiques de les taules 6.1 i 6.9, que tot i la seva classificació modal i la composició dels seus minerals són típics de lherzolita, la seva composició global és més típica de harzburgita. L'espectre REE del seu clinopiroxè, com es veurà en l'article, també és més típic de lherzolita que de harzburgita.
- *Harzburgites*: BB-02-04 i BB-74-04
- *Piroxenita*: BB-83-04

Els altres xenòlits són equivalents als que aquí es presenten, excepte la harzburgita porfiroclàstica SD.98.05. Les altres mostres són:

- *Lherzolites*: CA.00.83, BB.12.030, SD.98.58 i SD.98.2, totes protogranulars.
- *Harzburgites*: CA.00.83b, BB.12.041, BB.18.29.

- *Piroxenita*: SD.98.1.

Entre totes elles, s'ha de mencionar que la harzburgita CA.00.83b seria equivalent a la harzburgita BB-96-04 (Fig. 6.1f), ja que ambdues mostren una relació $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ superior a la del MP (veure figura 4f de Galán et al., 2008).

A Galán et al. (2008), els elements traça en minerals serveixen per a discutir (pags. 135-139):

- 1.- L'origen de les piroxenites.
- 2.- L'empobriment del mantell per fusió.
- 3.- Els tipus i processos metasomàtics que van afectar aquestes roques.

Les principals conclusions sobre aquests tres punts són:

Les piroxenites tenen característiques de cumulats generats a partir de fosos basàltics. Els espectres REE del seu clinopiroxè, convexos cap a dalt (Fig. 10e de Galán et al., 2008), són comparables als del clinopiroxè de les piroxenites que afloren en bandes i venes als massissos ultramàfics dels Pirineus. Els fosos en equilibri amb aquestes piroxenites tindrien espectres comparables als de les picrites, basalts alcalins i teschenites cretàiques que afloren als Pirineus (Fig. 13 de Galán et al., 2008). Aquest magmatisme alcalí, d'edat cretàica, aflora a la Serralada Costera Catalana com a lampròfirs de tipus camptonita.

Les lherzolites podrien explicar-se tant per un procés de fusió en equilibri, com per un procés de fusió fraccionada, i amb graus de fusió menors del 11-10%. Per a explicar les harzburgites es necessitaria un procés de fusió fraccionada, amb un grau de fusió entre el 10 i el 30%. Només un dels espectres REE en el clinopiroxè d'una lherzolita (SD.98.2), caracteritzat per un lleuger fraccionament en HREE (Figs. 10a i b de Galán et al., 2008), indica que el procés de fusió parcial podria haver començat en el domini d'estabilitat de les lherzolites amb granat, i reequilibrar-se després en el domini d'estabilitat de l'espinel·la.

Posteriorment al procés de fusió, algunes lherzolites i especialment les harzburgites, van ser afectades per processos metasomàtics. Només la presència esporàdica d'amfíbol (eg. BB-81-04; Fig.3.8b i c) i de flogopita (eg. BB-22-04; Fig. 3.8d) ens indicaria l'existència d'un metasomatisme modal, mentre que els canvis químics en els altres minerals són característics d'un metasomatisme críptic.

A més a les harzburgites s'hi identifiquen dos tipus de metasomatisme: un causat per l'interacció amb un fos alcalí silicatat, que genera espectres de REE al clinopiroxè convexos cap a dalt, com a la harzburgita BB-02-04 d'aquest estudi (Fig. 10c de Galán et al., 2008), així com enriquiment en Ti del seu clinopiroxè (Fig. 4.5c), ortopiroxè (Fig. 4.3e) i espinel·la (Fig. 11b de Galán et al., 2008); l'altre tipus de metasomatisme s'originaria per percolació i fraccionació cromatogràfica d'un fos carbonatític. Aquest últim tipus de metasomatisme seria el responsable de l'enriquiment variable en LREE i el notable fraccionament de LREE respecte les HREE, així com de la marcada anomalia negativa en HFSE d'algunes mostres (Figs. 10c,d i 15 de Galán et al., 2008). Ambdós tipus de metasomatisme podrien estar lligats, en espai i temps, si s'assumeix la percolació d'un fos alcalí inicial que evolucionaria, per reacció o fraccionament cromatogràfic a massa decreixent, cap a derivats carbonatítics.

Aquests foses metasomatitzants es podrien correlacionar amb el magmatisme alcalí, d'edat cretàica, que aflora localment com a dics de camptonita, amb el que al mateix temps, s'hi podrien relacionar els xenòlits de piroxenites.

El metasomatisme més lleu que s'observa en algunes lherzolites (eg. BB-64-04 i BB-81-04 d'aquest estudi) podria originar-se també mitjançant el mateix mecanisme de reacció i fraccionament cromatogràfic: els xenòlits lherzolítics derivarien de zones més allunyades dels dics causants del metasomatisme, on arribarien els foses metasomatitzants hidratats, que explicarien la formació d'amfíbol a la BB-81-04, ja empobrits en elements traça incompatibles, i on la relació (fos metasomatitzant/roca) seria menor.

Finalment, alguns xenòlits poc freqüents mostren desequilibris mineralògics, com és el cas de la harzburgita porfiroclàstica SD.98.15 (Galán et al., 2008) i de la lherzolita CA-47-05 d'aquest estudi, que podrien estar relacionades a un metasomatisme lligat a reaccions localitzades amb les laves encaixants. La presència esporàdica de venes basàltiques i altres microvenes amb vidre (amb o sense cristalls) podrien haver-se originat també per reacció entre els xenòlits i les laves encaixants.

Types of metasomatism in mantle xenoliths enclosed in Neogene–Quaternary alkaline mafic lavas from Catalonia (NE Spain)

G. GALÁN¹, V. OLIVERAS¹ & B. A. PATERSON²

¹*Departament de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici C (sur), 08193 Bellaterra-Barcelona, Spain (e-mail: gumer.galan@uab.es)*

²*Department of Earth Sciences, University of Bristol, Wills Memorial Building, Bristol BS8 1RJ, UK*

Abstract: Mantle xenoliths in within-plate alkaline mafic lavas from NE Spain are mainly anhydrous spinel lherzolites and harzburgites, grading into each other, and subordinate pyroxenites. Peridotites followed an earlier melt depletion caused by mantle decompression and subsequent metasomatism. Two main types of metasomatism are differentiated affecting mainly the harzburgites: a silicate-melt metasomatism of Fe–Ti type and a carbonatite metasomatism. Both types are recognized in the nearby Pyrenean peridotite massifs, but the presence of hydrous minerals is less frequent in the xenoliths. The two metasomatic styles could have been generated by the intrusion of Cretaceous alkaline magmas, if a chromatographic fractionation–reaction process at decreasing melt mass took place. This would account for the evolution of the original alkaline silicate percolating melt towards a carbonatite-rich melt, allowing the coexistence in both space and time of the two metasomatic styles. Metasomatism in lherzolites could be explained in the same way. The pyroxenite xenoliths are interpreted as cumulates from these alkaline basic magmas that crop out in the area as rare camptonite dykes. Interaction with host lavas is minor and could explain the partial melting, enrichment and disequilibrium observed in a deformed composite xenolith and sporadic veins filled with glass.

Mantle xenoliths from the Tertiary–Quaternary alkaline mafic lavas of the western–central European magmatic province (Wilson & Downes 1991) along with the orogenic ultramafic massifs have served to constrain the evolution of the subcontinental lithospheric mantle (SCLM) in the European plate, as described, for example, by Downes (2001, and references therein), Beccaluva *et al.* (2004) and Féménias *et al.* (2004). These complementary studies indicate that the SCLM was affected by basaltic melt extraction and was locally enriched by metasomatism related to the infiltration of different melts or fluids in a subduction and/or intra-plate context.

The presence of peridotite mantle xenoliths, type I of Frey & Prinz (1978), in Tertiary–Quaternary alkaline mafic lavas from the Catalan volcanic province of NE Spain was first described by Tournon (1968), and they have more recently been the subject of simultaneous studies by Bianchini *et al.* (2007) and by ourselves (Galán 2004; Galán *et al.* 2006; Oliveras & Galán 2006). Here we expand on our preliminary results and are mainly concerned with their petrology, major element geochemistry of both minerals and whole rocks, trace element geochemistry of minerals and, with estimation of their P – T – fO_2 equilibrium

conditions. Our aims are: (1) to characterize the different lithologies; (2) to assess the evolution of this part of the SCLM by melt depletion and metasomatic processes; (3) to establish correlations with other European xenoliths and especially with the nearby eastern Pyrenean ultramafic massifs, where melting and particularly metasomatic processes have been well documented by other workers (Bodinier *et al.* 1987a, b, 1988, 1990, 2004; McPherson *et al.* 1996; Zanetti *et al.* 1996; Woodland *et al.* 1996). According to those researchers, the state of these issues in the eastern Pyrenean examples is as follows: the peridotites are spinel lherzolites and harzburgites that show a continuous variation in their modal compositions. First, they underwent partial melting in the garnet stability field, and were later equilibrated in the spinel lherzolite field. Later, the residues were first invaded by tholeiitic magmas, similar to the Pyrenean Triassic dolerites, and then injected by alkali basalts associated with the Cretaceous alkaline magmatism. The former magmatic event crops out as dry pyroxenite bands and the latter as both amphibole pyroxenite dykes and hornblendite veins. The Cretaceous alkaline injections caused aureoles showing both modal metasomatism in a narrow zone close to the dykes and cryptic metasomatism far from them (Bodinier

et al. 1990, 2004). Both types of metasomatism mainly affected the harzburgites. Moreover, trace element concentrations and patterns in all wall rocks, clinopyroxene and amphibole differ away from the dykes; for example, clinopyroxene REE patterns change from convex-upward near the contact, typical of a silicate-melt metasomatism, to extremely fractionated at greater distance, which coupled to depletion of Zr and Ti suggests a carbonatite metasomatism. Woodland *et al.* (1996) supported an earlier carbonatite metasomatism later overprinted locally by the Cretaceous silicate-melt metasomatism. However, Bodinier *et al.* (1990, 2004) favoured the hypothesis that the emplacement of the silicate-melt dykes was linked to chromatographic fractionation–reaction of derivatives, which led to the coexistence, in space and time, of silicate, hydrous and carbonatite metasomatic agents. Nevertheless, the fact that the anhydrous wall-rock harzburgites, away from the contact, show much more Nd-enriched isotopic signature than that deduced from the chromatographic fractionation–reaction model leaves open the likely existence of multi-stage metasomatic events.

Finally, the results of this study will be discussed considering those obtained by Bianchini *et al.* (2007), which provide trace element and Sr–Nd–Hf isotopic compositions for other xenoliths from the same area.

Geological setting

The Catalan within-plate volcanism crops out in three zones (L'Emporda, La Selva, La Garrotxa; Fig. 1), which correspond to Neogene basins and graben structures generated during late Alpine extension, subsequent to the formation of the Pyrenees (Solé Sugañés *et al.* 1984). The basins are bounded by two main extensional fault systems (NE–SW, NW–SE), which favoured the intrusion of alkaline magmas (Araña *et al.* 1983) and are part of the Tertiary–Quaternary rift system of western and central Europe. Available geochronological data (Donville 1973a–c) indicate ages for this volcanism ranging from 10 to 0.11 Ma, with the oldest values being found in lavas from L'Emporda zone and the youngest in lavas from La Garrotxa zone.

Prior to this rifting event, this part of the European lithosphere also shared a common history with others nearby: its structure formed during the Variscan and Alpine orogenies, with rifting episodes between these events: (1) during the Permo–Carboniferous, producing calc-alkaline–transitional and mildly alkaline magmatism (Lago *et al.* 2004; Perini *et al.* 2004); (2) during the

Triassic–Jurassic, when continental tholeiites were formed in relation to the early stage of the Atlantic opening (Alibert 1985); (3) during the Cretaceous (85–113 Ma), involving alkaline magmatism (Rossy *et al.* 1992). Neither Alpine magmatism nor that associated with the Triassic–Jurassic extension are documented in the Catalan area, but the Cretaceous alkaline magmatism is shown as scarce lamprophyres (Solé *et al.* 2003). However, these episodes be imprinted on the SCLM underneath.

The lavas are leucite basanites, basanites, alkali basalts and subordinate trachytes (López Ruiz & Rodríguez Badiola 1985), for which Martí *et al.* (1992) suggested heterogeneous mantle sources (lithospheric for the oldest lavas and asthenospheric for the youngest), whereas Cebriá *et al.* (2000) proposed an origin for La Garrotxa mafic lavas by different degrees of partial melting of an enriched, isotopically heterogeneous lithospheric mantle source, as a result of two metasomatic events: a Late Palaeozoic metasomatism causing K enrichment, and a Cretaceous–Palaeogene event associated with the infiltration of asthenospheric melts, before the generation of the Neogene–Quaternary alkaline lavas.

The studied xenoliths were found in alkaline mafic lava flows and pyroclastic deposits from three volcanoes: Sant Dalmai (1 in Fig. 1) in La Selva zone, and Canet d'Adri and La Banya del

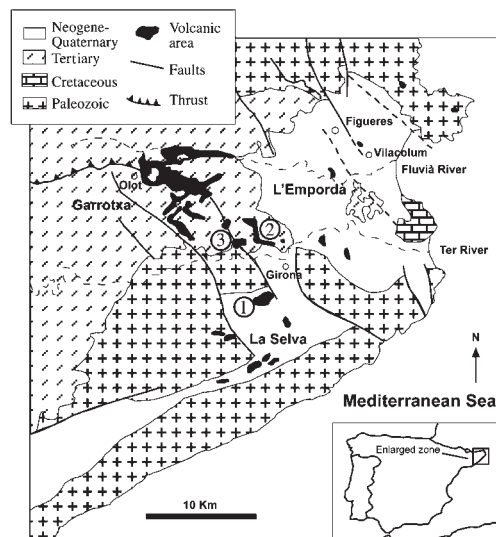


Fig. 1. Simplified geological map of the Catalan volcanism with the location of the three volcanoes where the xenoliths were sampled: 1, St Dalmai; 2, Canet d'Adri; 3, Banya del Boc.

Boc (2 and 3 respectively in Fig. 1) in La Garrotxa zone. The xenoliths are rounded–elongated or angular in shape, and up to 5 cm in size.

Analytical methods

Over 200 xenoliths were collected, of which 60, among the largest, were selected for petrographic study. Those of a sufficient size were point counted to classify them. The cores of 10 xenoliths, among the largest and the least contaminated by their host lavas, were ground using an agate mill for major element analysis and Cr determination by X-ray fluorescence (XRF) using a Siemens SRS-3000 sequential XRF system at SGS Canada Inc. The detection limit for all oxides was 0.01% and the instrument precision on most elements was better than 0.5%. A further 26 representative xenoliths were selected for electron microprobe analysis (EMPA) of the major elements, Ni and Cr of their constituent minerals. Both a Jeol JXA-8600 at the Department of Earth Sciences of the University of Bristol and a Cameca SX50 at the Serveis Científics Tècnics of the Universitat de Barcelona were used for this purpose. Beam current and acceleration voltage were the same in both instruments (15.00 nA and 20.00 kV, respectively) and natural and synthetic standards were used in both cases. Although the counting time and the correction method were different (20–30 s and 16–20 s counting time for peak and background respectively in the Jeol and 10 s for both peak and background in the Cameca instrument; ZAF correction method in the Jeol instrument and PAP in the Cameca), the analytical results are comparable. For glass analyses, the working conditions were different, using 6 nA acceleration voltage and a larger beam spot (5–10 μm) to avoid alkali devolatilization. Both EMPA analysis and mineral mode compositions were used for the estimation by mass balance of major element whole-rock compositions of those xenoliths that were not large enough to be analysed by XRF. Moreover, 14 xenoliths were further selected among those previously analysed by EMPA for measuring mineral trace element contents by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) using a VG Elemental PlasmaQuad 3 + S-Option ICP-MS system equipped with a 266 nm Nd–YAG laser (VG MicroProbe II), at the Department of Earth Sciences of the University of Bristol. The Nd–YAG laser operated at 6 Hz, the beam diameter was c. 20 μm and average drill rates were c. 2–3 $\mu\text{m s}^{-1}$. The gas and then an Ar–He mixture transported the ablated material from the sample cell to the plasma torch. All measurements were

taken using Thermo Elemental PlasmaLab ‘time-resolved analysis’ (TRA) data acquisition software, with a total acquisition time of 100 s per analysis, of which 40 s were allowed for background followed by 60 s for laser ablation. Relative element sensitivities were calibrated using NIST 610 glass, and NIST 612 glass was used as a secondary standard. Each analysis was normalized to a major element as internal standard: ^{44}Ca for clinopyroxene and amphibole, ^{29}Si for olivine, orthopyroxene and phlogopite, and ^{49}Ti for spinel. To avoid analytical uncertainties related to variations in the concentration of the internal standards, these element concentrations were measured on the same grains as used for EMPA. Replicate analyses of the NIST 610 and 612 glasses indicate an analytical precision better than 5% for most element concentrations >10 ppm. The data were processed offline with the same PlasmaLab software as used for data collection and various custom-designed Excel spreadsheets. The detection limits are defined as 3.28 SD above the background level, which equates to a 95% confidence level that the measured signal is significantly above background. Detection limits for most elements were <1 ppm, but were (<2 ppm) for Sc and V, and <38 ppm for Co, Ti and Ni. Tables in this paper include, unless otherwise mentioned, major and trace element mineral compositions of the 14 xenoliths selected for LA-ICP-MS analysis. Other mineralogical analytical data can be obtained from the authors upon request.

Petrology

Most of the studied xenoliths are anhydrous spinel lherzolites and harzburgites according to their mineral mode compositions (Fig. 2), although amphibole and phlogopite appear as accessory minerals in sporadic samples (Table 1). Clinopyroxene mode shows a continuous variation from 17 to 6% in the lherzolites and <5% in the harzburgites. Spinel mode also decreases from the lherzolites towards the harzburgites. This continuous variation in the mineral mode compositions has also been documented for the eastern Pyrenean peridotites (Bodinier *et al.* 1988). A few pyroxenites were also found and are considered in this study.

Coarse granular textures (up to 4 mm in diameter) are dominant among all peridotites (Fig. 3a), but there are also porphyroclastic (Fig. 3b) and transitional granular–porphyroclastic forms and, less frequently, mosaic–equigranular (Mercier & Nicolas 1975) or granuloblastic (Harte 1977) textures (Fig. 3c), especially among lherzolites. Coarse granular lherzolites and harzburgites are

Table 1. Mineral mode compositions of granular peridotite xenoliths and estimated whole-rock compositions

Rock type: Sample:	LHZ CA.00.83	LHZ BB.12.030*	LHZ BB.64.04	LHZ BB.16.04	LHZ BB.81.04*	LHZ SD.98.58	LHZ SD.98.2	HZ CA.00.83b	HZ BB.12.041	HZ BB.02.04	HZ BB.74.04	HZ BB.18.29*
(vol%)												
Ol	65.0	52.6	67.7	72.4	72.8	69.2	74.2	79.2	40.5	70.3	71.8	74.4
Cpx	13.0	13.0	9.6	9.0	6.5	7.7	6.1	2.6	1.7	1.3	1.00	0.4
Opx	21.0	31.8	20.6	16.0	18.6	20.3	16.3	18.0	57.5	28.1	26.5	24.7
Spl	1.0	2.6	2.0	2.6	2.1	2.8	3.4	0.2	0.3	0.3	0.7	0.5
Am	—	—	—	—	traces	—	—	—	—	—	—	—
Glass	—	—	—	—	—	—	—	traces	—	—	—	—
Total	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.00
Oxides (wt%)												
SiO ₂	44.40	45.00	43.99	42.24	42.16	43.45	43.93	43.49	49.22	45.13	44.99	44.68
TiO ₂	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.13	0.03	0.00	0.02	0.08	0.01	0.00
Al ₂ O ₃	2.55	3.55	2.76	3.10	2.51	3.02	2.52	0.49	1.61	0.89	0.66	0.55
Cr ₂ O ₃	0.45	0.67	0.44	0.44	0.32	0.54	0.58	0.30	0.65	0.43	0.28	0.23
FeO ^T	8.16	7.60	8.27	8.84	9.41	8.55	8.71	7.79	6.54	7.92	7.64	6.40
MnO	0.11	0.13	0.14	0.12	0.17	0.14	0.12	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12
MgO	41.26	39.76	42.10	43.20	43.85	42.30	42.67	46.95	40.73	44.73	45.70	47.61
CaO	2.81	2.94	2.01	1.79	1.35	1.75	1.39	0.82	1.03	0.65	0.58	0.41
Na ₂ O	0.18	0.26	0.20	0.17	0.14	0.12	0.04	0.02	0.07	0.03	0.02	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	100.00	100.00	99.99	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00
Mg-no.	90.0	90.3	90.1	89.7	89.3	89.8	89.7	91.5	91.7	91.0	91.4	93.0
Cr-no.	10.5	11.2	9.7	8.7	7.9	10.6	13.4	29.1	21.3	24.5	22.1	21.9

LHZ, lherzolite; HZ, harzburgite; mineral abbreviations after Kretz (1983).

*Samples also analysed by XRF.

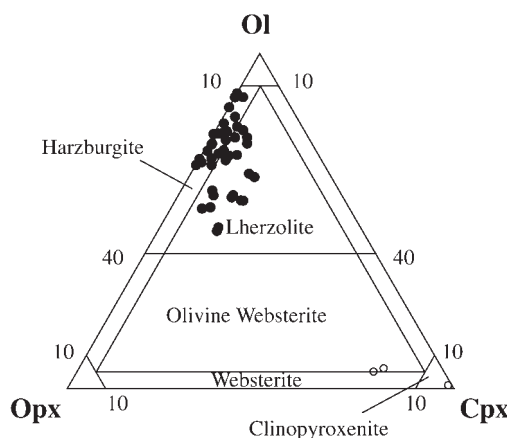


Fig. 2. Classification of the peridotite (●) and the pyroxenite (○) xenoliths based on the mineralogical mode compositions (Le Maitre 2002).

xenomorphic, equigranular or slightly inequigranular rocks, with straight or slightly curved crystal boundaries, and are mostly homogeneous, except for two laminated lherzolites (Harte 1977; BB.81.04, BB.154.04), which show millimetre-scale layers in which clinopyroxene and/or spinel increase. Porphyroclastic peridotites show olivine, orthopyroxene (up to 5 mm diameter) and, less frequently, clinopyroxene and spinel porphyroclasts in a finer matrix formed of less deformed neocrystals of the same minerals, which can have grain junctions at 120° (Fig. 3b). One of the most deformed xenoliths is laminated (SD.98.15), with alternating layers enriched in olivine and orthopyroxene (average mineral composition of harzburgite). Both minerals form both porphyroclasts, along with spinel, and neocrystals defining a fluidal finer matrix, with interstitial glass between the neocrystals. Finally, only one lherzolite was found with finer mosaic-equigranular or granuloblastic texture showing crystal boundaries at 120° (Fig. 3c).

Olivine crystals can have very different sizes even in a single non-deformed sample. Rarely, these crystals are tabular and aligned. Both orthopyroxene and clinopyroxene occasionally show mutual lamellae and spinel lamellae in lherzolites. Also, clinopyroxene in lherzolites can have glass inclusions, and may develop spongy rims occasionally (Fig. 3d). Clinopyroxene in harzburgites usually forms smaller crystals than orthopyroxene or olivine. Spinel appears as lamellae, inclusions, isolated interstitial or holly-leaf-shaped crystals (Mercier & Nicolas 1975), and sometimes forms clusters along with olivine and pyroxenes in the lherzolites (Fig. 3e). Occasionally (e.g. in BB.154.04) spinel crystals show corona textures (Fig. 3f) formed of

olivine ($\text{Fo } 90.9 \pm 0.4\%$ (1σ)), clinopyroxene ($\text{Wo } 44.3 \pm 1.7\%$; $\text{En } 50.1 \pm 1.5\%$; $\text{Fs } 5.5 \pm 0.3\%$), plagioclase ($\text{An } 61.6 \pm 13.3\%$) (mineral abbreviations after Kretz 1983) and a neospinel that is Cr and Ti enriched ($\text{cr-number} = 100 \times \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+}) = 22.4 \pm 3.5$; $\text{mg-number} = 100 \times \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) = 73.4 \pm 0.8$; in cations per formula unit) with respect to the earlier generation. Amphibole forms isolated and disseminated crystals that can include spinel and always show corona textures (Fig. 3g). These corona textures are formed of olivine ($\text{Fo } 90.5 \pm 0.5\%$), clinopyroxene ($\text{Wo } 44.1 \pm 4.6\%$; $\text{En } 50.2 \pm 4.7\%$; $\text{Fs } 5.6 \pm 0.6\%$), plagioclase ($\text{An } 28.9 \pm 3.3\%$), spinel enriched in Cr, Ti and Fe ($\text{cr-number } 33.2 \pm 4.6$; $\text{mg-number } 59.3 \pm 5.4$) with respect to the spinel in the rock, $\pm$ ilmenite surrounding some of the spinel crystals. Phlogopite appears as relict crystals also with fine reaction corona. Finally, glass is found filling discrete veins along mineral boundaries and cross-cutting them (Fig. 3h).

Pyroxenites are olivine websterites, websterites and clinopyroxenites (Fig. 2), with coarse granular textures. Clinopyroxene is dominant and can contain orthopyroxene lamellae. Olivine may be absent and spinel is rare or absent. Phlogopite in tiny isolated crystals was found as an accessory mineral in one sample.

Bulk-rock geochemistry

Bulk-rock analyses of major and minor elements for 10 peridotites are given in Table 2. Three of them were also selected for LA-ICP-MS analysis, whereas the bulk-rock estimates of the other selected xenoliths, which were not large enough to ensure representative sample mass, were based on their modal analyses, previously transformed from volume percent into weight percent using specific gravity of minerals given by Deer *et al.* (1992), and on their mineral chemistry (see Table 1). Comparison of estimates and analytical data for three xenoliths (BB.12.030, BB.81.04 and BB.18.29; Tables 1 and 2) indicates significant differences, especially in sample BB.12.030, showing much higher analysed Al_2O_3 concentration than Al_2O_3 estimated from mode. This is likely to be due to the uncertainty of sampling for both chemistry and mode. Both bulk-rock analyses, when available, and estimates for the other samples are considered in the variation diagrams for basaltic oxides, Cr-number ($\text{Cr-number} = 100 \times \text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$; oxides in moles) and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio v. Mg-number ($\text{Mg-number} = 100 \times \text{MgO}/(\text{MgO} + \text{FeO}^T)$; oxides in moles) (Fig. 4). Mg-number ranges from 89.0 to 92.0, with the lowest values corresponding to lherzolites

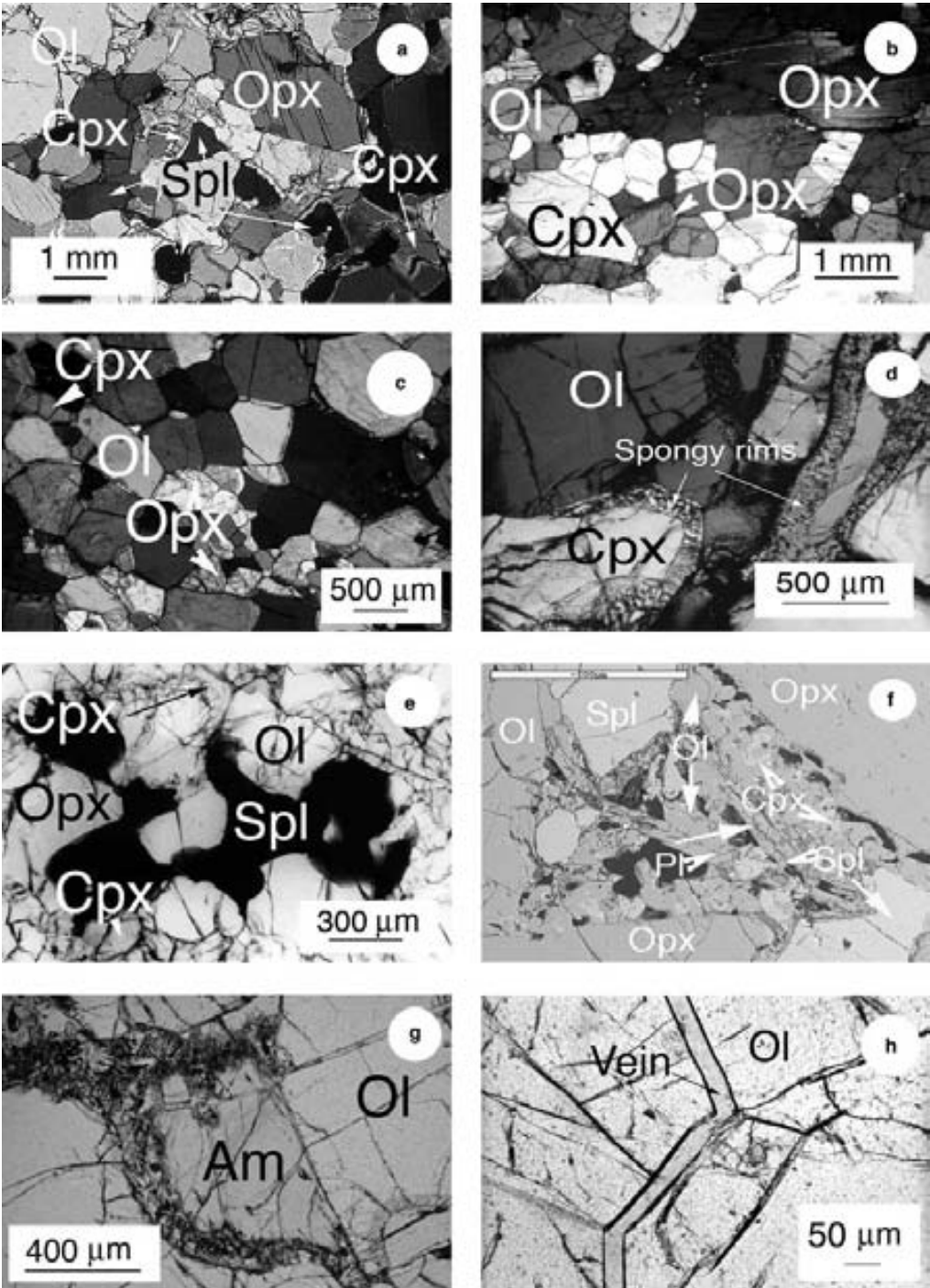


Fig. 3. (a) Lherzolite SD.98.2 with granular texture; (b) lherzolite BB.45.04 with orthopyroxene porphyroblast at the top right-hand side of the picture, in a finer matrix formed of olivine, orthopyroxene and clinopyroxene, with grain boundaries at 120°; (c) mosaic-equigranular or granuloblastic texture in lherzolite BB.26.04; (d) spongy rims in clinopyroxene crystals from lherzolite CA.00.83; (e) holly-leaf-shaped spinel forming a cluster with orthopyroxene, clinopyroxene and olivine in lherzolite BB.12.030; (f) corona texture formed of olivine, clinopyroxene, plagioclase and neospinel around an earlier spinel in lherzolite BB.154.04; (g) disseminated amphibole crystal with corona texture in lherzolite BB.81.03; (h) glass vein in harzburgite BB.10.799. Mineral abbreviations after Kretz (1983).

Table 2. Major and minor element compositions of granular peridotite xenoliths

Rock type: Sample:	LHZ BB.12.030*	LHZ BB.139.04	LHZ BB.81.04*	LHZ BB.179.04	LHZ BB.154.04	HZ BB.93.04	HZ BB.96.04	HZ BB.178.04	HZ BB.180.04	HZ BB.18.29*
<i>Oxides (wt%)</i>										
SiO ₂	44.60	45.10	43.10	43.70	44.50	44.60	42.40	42.40	43.70	43.50
TiO ₂	0.19	0.08	0.03	0.06	0.08	0.10	0.10	0.04	0.04	0.02
Al ₂ O ₃	6.63	2.57	0.71	0.68	1.06	2.63	1.15	0.60	0.94	0.68
Cr ₂ O ₃	0.73	0.42	0.49	0.29	0.51	0.32	0.25	0.41	0.26	0.42
FeO ^T	7.83	7.59	7.61	7.68	7.14	7.95	8.33	8.61	7.74	7.39
MnO	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.13	0.12	0.11
MgO	35.90	41.80	46.80	46.10	45.30	41.30	44.90	47.00	45.60	46.80
CaO	3.34	1.60	0.59	0.39	0.48	1.96	1.95	0.41	0.44	0.25
Na ₂ O	0.33	0.08	0.08	0.06	0.09	0.12	0.11	0.08	0.07	0.07
K ₂ O	0.02	bd	0.02	bd	0.03	bd	bd	bd	0.01	bd
Total	100.56	100.20	100.39	99.93	100.09	99.99	100.24	100.64	99.78	100.06
Mg-no.	89.1	90.8	91.6	91.5	91.9	90.2	90.6	90.7	91.3	91.9
Cr-no.	6.9	9.9	31.6	22.2	24.4	7.5	12.7	31.4	15.7	29.3

bd, below detection.

*Samples whose estimated bulk compositions are given in Table 1.

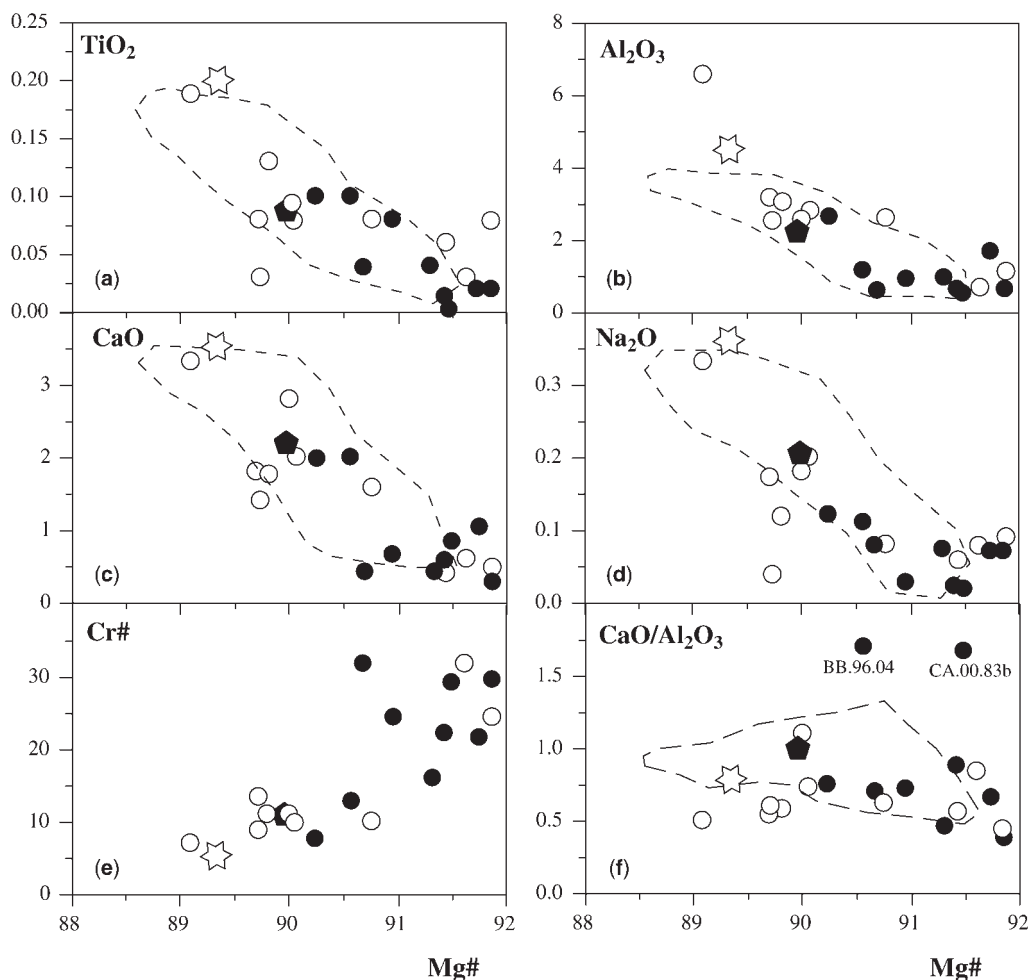


Fig. 4. (a–d) Major elements (wt %) v. Mg-number; (e) Cr-number v. Mg-number; (f) $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ v. Mg-number. $\circ$, modal lherzolites; $\bullet$, modal harzburgites; $\star$, Primitive mantle (McDonough & Sun 1995); $\blacklozenge$, average subcontinental lithospheric Mantle (McDonough 1990). The dashed line encircles the peridotite compositions of the eastern Pyrenean ultramafic massifs (Bodinier *et al.* 1988).

and the highest to harzburgites, as it is the case for Cr-number (6.9–31.4). It should be observed that lherzolites and harzburgites, as classified by mode, overlap in their geochemical compositions; this is likely to be explained by a lack of representative sample mass. However, it should be observed that trends are consistent, with all basaltic components (TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O) decreasing with the degree of melt depletion represented by Mg-number (Fig. 4a–d), whereas Cr-number and Mg-number are positively correlated (Fig. 4e). Also, the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio stays constant and

similar to that of the Primitive Mantle (PM), except for two harzburgites, which show higher values (Fig. 4f). This evolution is similar to that of peridotite xenoliths entrained by mafic lavas of the western–central European province (Zangana *et al.* 1999; Lenoir *et al.* 2000; Beccaluva *et al.* 2004) and of peridotites from the ultramafic massifs of the eastern Pyrenees (Bodinier *et al.* 1988). Finally, except for one sample, the peridotites are more refractory not only than PM (McDonough & Sun 1995), but also than the average SCLM (McDonough 1990).

Major element mineral chemistry

The forsterite content of the peridotite *olivine* (89.0–92.0%) increases from lherzolites to harzburgites and is lower in the pyroxenite *olivine* (87.7%) (Table 3). Homogeneous compositions characterize each single xenolith and no significant differences between porphyroclast and neocrystal compositions of the porphyroclastic harzburgite SD.98.15 were observed. This sample is also marked by having the lowest forsterite contents despite its refractory modal composition.

Orthopyroxene is aluminian, chromian–aluminian and chromian enstatite (Morimoto 1988), with both mg-number ($\text{mg-number} = 100 \times \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{\text{T}}) = (89.7\text{--}92.4)$ and cr-number $100 \times \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al}) = (4.5\text{--}19.7)$ increasing from lherzolites to harzburgites (Table 4). This is also the case for CaO (0.65–1.30%), whereas the opposite is observed for TiO₂ (0.16–0.00%), Al₂O₃ (5.45–2.10%) and Na₂O (0.15–0.03%). Again, the orthopyroxene of the porphyroclastic harzburgite SD.98.15 is an exception, because its compositions are less refractory than those of other harzburgites and more similar to orthopyroxene compositions of lherzolites. Zoning is lacking in isolated crystals, but there are slight increases in both Na₂O and K₂O towards porphyroclast rims and in the orthopyroxene neocrystals of sample SD.98.15. The orthopyroxene of pyroxenites is both aluminian and chromian enstatite, with lower mg-number (87.0–89.5) and similar cr-number (4.5–15.5) compared with peridotite orthopyroxene. It also stands out because of its higher Ti abundances (0.20–0.25%) and variable Al₂O₃ contents (4.73–2.34%) (Table 4).

Clinopyroxene is mostly sodian–chromian–aluminian diopside in lherzolites and chromian–aluminian augite, close to diopside, in most harzburgites (Morimoto 1998), with both mg-number and cr-number increasing towards the sterile rocks (Fig. 5a), as for orthopyroxene. Ca also shows a slight positive correlation with mg-number (Fig. 5b), whereas all Ti, Al^T (Fig. 5c) and Na (Fig. 5d) display a negative correlation, as occurs for clinopyroxene affected by melt depletion (Robinson *et al.* 1998). Greater scatter in both Ca and Na plots indicates that these elements could be also affected by metasomatism. Compositions are homogeneous within a single sample (Table 5), except for the occasional spongy rims in clinopyroxene crystals from lherzolites (Fig. 3d). These rims show depleted compositions of both Al and Na, higher concentrations of Ca, and higher mg-number and cr-number with respect to unaffected zones. Two of these spongy rim compositions are included in Table 5 and in Figure 5. Finally, it should be noted that the Al^{VI}/Al^{IV} ratio shows a

rough positive correlation with both Al^T and Na (Fig. 5e and f), suggesting that the jadeite component of clinopyroxene, which is positively associated with pressure, decreases towards the most refractory rocks, as has been observed for the mid-ocean ridge mantle (Seyler & Bonatti 1994). Compositions from core to spongy rims also follow these general trends (Fig. 5). Clinopyroxenes in pyroxenites are either chromian or aluminian augite (Table 5), with variable mg-number (85.3–90.3) and cr-number (5.6–23.8) that both overlap the values for peridotite clinopyroxene, and with higher Al and lower Na than in the latter (Fig. 5).

Spinel compositions are spinel *sensu stricto* in lherzolites and Mg–Al chromite in coarse granular harzburgites, but also spinel *sensu stricto* in the porphyroclastic harzburgite SD.98.15 (Table 6). These compositions are homogeneous within a single sample and in porphyroclasts and neocrystals of sample SD.98.15. The cr-number ($\text{cr-number} = 100 \times \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+}) = 9.4\text{--}55.9$) and mg-number ($\text{mg-number} = 100 \times \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) = 80.8\text{--}68.0$), both numbers in cations per formula unit, are inversely correlated (Fig. 6).

Amphibole is magnesiohastingsite (Leake 1997), with values for mg-number (86.6) and cr-number (4.15), defined as for pyroxenes, close to those for coexisting clinopyroxene (see Tables 5 and 7) and with 3.20% TiO₂.

Phlogopite in peridotites also has mg-number (88.2) and cr-number (13.5) similar to those of coexisting clinopyroxene (mg-number = 92.4; cr-number = 17.6), but TiO₂ concentration (1.75%) is lower than in amphibole (Table 7), and much lower than in accessory phlogopite of one pyroxenite (10.12%). The latter phlogopite also has slightly lower mg-number (83.9) than that of coexisting olivine (87.7) and pyroxenes (89.4–90.3) (Table 7).

Glass in veins was analysed in three harzburgites (Table 8). The average compositions are intermediate–acid and alkaline, of tephriphonolite, trachyandesite and trachydacite type (Le Maitre 2002), oversaturated and undersaturated. Their total alkali contents (6.5–9.5) are much higher than those of the host mafic lavas and evolved rocks related to them (López Ruiz & Rodríguez Badiola 1985). Finally, both Mg-number (36.1–69.0) and K-number ($\text{K-number} = 100 \times \text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 31.9\text{--}46.2$; oxides in moles) increase towards the most acid compositions, as has been found in glasses from xenoliths elsewhere (Draper & Green 1997; Coltorti *et al.* 1999).

Trace element mineral chemistry

Olivine mainly concentrates Ni, Co and Mn, and small amounts of Ti and V. It shows homogeneous

Table 3. Representative major element analyses and formula units of olivine, and average trace element compositions

Rock type:	Granular lhz														
Sample:	CA.00.83	BB12.030	BB.64.04	BB.16.04	BB.81.04	SD.98.58	SD.98.2								
<i>(wt%)</i>															
SiO ₂	40.31	40.21	41.81	40.41	39.51	40.73	41.91								
TiO ₂	0.02	0.00	0.01	0.02	0.02	0.05	0.01								
Al ₂ O ₃	0.04	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01								
Cr ₂ O ₃	0.05	0.01	0.04	0.02	0.03	0.01	0.07								
FeO ^T	9.62	9.64	9.61	10.13	10.45	9.87	9.62								
MnO	0.10	0.14	0.15	0.14	0.18	0.15	0.12								
MgO	49.26	50.60	50.27	49.39	49.22	48.60	47.93								
NiO	0.38	0.37	0.36	0.39	0.40	0.38	0.36								
CaO	0.13	0.11	0.06	0.06	0.06	0.03	0.00								
Total	99.78	101.10	102.33	100.57	99.89	99.84	100.03								
<i>Cations (O = 4)</i>															
Si	0.991	0.978	1.000	0.987	0.978	1.001	1.023								
Al ^{iv}	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000								
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000								
Cr	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001								
Fe	0.198	0.196	0.190	0.206	0.218	0.203	0.197								
Mn	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.002								
Mg	1.805	1.835	1.793	1.803	1.814	1.781	1.745								
Ni	0.008	0.007	0.007	0.007	0.006	0.008	0.007								
Ca	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000								
Fo%	90.1	90.3	90.4	89.7	89.3	89.7	89.8								
<i>Trace elements (ppm)</i>															
<i>n</i> = 2	$\pm 1\sigma$	<i>n</i> = 4	$\pm 1\sigma$	<i>n</i> = 4	$\pm 1\sigma$	<i>n</i> = 3	$\pm 1\sigma$	<i>n</i> = 4	$\pm 1\sigma$	<i>n</i> = 2	$\pm 1\sigma$	<i>n</i> = 2	$\pm 1\sigma$	<i>n</i> = 3	$\pm 1\sigma$
Ti	19.06	2.2	11.33	1.9	16.73	1.2	19.31	2.4	135.5	169	31.86	5.1	10.89	15	
V	4.564	0.2	2.210	0.1	2.684	0.5	3.575	1.2	8.649	7.4	3.192	0.5	4.754	0.0	
Mn	1147	24	999.7	17	989.0	4.3	1115	15	877.2	12	na		1310	40	
Co	158.9	2.4	140.3	1.4	135.8	0.9	149.7	0.8	117.5	4.3	191.3	4.3	174.1	5.4	
Ni	2909	62	2898	27	2746	17	3034	18	2253	84	3518	100	3263	25	
Ni/Co	18.31		20.66		20.22		20.27		19.17		18.39		18.74		

Equi, equigranular; lhz, lherzolite; Hz, harzburgite; Px, pyroxenite; p, porphyroclasts; nc, neocrystals; n, number of analyses; na, not analysed; bd, below detection; other abbreviations as in Table 1.

compositions within a single sample (Table 3). Ni and Co values are scattered when plotted against Fo%, but the Ni/Co ratio (18.25–21.50) and Fo% are positively correlated (Fig. 7a). These values are close to the Ni/Co ratio of PM (18.67). It should be noted that the olivine of the porphyroclastic harzburgite (SD.98.15) differs by showing a lower Ni/Co ratio than that of other harzburgites, and that this ratio is lower (13.59) in the olivine of one pyroxenite.

Orthopyroxene has significant concentrations of Ni, Co, Mn, Ti, V and Ga, and lesser amounts of Y and Zr (Table 4). The Ni/Co ratio (11.65–14.50) is lower than in olivine and increases steadily from lherzolites to harzburgites, except for the porphyroclastic harzburgite SD.98.15, the orthopyroxene of which plots closer to that of lherzolites (Fig. 7b). Orthopyroxene from the pyroxenites also has lower Ni/Co ratio (8.85–9.70). All Ti, Ga and Y (Fig. 8a–c) show negative correlation with mg-number for the peridotites, whereas Zr values show scatter when plotted against mg-number, especially for harzburgites (Fig. 8d). However,

one coarse granular harzburgite (BB.02.04) is noteworthy for its Ti-enriched orthopyroxene. Also, porphyroclast and neocrystal orthopyroxene compositions of SD.98.15 differ by their higher concentrations of all elements in Figure 8 and by their greater scatter in the plots. Finally, Figure 8 also illustrates that orthopyroxene of pyroxenites differs from the peridotite orthopyroxene trend by showing higher Ti, but lower Y and Zr.

Clinopyroxene concentrates most of the incompatible trace elements, but (1) Rb, Ba, Ta, Pb and Th are often below detection (Table 5); (2) Ti, V, Ga, Nb and Zr are partitioned by spinel and orthopyroxene, as well as by clinopyroxene; (3) Ni and Co are lower than in all olivine, orthopyroxene and spinel (Tables 3–6). Ti is inversely correlated with mg-number (Fig. 9a), reflecting a melt depletion trend among peridotite clinopyroxene. The only exception is the Ti-enriched clinopyroxene of the coarse granular harzburgite BB.02.04. Therefore, Ti is used as a variation index to assess the behaviour of the other trace elements (Fig. 9). Thus, the Ni/Co ratio (14.15–17.47) stays constant

Equi.lhz											
Granular Hz						Porphyroclastic Hz		Px			
BB.26.04	CA.00.83b	BB12.041	BB.02.04	BB.74.04	BB18.29	SD.98.15p	SD.98.15nc	BB.83.04			
39.37	40.62	40.54	41.68	41.34	40.61	40.06	40.21	39.56			
0.02	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.03	0.04	0.01			
0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.00	0.03	0.01			
0.02	0.03	0.03	0.05	0.07	0.04	0.02	0.01	0.04			
10.13	8.51	8.47	8.97	8.61	8.26	10.60	10.09	12.03			
0.13	0.12	0.15	0.13	0.13	0.12	0.16	0.17	0.16			
49.61	51.00	51.19	50.60	51.04	51.70	48.61	48.71	47.80			
0.40	0.39	0.39	0.39	0.44	0.38	0.42	0.36	0.30			
0.04	0.09	0.10	0.10	0.11	0.09	0.10	0.05	0.11			
99.74	100.78	100.90	101.96	101.77	101.23	100.00	99.67	100.02			
0.972	0.985	0.982	1.001	0.993	0.980	0.989	0.992	0.988			
0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000			
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000			
0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000			
0.210	0.173	0.171	0.179	0.173	0.167	0.219	0.208	0.250			
0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003			
1.830	1.844	1.849	1.808	1.827	1.860	1.788	1.792	1.768			
0.007	0.008	0.007	0.007	0.008	0.007	0.008	0.007	0.007			
0.000	0.002	0.003	0.000	0.000	0.002	0.003	0.001	0.000			
89.7	91.4	91.5	91.0	91.4	91.8	89.1	89.5	87.6			
$n = 4$	$\pm 1\sigma$	$n = 4$	$\pm 1\sigma$	$n = 3$	$\pm 1\sigma$	$n = 4$	$\pm 1\sigma$	$n = 2$	$\pm \sigma$	$n = 3$	$\pm 1\sigma$
44.47	21	bd		13.75	6.8	50.85	4.5	4.692	2.4	bd	
9.450	52	6.035	1.0	4.720	1.8	7.947	1.1	5.992	0.4	4.281	2.7
1069	7.4	na		1122	16	1013	5.0	952.3	8.9	995	5.6
138.9	3.5	157.3	7.0	157.9	2.9	144.3	3.1	141.8	3.7	155.8	1.6
2685	56	3052	60	3233	60	2836	46	3049	68	3215	5.9
19.33		19.40		20.47		19.65		21.50		20.64	
										18.29	
										18.34	
										13.59	

for lherzolites and increases slightly towards the most refractory harzburgites (Fig. 9b). All V, Ga, Y, Er and Zr show a rough positive correlation with Ti (Fig. 9c–g), except for Zr of harzburgite BB.18.29 (Fig. 9g). However, a change of slope is observed for both Ga and Y trends, from lherzolites to harzburgites. In contrast, other elements show positive correlation with Ti only for lherzolites and then inverse correlation for harzburgites (e.g. La, Sr, Th) (Fig. 9h–j). Also, one lherzolite (BB.64.04) stands out for its anomalous high concentrations of these three elements and of U (Fig. 9k). Finally, both U and Nb values are scattered (Fig. 9k and l), as is the case for Sc. Thus, Figure 9 illustrates that the behaviour of trace elements consistent with Ti could be due to melt depletion, whereas the scattered values and increased contents of the most incompatible elements, especially in harzburgites, could be due to metasomatism. It should also be noted that one of the spongy rims shows trace element abundances similar to those of the unaffected zone of the clinopyroxene crystal, whereas the other is slightly enriched in Ti, La, Yb, Zr and Nb (Fig. 9). Regarding clinopyroxene in pyroxenites, it is marked

(Fig. 9) by lower Ni/Co ratio, and lower V, Y and Yb concentrations than those of peridotites. On the other hand, clinopyroxene rare earth element (REE) and multielement patterns of lherzolites, harzburgites and pyroxenites are variable and differ between these rocks. The Σ REE in clinopyroxene from lherzolites are 2–9 times PM concentration and most REE patterns (Fig. 10a) are either light REE (LREE) depleted or slightly enriched ($(\text{La}/\text{Nd})_N = 0.40\text{--}1.65$), with heavy REE (HREE) exceeding PM values and non-fractionated ($(\text{Gd}/\text{Yb})_N = 0.84\text{--}1.31$); a weak positive Eu anomaly is also shown. Furthermore, lherzolite clinopyroxene is also characterized by $(\text{Th}/\text{U})_N < 1$ (Fig. 10b), a negative anomaly at Nb, with $(\text{Ti}/\text{Nb})_N = 0.77\text{--}32.90$, weak negative anomalies at Zr ($(\text{Zr}/\text{Sm})_N = 0.16\text{--}0.86$) and Ti ($(\text{Ti}/\text{Eu})_N = 0.31\text{--}0.57$), and a positive anomaly at Sr, especially in two moderately LREE-enriched lherzolites (SD.98.2 and BB.64.04) ($(\text{La}/\text{Nd})_N = 10.83\text{--}11.90$) (Fig. 10a). The clinopyroxene-poor lherzolite SD.98.2 also differs in its significant depletion of middle REE (MREE), Hf, Zr and Ti, and its slight HREE fractionation ($(\text{Gd}/\text{Yb})_N = 0.61$). It should be mentioned that no

Table 4. Representative major element analyses and formula units of orthopyroxene, and average trace element compositions

Rock type:	Granular lherzolites							Equi. lhz								
Sample:	CA.00.83	BB12.030	BB.64.04	BB.16.04	BB.81.04	SD.98.58	SD.98.2	BB.26.04								
<i>(wt%)</i>																
SiO ₂	53.92	54.82	54.90	55.14	54.86	54.59	58.09	54.23								
TiO ₂	0.13	0.08	0.13	0.13	0.16	0.16	0.05	0.08								
Al ₂ O ₃	5.46	3.83	4.56	4.40	4.70	4.41	2.87	4.02								
Cr ₂ O ₃	0.59	0.39	0.38	0.34	0.35	0.37	0.27	0.32								
FeO ^T	6.20	6.11	6.32	6.56	6.62	6.46	6.32	6.67								
MnO	0.15	0.12	0.13	0.16	0.16	0.14	0.10	0.11								
MgO	32.17	34.11	32.64	32.61	32.63	32.70	32.73	33.39								
NiO	0.12	0.09	0.11	0.11	0.12	0.13	0.12	0.11								
CaO	1.18	0.66	0.74	0.67	0.78	0.70	0.49	0.66								
Na ₂ O	0.15	0.11	0.11	0.11	0.11	0.14	0.01	0.06								
K ₂ O	0.00	na	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01								
Total	100.09	100.32	100.03	100.23	100.49	99.81	101.05	99.66								
<i>Cations (O = 6)</i>																
Si	1.862	1.878	1.896	1.902	1.888	1.889	1.994	1.876								
Al ^{IV}	0.138	0.122	0.104	0.098	0.112	0.111	0.006	0.124								
Al ^{VI}	0.084	0.033	0.081	0.081	0.078	0.068	0.110	0.039								
Ti	0.003	0.002	0.003	0.003	0.004	0.004	0.001	0.002								
Cr	0.016	0.011	0.010	0.009	0.010	0.010	0.007	0.009								
Fe ³⁺	0.041	0.082	0.014	0.009	0.023	0.034	0.000	0.077								
Fe ²⁺	0.138	0.093	0.169	0.180	0.167	0.153	0.181	0.116								
Mn	0.004	0.003	0.004	0.005	0.005	0.004	0.003	0.003								
Mg	1.656	1.742	1.680	1.677	1.673	1.686	1.675	1.722								
Ni	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003								
Ca	0.044	0.024	0.027	0.025	0.029	0.026	0.018	0.025								
Na	0.010	0.007	0.008	0.007	0.007	0.010	0.001	0.004								
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000								
mg-no.	90.2	90.9	90.2	89.9	89.8	90.0	90.2	89.9								
cr-no.	6.8	6.4	5.1	4.8	5.0	5.3	5.9	5.2								
Wo%	2.3	1.2	1.4	1.3	1.5	1.4	1.0	1.3								
En%	88.1	89.7	88.9	88.7	88.4	88.8	89.4	88.8								
Fs%	9.5	9.0	9.7	10.0	10.0	9.8	9.7	9.9								
<i>Trace elements (ppm)</i>																
n = 2	± 1σ	n = 4	± 1σ	n = 4	± 1σ	n = 4	± 1σ	n = 2	± 1σ	n = 4	± 1σ					
Ti	645.4	53	505.8	21	648.0	21	703.5	27	886	158	770.8	9.0	287.7	4.7	411.8	11
V	104.7	1.1	84.89	4.4	91.43	4.1	90.96	3.2	96.27	5.7	93.82	1.5	103.6	9.8	80.34	2.4
Mn	1055	2.1	1103	48	1041	23	1064	13	1085	8.3	na		1207	73	1084	13
Co	68.55	1.7	63.11	2.9	60.48	1.9	58.76	0.9	61.64	0.8	63.99	2.9	66.74	0.9	58.11	3.5
Ni	853.9	31	771.6	41	749.2	35	714.3	5.4	752.7	12	787.7	28	785.5	39	679.4	14
Ga	5.485	0.0	3.300	0.3	3.657	0.5	3.468	0.3	4.359	0.4	4.311	0.6	3.533	0.1	3.446	0.2
Y	1.407	0.4	0.807	0.1	0.878	0.1	1.107	0.1	1.179	0.2	0.893	0.1	0.794	0.0	1.085	0.2
Zr	1.377	0.0	1.327	0.4	1.473	0.2	1.774	0.2	1.825	0.2	1.611	0.5	0.921	1.3	1.055	0.6
Ni/Co	12.46		12.23		12.39		12.16		12.21		12.31		11.77		11.69	

Abbreviations as in Table 3. Fe³⁺ after Droop (1987).

difference has been observed between the clinopyroxene patterns of the mosaic–equigranular lherzolite BB.26.04 and those of coarse granular lherzolites. Finally, patterns of spongy rims are either slightly LREE enriched or comparable with those of unaffected zones of the clinopyroxene crystal (Fig. 10a and b). The Σ REE in clinopyroxene from harzburgites are higher (2–17 times PM) than in lherzolites, and the patterns (Fig. 10c) are LREE and MREE enriched ($(\text{La}/\text{Nd})_{\text{N}} = 1.05\text{--}2.24$; $(\text{Sm}/\text{Yb})_{\text{N}}$ or $(\text{Sm}/\text{Er})_{\text{N}} = 3.43\text{--}13.95$) with respect to HREE ($(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ or $(\text{La}/\text{Er})_{\text{N}} = 2.47\text{--}58.47$). The harzburgite clinopyroxene is also characterized by $(\text{Th}/\text{U})_{\text{N}} > 1$ in most samples, higher Nb, with $(\text{Ti}/\text{Nb})_{\text{N}} = 0.08\text{--}2.27$, but always with a negative Nb anomaly, a negative anomaly at Zr ($(\text{Zr}/\text{Sm})_{\text{N}} = 0.14\text{--}1.28$), except

for one sample, and by more significant negative anomaly at Ti ($(\text{Ti}/\text{Eu})_{\text{N}} = 0.04\text{--}0.43$) than the lherzolite clinopyroxene (Fig. 10d). Again, the Ti-enriched harzburgite BB.02.04 differs from the others by its convex-upward REE pattern, and by less significant negative anomalies at Nb, Zr and Ti (Fig. 10c and d). Convex-upward REE patterns also characterize the clinopyroxene from pyroxenites. This has the lowest Σ REE (1–4 times PM) (Fig. 10e) and also shows weak negative anomalies at Zr ($(\text{Zr}/\text{Sm})_{\text{N}} = 0.27\text{--}0.34$) and Ti ($(\text{Ti}/\text{Eu})_{\text{N}} = 0.43\text{--}0.70$), but concentrations of both elements are equal to or exceed those of the PM (Fig. 10f).

Spinel mainly concentrates Ti, V, Co, Ni, Mn and Ga (Table 6). Only the Ni/Co ratio is inversely correlated with *cr*-number (Fig. 11a), whereas Ti, V

Granular Hz					Porphyroclastic Hz			Px							
CA.00.83b	BB12.041	BB.02.04	BB.74.04	BB18.29	SD.98.15p	SD.98.15nc	SD.98.1	SD.83.04							
56.23	56.07	55.83	56.24	56.27	54.63	54.99	55.05	55.34							
0.00	0.04	0.22	0.01	0.00	0.10	0.15	0.25	0.21							
2.07	2.52	2.62	2.31	2.12	4.69	4.63	4.73	2.34							
0.71	0.80	0.77	0.83	0.72	0.36	0.38	0.33	0.66							
5.41	5.33	5.69	5.37	5.16	6.65	6.37	7.92	6.95							
0.14	0.13	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.17	0.18							
34.69	34.68	33.40	33.64	35.15	32.37	31.73	29.87	32.96							
0.11	0.09	0.11	0.13	0.10	0.09	0.05	0.08	0.10							
1.05	1.11	1.28	1.28	1.06	0.70	1.44	1.82	1.17							
0.08	0.09	0.07	0.03	0.08	0.09	0.20	0.13	0.01							
na	na	0.00	0.01	na	0.02	0.15	0.00	0.00							
100.48	100.85	100.11	99.97	100.79	99.83	100.26	100.35	100.35							
1.923	1.910	1.929	1.941	1.915	1.895	1.900	1.921	1.921							
0.077	0.090	0.071	0.059	0.085	0.105	0.100	0.079	0.079							
0.007	0.012	0.036	0.035	0.000	0.087	0.089	0.115	0.017							
0.000	0.001	0.006	0.000	0.000	0.003	0.004	0.007	0.005							
0.019	0.021	0.021	0.023	0.019	0.010	0.010	0.009	0.018							
0.056	0.061	0.007	0.003	0.071	0.010	0.013	0.000	0.034							
0.098	0.091	0.157	0.152	0.076	0.183	0.171	0.231	0.168							
0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005							
1.769	1.761	1.721	1.731	1.783	1.669	1.635	1.554	1.705							
0.003	0.002	0.003	0.004	0.003	0.003	0.001	0.002	0.003							
0.038	0.040	0.042	0.047	0.039	0.026	0.053	0.068	0.044							
0.005	0.006	0.004	0.004	0.005	0.006	0.013	0.009	0.001							
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.007	0.000	0.000							
92.0	92.1	91.3	91.8	92.4	89.7	89.9	87.1	89.4							
18.6	17.5	16.4	19.7	18.6	4.9	5.2	4.5	15.8							
2.0	2.1	2.2	2.4	2.0	1.4	2.8	3.7	2.3							
90.2	90.2	89.3	89.5	90.6	88.4	87.3	83.9	87.4							
7.9	7.8	8.5	8.0	7.5	10.2	9.8	12.5	10.4							
$n = 4$	$\pm 1\sigma$	$n = 3$	$\pm 1\sigma$	$n = 4$	$\pm 1\sigma$	$n = 2$	$\pm 1\sigma$	$n = 3$	$\pm 1\sigma$	$n = 1$	$n = 1$	$n = 2$	$\pm 1\sigma$		
154.7	12	330.0	6.1	1201.0	11	81.07	4.8	113.6	9.5	803.0	237	925.8	1176	1129	6.4
63.92	3.0	66.66	0.5	123.30	2.4	81.79	5.0	72.63	2.7	96.96	4.0	109.4	112.9	89.02	1.5
na		1034	28	993	13	904.7	13	929.3	5.5	1106	15	1158	1284	1269	21
69.51	2.3	65.16	0.2	59.5	3.5	58.63	0.5	63.28	1.6	70.77	2.5	76.69	83.52	66.29	0.9
842.8	61	852.2	14	761.2	14	850.7	17	848.3	5.9	764.8	67	887.8	807.9	587.3	4.8
2.979	0.8	2.633	0.6	3.155	0.2	1.603	0.1	1.234	0.1	5.820	0.4	4.459	7.803	2.666	0.1
bd		0.402	0.1	0.966	0.2	0.138	0.0	0.296	0.0	1.401	0.3	1.555	1.165	0.699	0.0
1.300	0.4	1.471	0.2	3.437	0.6	0.384	0.1	5.103	0.6	3.611	2.3	4.04	2.347	1.199	0.0
12.13		13.08		12.79		14.51		13.41		10.81		11.58	9.67	8.86	

and Ga remain quasi-constant v. cr-number in most samples (Fig. 11b–d). The exceptions are the porphyroclastic and coarse granular harzburgites (SD.98.15 and BB.02.04, respectively), which also have Ti- and V-enriched spinel. Ga is higher only in the spinel from the porphyroclastic harzburgite, which also shows heterogeneous compositions from crystal core to rim.

Amphibole partitions higher amounts of Ni (D^{Ni} , am/cpx = 2.76), Co (D^{Co} , am/cpx = 2.12), Ga (D^{Ga} , am/cpx = 3.32), Rb, Ba, Nb, Sr, Pb and Ti, lesser amounts of Sc (D^{Sc} , am/cpx = 0.74), and similar amounts of REE, Zr, Th and U than coexisting clinopyroxene (Table 7, Fig. 12a). The Ni/Co ratio is also higher (19.52) than that of the clinopyroxene. Both coexisting minerals are characterized by LREE depletion, except for La, and flat HREE. All these characteristics fit with the compositions of disseminated amphibole either

in peridotite massifs or in xenoliths (Vannucci *et al.* 1995) rather than with compositions of vein amphiboles (Ionov *et al.* 1997).

Phlogopite from the clinopyroxenite xenolith (BB.83.04) mainly concentrates large ion lithophile elements (LILE), some high field strength elements (HFSE; Nb, Ta, Ti) and Pb (Table 7), which are much higher than in clinopyroxene, whereas La, Ce, Zr and Hf contents are comparable (Fig. 12b). These compositions, along with the Rb/Sr (0.89) and Zr/Nb (0.53) ratios, are comparable with those of vein biotites (Ionov *et al.* 1997).

Glass in veins from the coarse granular harzburgite CA.00.83b shows high concentrations of all incompatible trace elements, especially of Nb and Ta, but also of Zr and Ti. The first HFSE define a positive anomaly, but there is only a weak negative Ti anomaly (Fig. 12c). The multielement pattern of this glass differs from the patterns of both the host

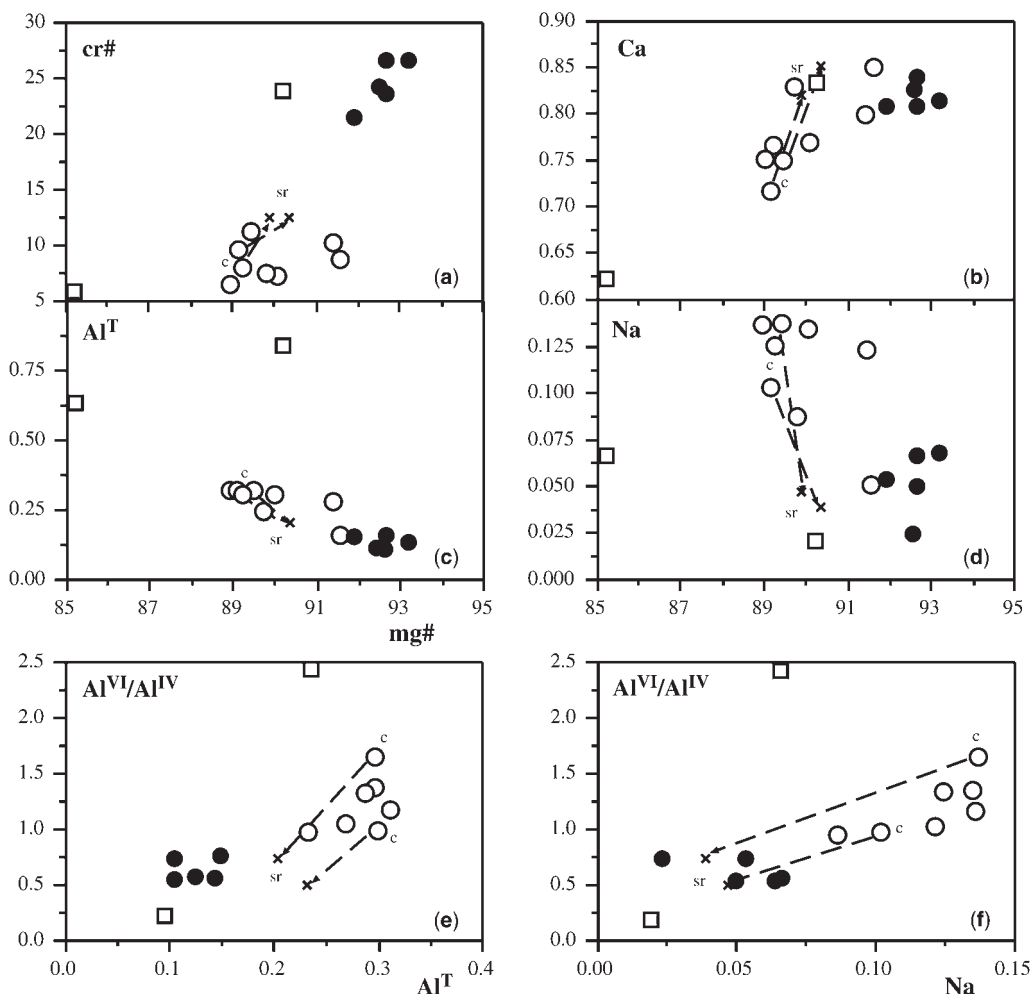


Fig. 5. The mg-number for clinopyroxene v. (a) Cr-number, (b) Ca, (c) Al^{T} and (d) Na; (e) $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$ v. Al^{T} ; (f) $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$ v. Na. All elements in cations per formula unit. O, lherzolite; $\times$, clinopyroxene spongy rims; $\bullet$, harzburgites; $\square$, pyroxenites. The arrows indicate the composition evolution from core (c) to spongy rims (sr).

basaltic lava and the harzburgite clinopyroxene. The latter shows significant negative anomalies for Nb, Ta, Zr and Ti, and Pb is below detection.

P-T-fO₂ equilibrium conditions

Temperatures provided by the orthopyroxene-clinopyroxene thermometer (Brey & Köhler 1990) (TBK90) at 1.5 GPa indicate that lherzolite (1012 ± 71 °C) ($\pm 1\sigma$) and harzburgite temperatures (1059 ± 21 °C) overlap significantly, and that pyroxenite temperatures are variable but higher (1064 – 1257 °C) than those of peridotites. The Ca-in-orthopyroxene thermometer (Brey & Köhler

1990) (TBKCaO90) provides consistent temperatures, within $\text{TBK90} \pm 75$ °C, but in this case the values are slightly higher for the coarse granular harzburgites than for the lherzolites (TBKCaO90 for lherzolites is 987 ± 62 °C; TBKCaO90 for coarse granular harzburgites is 1087 ± 29 °C; TBKCaO90 for pyroxenites is 1116 – 1250 °C). TBKCaO90 also gives temperatures for the porphyroclastic harzburgite SD.98.15 that are similar to those of coarse granular peridotite, but in this sample temperature is lower and less uncertain for porphyroclasts (TBKCaO90 is 983 ± 3 °C) than for neoblast compositions (TBKCaO90 is 1105 ± 52 °C).

Pressure estimations have been attempted using the Ca-exchange reaction between olivine and clinopyroxene (Köhler & Brey 1990) (PKB90), considering TBK90 temperatures and Ca contents in olivine measured by EMPA. However, despite using only olivine core compositions, to avoid the effect of secondary fluorescence, the results show high uncertainty for a single sample and scattered values for the whole group of xenoliths. They plot across the spinel lherzolite field and a few samples even cross the boundaries with the garnet lherzolite (O'Neill 1981) and plagioclase lherzolite fields (Gasparik 1987). The PKB90 average for lherzolites is 17.2 ± 10.6 kbar (1σ), with the highest values corresponding to the mosaic-equigranular xenolith BB.26.04 and to the clinopyroxene-poor lherzolite SD.98.2, both being within the garnet lherzolite field, whereas the lowest PKB90 values are close to the plagioclase lherzolite field. The PKB90 average for harzburgites is lower (9.3 ± 7 kbar) and several samples plot within the plagioclase lherzolite field. Finally, the PKB90 value for the pyroxenite BB.83.04, in which olivine and clinopyroxene coexist, is 9.5 ± 1.4 kbar. The large PKB90 range for peridotites suggests that these xenoliths are not in equilibrium for the Ca-exchange reaction between olivine and clinopyroxene. In such a case, only the maximum equilibrium pressures for these peridotites can be known, using the Al–Cr abundance in spinel (Webb & Wood 1986) and P values for the spinel lherzolite–garnet lherzolite boundary of O'Neill (1981): they range from 21.7 ± 0.1 kbar for lherzolites to 32.5 ± 0.1 kbar for harzburgites. The latter values are discarded as too high according to the increasing Cr contents of harzburgite spinel, caused by partial melting.

Finally, estimations of fO_2 are based on the reaction $6\text{fayalite} + O_2 = 6\text{ferrosilite} + 2\text{magnetite}$, using the calibration of Wood (1991) (FOW91). Fe^{3+} in spinel studied by EMPA was estimated by charge balance and then corrected following the method of Liermann & Ganguly (2003). The results show that fO_2 values for lherzolites and harzburgites overlap significantly, although average fO_2 for lherzolites is higher (FOW91 = -0.2 ± 0.5) than for harzburgites (FOW91 = -0.6 ± 0.5), where the values are expressed as log units relative to the fayalite–magnetite–quartz buffer (FMQ). This slightly higher fO_2 average for lherzolites could account for the weak positive Eu anomaly of their clinopyroxene REE patterns (Fig. 10a). It should be mentioned that fO_2 for the amphibole-bearing lherzolite BB.81.04 (FOW91 = 0.1 ± 0.2) does not differ from values for the anhydrous lherzolites. Also, no correlation has been observed either between fO_2 and cr-number of spinel or between fO_2 and the $(La/Yb)_N$ or $(La/Er)_N$ value

of clinopyroxene, as was observed elsewhere (Wood *et al.* 1990).

Discussion

The xenoliths related to the Neogene–Quaternary within-plate volcanism of NE Spain are mainly formed of anhydrous peridotites, grading from lherzolites to harzburgites. This is in agreement with SCLM compositions documented for the nearby eastern Pyrenean peridotites (Bodinier *et al.* 1988) and for other mantle xenoliths of western–central Europe (Downes 2001, and references therein; Beccaluva *et al.* 2004), and contradicts the existence of a bimodal suite of lherzolites and highly refractory harzburgites, without intermediate compositions, reported recently by Bianchini *et al.* (2007) for the same area. Finally, a few websterite and clinopyroxenite xenoliths are also found.

The pyroxenites

They show characteristics of cumulates from basaltic melts. This is inferred from: (1) lower Fo contents, and lower mg-number and Ni/Co ratio of both olivine and orthopyroxene (Tables 3 and 4, Fig. 7); (2) lower Ni/Co ratio and distinct major and trace element compositions of clinopyroxene (Table 5, Figs 5 and 9) with respect to peridotite clinopyroxene; (3) the convex-upward clinopyroxene REE patterns (Fig. 10e). These patterns are comparable with those of clinopyroxene in both dry pyroxenite bands and amphibole pyroxenite veins in the Pyrenean ultramafic massifs (Bodinier *et al.* 1987a, b), or with REE patterns of clinopyroxene in veins of composite mantle xenoliths (Witt-Eickchen *et al.* 1993). High Ti and other trace element contents of the accessory phlogopite in one of the pyroxenite xenoliths (Table 7) are also in agreement with its origin from veins (Zanetti *et al.* 1996; Ionov *et al.* 1997). Estimates of REE concentrations for the melts in equilibrium with the pyroxenites give patterns (Fig. 13) similar to those of Pyrenean Cretaceous picrites, alkali basalts and teschenites (Rossy *et al.* 1992). D^{REE}_{cpx} for the estimates were determined after Wood & Blundy (1997), using major element compositions of clinopyroxene and crystallization conditions of 1300 °C and 10 kbar, according to themobarometric data. This Cretaceous alkaline magmatism has been associated with the Fe–Ti metasomatism affecting wall-rock peridotites in the eastern Pyrenean massifs (Bodinier *et al.* 1988, 1990, 2004; McPherson *et al.* 1996; Zanetti *et al.* 1996; Woodland *et al.* 1996), and crops out in the Catalan area as scattered camptonites (Solé *et al.* 2003).

Table 5. Representative major element compositions and formula units of clinopyroxene, and average trace element compositions

Rock type:	Granular lhz																
Sample:	CA.00.83c	CA.00.83sr	BB.12.030	BB.64.04	BB.16.04	BB.81.04	SD.98.58	SD.98.58sr	SD.98.2								
(wt%)																	
SiO ₂	50.81	50.42	52.05	51.65	51.72	51.14	51.87	51.47	54.61								
TiO ₂	0.41	0.45	0.45	0.51	0.62	0.72	0.75	0.71	0.25								
Al ₂ O ₃	6.99	5.34	6.31	6.72	6.90	7.29	6.92	4.70	3.58								
Cr ₂ O ₃	1.07	1.13	1.02	0.83	0.77	0.74	0.91	0.99	0.50								
FeO ^T	3.52	3.36	2.59	3.21	2.91	3.27	3.05	3.07	2.65								
MnO	0.11	0.08	0.10	0.12	0.13	0.10	0.04	0.07	0.08								
MgO	16.28	16.57	15.42	14.94	14.78	14.84	14.55	16.11	16.25								
NiO	0.07	0.07	0.05	0.09	0.04	0.07	0.08	0.02	0.04								
CaO	18.32	20.90	20.75	19.61	19.72	19.29	19.20	21.71	21.91								
Na ₂ O	1.45	0.66	1.75	1.77	1.92	1.94	1.95	0.55	0.70								
K ₂ O	0.01	0.01	nd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01								
Total	99.02	98.99	100.49	99.45	99.51	99.40	99.29	99.41	100.58								
Cations (O = 6)																	
Si	1.847	1.846	1.867	1.875	1.874	1.855	1.886	1.883	1.972								
Al ^{IV}	0.153	0.154	0.133	0.125	0.126	0.145	0.114	0.117	0.028								
Al ^{VI}	0.147	0.077	0.134	0.163	0.168	0.166	0.183	0.086	0.124								
Ti	0.011	0.012	0.012	0.014	0.017	0.020	0.021	0.020	0.007								
Cr	0.031	0.033	0.029	0.024	0.022	0.021	0.037	0.029	0.014								
Fe ³⁺	0.055	0.067	0.068	0.035	0.037	0.054	0.000	0.003	0.000								
Fe ²⁺	0.052	0.035	0.009	0.062	0.051	0.045	0.093	0.091	0.080								
Mn	0.003	0.002	0.003	0.004	0.004	0.003	0.001	0.002	0.002								
Mg	0.882	0.905	0.824	0.808	0.798	0.802	0.789	0.879	0.875								
Ni	0.002	0.002	0.001	0.003	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001								
Ca	0.714	0.820	0.797	0.763	0.766	0.750	0.748	0.851	0.847								
Na	0.102	0.047	0.122	0.125	0.135	0.136	0.137	0.039	0.049								
K	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000								
mg-no.	89.2	89.9	91.5	89.3	90.1	89.0	89.5	90.3	91.6								
cr-no.	9.3	12.5	9.8	7.7	7.0	6.3	11.1	12.5	8.6								
Wo%	41.9	44.9	46.9	45.7	46.4	45.4	45.9	46.7	47.0								
En%	51.8	49.5	48.5	48.4	48.3	48.6	48.4	48.2	48.5								
Fs%	3.4	3.8	4.2	2.3	2.5	3.5	0.1	0.3	0.1								
Trace elements (ppm)																	
Sc	<i>n</i> = 4 50.99	<i>±1σ</i> 2.7	<i>n</i> = 1 54.16	<i>n</i> = 5 70.87	<i>±1σ</i> 4.1	<i>n</i> = 4 55.95	<i>±1σ</i> 0.5	<i>n</i> = 6 60.84	<i>±1σ</i> 1.0	<i>n</i> = 4 51.22	<i>±1σ</i> 1.3	<i>n</i> = 4 63.04	<i>±1σ</i> 2.3	<i>n</i> = 2 72.50	<i>±1σ</i> 6.2	<i>n</i> = 5 76.28	<i>±1σ</i> 2.3
Ti	2105	59	2809	2557	74	2657	23	3417	51	3856	80	3990	47	3945	148	1105	104
V	246.1	1.8	262.6	282.4	6.0	255.5	2.5	285.3	6.9	277.2	5.2	324.1	7.5	327.4	7.9	264.2	6.2
Mn	804.3	8.1	770.8	665.8	11	669.3	5.9	715.4	31	739.1	5.9	nd	nd	685.8	50	685.8	50
Co	29.90	2.0	27.9	22.89	1.1	21.78	0.4	23.28	3.0	23.40	0.2	27.71	2.4	27.67	0.6	25.02	2.9
Ni	425.5	41	394.1	354.3	28	335.7	2.7	371.7	62	351.6	3.6	403.1	30	421.8	47	375.4	48
Ga	5.285	0.4	4.549	3.778	0.3	4.107	0.1	4.750	0.2	5.155	0.1	6.615	0.4	7.058	0.8	3.195	1.0
Rb	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	0.381	0.1	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd
Sr	38.43	2.8	48.37	77.37	1.7	246.7	2.8	93.61	3.7	119.7	2.4	176.5	3.4	141.8	17	79.38	12
Y	13.54	0.4	15.66	16.19	0.7	12.66	0.1	16.93	0.8	16.85	0.4	20.55	0.7	17.96	1.3	11.11	0.6
Zr	13.08	0.4	24.62	31.78	1.5	24.12	0.4	37.97	1.5	32.83	1.0	54.12	0.6	52.44	1.5	1.734	1.0
Nb	0.389	0.2	0.647	0.172	0.0	0.167	0.0	0.301	0.1	0.064	0.0	1.123	0.2	1.399	0.1	0.788	0.5
Ba	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	2.459	1.5	3.648	3.2
La	0.490	0.1	3.750	0.922	0.1	24.93	0.4	1.751	0.3	4.297	0.3	5.325	0.4	4.952	0.1	4.156	0.1
Ce	1.810	0.1	12.54	3.868	0.3	17.57	0.6	5.007	0.1	5.963	0.5	10.75	0.4	9.396	0.2	5.038	0.3
Pr	0.361	0.0	1.806	0.668	0.0	0.863	0.0	0.811	0.1	0.857	0.0	1.425	0.1	1.201	0.1	0.273	0.1
Nd	2.135	0.2	6.857	4.464	0.2	4.042	0.3	4.794	0.3	5.027	0.3	7.469	0.3	6.870	0.8	0.740	0.2
Sm	1.045	0.2	1.969	1.529	0.2	1.517	0.2	1.727	0.2	1.931	0.1	2.441	0.3	2.385	0.0	0.420	0.0
Eu	0.538	0.1	0.965	0.800	0.1	0.669	0.0	0.799	0.1	0.866	0.1	1.140	0.1	0.939	0.1	0.281	0.1
Gd	1.571	0.1	2.297	2.326	0.7	1.913	0.2	2.288	0.1	2.406	0.2	3.157	0.5	2.859	0.7	1.065	0.2
Tb	0.379	0.0	0.428	0.441	0.1	0.365	0.0	0.449	0.0	0.502	0.0	0.650	0.1	0.513	0.1	0.248	0.0
Dy	2.474	0.2	3.606	2.829	0.2	2.172	0.1	3.082	0.3	3.051	0.0	4.234	0.5	3.196	0.7	1.938	0.2
Ho	0.533	0.0	0.620	0.660	0.1	0.483	0.0	0.656	0.0	0.691	0.0	0.927	0.1	0.736	0.0	0.455	0.1
Er	1.435	0.2	1.754	1.934	0.2	1.331	0.1	1.770	0.1	1.792	0.1	2.284	0.1	1.997	0.3	1.346	0.2
Tm	0.231	0.0	0.209	0.260	0.0	0.182	0.0	0.269	0.0	0.267	0.0	0.386	0.0	0.256	0.1	0.173	0.0
Yb	1.516	0.1	2.089	1.960	0.2	1.180	0.1	1.794	0.1	1.857	0.1	2.646	0.4	1.992	0.3	1.427	0.2
Lu	0.200	0.1	0.227	0.246	0.0	0.172	0.0	0.245	0.0	0.240	0.0	0.304	0.1	0.266	0.0	0.208	0.0
Hf	0.449	0.1	0.834	1.026	0.2	0.740	0.0	1.112	0.1	1.099	0.1	1.405	0.1	1.404	0.2	0.267	0.0
Ta	bd	0.132	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd
Pb	bd	bd	bd	0.520	0.1	0.673	0.0	bd	bd	bd	bd	bd	bd	0.902	0.2	0.544	0.1
Th	bd	0.118	bd	2.002	0.0	0.122	0.0	0.389	0.0	0.379	0.1	0.351	0.0	bd	bd	bd	bd
U	bd	0.057	bd	0.523	0.0	0.068	0.0	0.189	0.0	0.125	0.1	0.188	0.0	0.287	0.0	0.287	0.0
Ni/Co	14.23		14.15	15.48		15.41		15.97		15.03		14.55		15.24		15.00	
(La/Yb)N – (La/Er)N	0.22		1.22	0.32		14.38		0.66		1.57		1.37		1.69		1.98	
(La/Nd)N	0.44		1.05	0.40		11.90		0.70		1.65		1.38		1.39		10.83	
(Sm/Yb)N – (Sm/Er)N	0.75		1.02	0.85		1.40		1.05		1.13		1.00		1.30		0.32	
(Gd/Yb)N	0.84		0.89	0.96		1.31		1.03		1.05		0.97		1.16		0.61	
(Th/U)N			0.53			0.98		0.46		0.53		0.78		0.48			
(Ti/Nb)N	2.96		2.37	8.12		8.69		6.20		32.90		1.94		1.54		0.77	
(Ti/Eu)N	0.50		0.37	0.41		0.51		0.55		0.57		0.45		0.54		0.50	
(Zr/Sm)N	0.48		0.48	0.80		0.61		0.85		0.66		0.86		0.85		0.16	
(Zr/Hf)N	0.79		0.80	0.83		0.88		0.92		0.81		1.04		1.01		0.18	
(Nb/Ta)N			0.28														

c and sr, core and spongy rim compositions, respectively. Other abbreviations as in Table 3.

Equi. lhz		Granular hz						Px							
BB.26.04		CA.00.83b	BB12.041	BB.02.04	BB.74.04	BB.18.29		SD.98.1	BB.83.04						
51.83		53.33	52.89	52.80	53.43	53.40		53.62	52.83						
0.35		0.05	0.12	0.50	0.04	0.03		0.45	0.38						
5.49		2.45	3.40	3.46	2.46	2.88		5.51	2.23						
0.64		1.31	1.54	1.38	1.15	1.55		0.49	1.04						
3.14		2.51	2.49	2.72	2.46	2.33		5.46	3.49						
0.11		0.09	0.07	0.10	0.10	0.08		0.15	0.11						
15.69		17.83	17.74	17.28	18.28	17.95		17.72	18.12						
0.05		0.04	0.04	0.11	0.09	0.06		0.06	0.06						
21.21		21.52	20.90	20.79	21.21	21.01		16.11	21.38						
1.24		0.73	0.93	0.78	0.34	0.94		0.94	0.28						
0.01		nd	nd	0.01	0.01	nd		0.00	0.00						
99.76		99.84	100.12	99.93	99.57	100.22		100.49	99.92						
1.879		1.931	1.906	1.914	1.939	1.921		1.931	1.919						
0.121		0.069	0.094	0.086	0.061	0.079		0.069	0.081						
0.113		0.035	0.050	0.062	0.044	0.043		0.165	0.015						
0.010		0.001	0.003	0.014	0.001	0.001		0.012	0.010						
0.018		0.037	0.044	0.040	0.033	0.044		0.014	0.030						
0.059		0.043	0.059	0.012	0.007	0.056		0.000	0.036						
0.037		0.033	0.016	0.070	0.072	0.014		0.164	0.070						
0.003		0.003	0.002	0.003	0.003	0.002		0.005	0.003						
0.848		0.962	0.953	0.934	0.989	0.963		0.951	0.981						
0.001		0.001	0.001	0.003	0.003	0.002		0.002	0.002						
0.824		0.835	0.807	0.807	0.825	0.810		0.621	0.832						
0.087		0.049	0.065	0.054	0.024	0.066		0.066	0.020						
0.000		0.000	0.000	0.000	0.001	0.000		0.000	0.000						
89.8		92.7	92.7	91.9	92.6	93.2		85.3	90.2						
7.1		26.5	23.4	21.3	23.9	26.5		5.6	23.8						
46.6		44.6	44.0	44.3	43.6	44.0		35.8	43.4						
48.0		51.4	51.9	51.2	52.2	52.2		54.8	51.1						
3.5		2.4	3.3	0.8	0.5	3.2		0.3	2.0						
$n = 2$	$\pm 1\sigma$	$n = 4$	$\pm 1\sigma$	$n = 4$	$\pm 1\sigma$	$n = 4$	$\pm 1\sigma$	$n = 4$	$\pm 1\sigma$	$n = 4$	$\pm 1\sigma$	$n = 4$	$\pm 1\sigma$	$n = 6$	$\pm 1\sigma$
57.03	2.7	62.14	12	55.93	3.0	68.96	1.2	38.49	0.2	65.99	4.9	37.45	3.6	44.32	0.6
1752	85	329.1	10	794.3	58	2622	34	144.4	3.0	268.8	10	2345	277	1956	50
227.9	5.4	179.7	5.9	177.8	8.4	297.5	6.5	137.7	1.8	218.8	12	194.1	11	157.1	4.8
631.1	18	nd		718.7	15	663.8	4.7	613.7	13	674.7	32	1180	71	851.1	48
20.01	0.9	30.23	2.0	27.65	0.3	25.31	0.3	25.90	0.1	27.91	2.1	49.06	3.3	30.33	2.7
314.0	32	454.9	44	436.7	13	390.9	5.6	452.4	6.1	466.6	37	519.6	52	335.0	23
3.560	0.7	2.792	0.5	3.151	0.2	3.529	0.2	1.330	0.3	2.174	0.1	8.189	0.9	2.554	0.2
bd		bd		bd		bd		bd		bd		bd		bd	
25.36	0.3	382.1	43	137.0	14	62.10	0.7	54.76	1.2	184.4	21	56.10	9.4	43.86	0.5
14.70	0.5	2.281	0.1	5.393	0.9	9.012	0.1	0.829	0.1	3.861	0.3	7.164	0.9	4.247	0.1
17.79	0.9	12.23	1.9	18.01	2.4	36.86	0.5	1.789	0.1	71.22	2.7	12.29	2.6	7.954	0.2
<0.150		2.360	0.1	1.088	0.1	0.630	0.1	0.247	0.1	1.303	0.2	<0.150	0.0	<0.150	
3.244	3.7	bd		bd		bd		bd		bd		bd		bd	
0.589	0.1	23.16	1.1	5.391	0.7	2.040	0.1	2.212	0.1	8.706	0.8	1.517	0.4	0.327	0.1
1.212	0.1	53.15	3.7	13.69	2.4	6.055	0.2	4.349	0.1	23.12	3.2	5.904	1.4	1.408	0.1
0.338	0.0	6.021	0.3	1.942	0.3	0.959	0.0	0.630	0.0	3.249	0.2	1.054	0.2	0.343	0.0
2.651	0.3	19.91	1.8	9.949	1.3	5.328	0.2	3.250	0.1	12.53	0.9	6.211	1.3	2.292	0.2
1.561	0.4	3.462	0.3	2.377	0.3	2.243	0.2	0.476	0.1	2.148	0.1	1.741	0.3	0.918	0.2
0.721	0.1	0.971	0.1	0.833	0.2	0.891	0.0	0.164	0.1	0.500	0.1	0.701	0.2	0.356	0.0
1.814	0.2	1.067	0.2	1.773	0.2	2.659	0.1	0.473	0.1	1.205	0.0	1.899	0.3	1.289	0.2
0.334	0.1	0.158	0.0	0.281	0.1	0.422	0.0	0.066	0.0	0.185	0.1	0.291	0.0	0.201	0.0
2.509	0.2	0.789	0.1	1.354	0.3	2.213	0.1	0.225	0.0	0.915	0.2	1.602	0.3	1.075	0.1
0.563	0.0	0.107	0.0	0.242	0.1	0.377	0.0	0.030	0.0	0.152	0.1	0.305	0.1	0.191	0.0
1.384	0.2	0.268	0.1	0.459	0.1	0.799	0.0	0.150	0.0	0.406	0.1	0.673	0.2	0.453	0.1
0.246	0.0	bd		bd		bd		bd		bd		0.099	0.0	0.068	0.0
1.555	0.0	bd		0.453	0.2	0.563	0.0	bd		bd		0.658	0.1	0.404	0.1
0.194	0.1	bd		0.079	0.0	0.061	0.0	bd		0.068	0.0	0.093	0.0	0.054	0.0
0.756	0.1	bd		0.591	0.1	1.607	0.1	bd		1.980	0.2	0.641	0.3	0.314	0.1
bd		0.239	0.0	bd		bd		bd		0.137	0.0	bd		bd	
0.540	0.1	bd		bd		bd		bd		bd		bd		0.228	0.1
bd		1.503	0.2	0.280	0.0	0.146	0.0	bd		1.867	0.3	bd		bd	
0.140	0.0	0.321	0.1	bd		bd		0.081		0.295	0.0	bd		bd	
15.69		15.05		15.79		15.44		17.47		16.72		10.59		11.05	
0.26		58.47		8.09		2.47		10.00		14.49		1.57		0.55	
0.43		2.24		1.05		0.74		1.31		1.34		0.47		0.28	
1.09		13.95		5.70		4.33		3.43		5.71		2.87		2.47	
0.95		3.21		3.17		3.83		2.55		2.39		2.34		2.59	
		1.19								1.62					
		0.08		0.40		2.27		0.32		0.11					
0.31		0.04		0.12		0.38		0.11		0.07		0.43		0.70	
0.44		0.14		0.29		0.64		0.15		1.28		0.27		0.34	
0.63				0.82		0.62				0.97		0.52		0.68	
		0.56								0.54					

Table 6. Representative major element analyses and formula units of spinel, and average trace element compositions

Rock type:	Granular lhz											
Sample:	CA.00.83		BB.12.030		BB.64.04		BB.16.04		BB.81.04		SD.98.58	
(wt%)												
SiO ₂	0.12		0.00		0.06		0.13		0.06		0.10	
TiO ₂	0.21		0.08		0.15		0.13		0.16		0.18	
Al ₂ O ₃	51.91		53.77		54.56		57.77		57.06		53.66	
Cr ₂ O ₃	13.72		14.21		11.69		9.63		9.10		12.04	
Fe ₂ O ₃	3.77		1.74		3.05		1.89		3.25		3.66	
FeO	8.73		9.21		8.83		9.19		8.56		8.93	
MnO	0.11		0.10		0.11		0.10		0.10		0.15	
MgO	20.52		20.32		20.65		20.96		21.17		20.55	
Total	99.08		99.43		99.11		99.80		99.47		98.97	
Si	0.025		0.000		0.013		0.027		0.012		0.021	
Ti	0.033		0.013		0.024		0.020		0.025		0.028	
Al	12.980		13.336		13.504		14.042		13.928		13.317	
Cr	2.302		2.364		1.941		1.570		1.490		2.004	
Fe ³⁺	0.601		0.276		0.482		0.294		0.507		0.580	
Fe ²⁺	1.549		1.620		1.551		1.585		1.483		1.572	
Mn	0.019		0.018		0.020		0.017		0.018		0.026	
Mg	6.490		6.374		6.466		6.445		6.537		6.452	
mg-no.	80.7		79.7		80.7		80.3		81.5		80.4	
cr-no.	14.5		14.8		12.2		9.9		9.4		12.6	
Trace elements (ppm)	n = 4	± 1σ	n = 2	± 1σ	n = 4	± 1σ	n = 4	± 1σ	n = 6	± 1σ	n = 3	± 1σ
Ti	1052	32	490.7	12	826.0	3.8	752.2	20	997.0	16	2086	174
V	440.7	12	330.3	19	419.9	18	418.1	26	360.5	46	1087	25
Mn	848.0	29	715.7	36	844.0	112	847.5	49	758.1	82	na	
Co	221.2	10	232.3	9.7	246.2	12	281.1	20	229.1	29	744.8	49
Ni	2862	119	2497	168	3132	155	3670	302	3072	424	9587	654
Ga	85.81	3	68.84	3.0	72.46	4.4	88.5	5.4	76.73	11	275.6	24
Zr	1.314	0.4	1.16	0.3	bd		bd		bd	0.1	3.281	1.8
Nb	1.164	0.1	1.276	0.1	bd		bd		bd	0.0	2.711	0.2

pc, porphyroclastic core; pr, porphyroclastic rim; other abbreviations as in Table 3. Fe³⁺ estimation is by stoichiometry assuming Σcations = 24.

The compositional heterogeneity of the peridotites is explained by melt depletion and subsequent metasomatisms.

Melt depletion

Melt depletion in peridotites is inferred from: (1) the inverse correlation of all clinopyroxene, orthopyroxene and spinel modes with the olivine mode (Fig. 2, Table 1); (2) the negative correlation of basaltic components with Mg-number and the positive correlation between Cr-number (or cr-number) and Mg-number (or mg-number) in both whole rocks and pyroxenes (Figs 4 and 5), whereas cr-number and mg-number are inversely correlated in spinel (Fig. 6); (3) increasing Fo% in olivine and Ni/Co ratio in olivine and pyroxenes from lherzolites to harzburgites, whereas this ratio decreases in spinel (Figs 7, 9b and 11a); (4) LREE and even MREE depletion in clinopyroxene of most lherzolites (Fig. 10a); (5), decreasing HREE in cpx from lherzolites to harzburgites (Fig. 10a and c). Most co-variation diagrams in this study show no

significant gap between the two types of peridotites. Therefore, different melting histories for lherzolites and harzburgites (Bianchini *et al.* 2007) cannot be confirmed.

To approach the degree of melting, trace element concentrations of residual clinopyroxene have been estimated for both batch and fractional melting of a PM source (McDonough & Sun 1995), with a clinopyroxene fraction of 0.20, as given by Norman (1998). Partition coefficients of REE and Y for the clinopyroxene used in this approach were also determined after Wood & Blundy (1997), assuming melting of spinel lherzolites at 1400 °C (Takahashi *et al.* 1993) and 21.0 kbar, which is the maximum estimated pressure for these rocks. These D^{REE}, cpx and D^Y, cpx are comparable with those determined experimentally (Hart & Dunn 1993). An Er_N v. Y_N plot (Fig. 14) has been selected to illustrate the degree of depletion, as both elements decrease regularly with Ti (Fig. 9e and f) from lherzolites to harzburgites, except for xenolith BB.02.04, and because heavier REE than Er are not systematically detected

Granular hz										Porphyroclastic hz	
SD.98.2	CA.00.83b		BB.12.041		BB.02.04		BB18.29		SD.98.15p	SD.98.15nc	
0.15		0.00		0.00		0.08		0.00		0.08	0.10
0.17		0.14		0.24		1.00		0.09		0.09	0.13
53.59		21.96		26.39		26.55		23.68		56.28	56.09
13.53		45.71		42.31		39.95		45.64		9.68	9.49
2.49		3.61		2.35		3.61		2.24		3.10	3.85
9.32		12.36		12.13		12.23		11.93		9.71	9.19
0.11		0.21		0.17		0.17		0.20		0.06	0.11
20.24		14.79		15.58		16.16		15.31		20.31	20.71
99.03		98.78		99.15		99.75		99.09		99.31	99.67
0.011		0.000		0.000		0.019		0.000		0.017	0.021
0.010		0.025		0.042		0.179		0.016		0.014	0.020
13.310		6.376		7.464		7.444		6.786		13.853	13.754
2.254		8.904		8.028		7.514		8.773		1.598	1.561
0.394		0.670		0.424		0.647		0.410		0.486	0.603
1.642		2.547		2.433		2.432		2.424		1.696	1.598
0.020		0.044		0.035		0.034		0.041		0.011	0.019
6.360		5.434		5.575		5.731		5.550		6.324	6.424
79.5		68.1		69.6		70.2		69.6		78.9	80.1
14.1		55.8		50.4		48.2		54.9		10.0	9.8
<i>n</i> = 4	± 1σ	<i>n</i> = 3	± 1σ	<i>n</i> = 4	± 1σ	<i>n</i> = 4	± 1σ	<i>n</i> = 2	± 1σ	<i>n</i> =1 (pc)	<i>n</i> = 1(pr)
437.9	114	1092	401	1361	23	5849	64	496.8	4.8	2855	3398
770.5	219	1052	425	725.8	10	1587	40	890.4	5.8	2033	2368
1216	272	na		1226	26	1182	30	1104	9.9	4714	5598
427.4	107	376.5	151	257.9	7.5	246.6	4.1	239.6	5.5	1521	1685
3939	910	1663	731	1561	32	1634	30	1326	45	18430	21050
104.2	30	46.86	25	56.57	2.3	65.72	3.1	31.21	1.0	499.4	612.5
2.173	0.8	4.835	4.7	5.179	0.2	0.964	0.2	4.475	0.2	bd	5.869
1.875	0.7	6.127	3.1	5.478	0.1	0.404	0.1	3.996	0.3	5.621	8.072

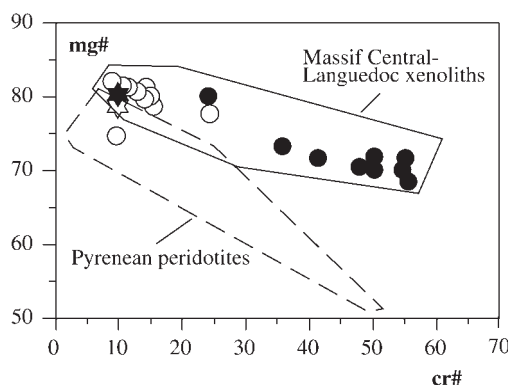


Fig. 6. The mg-number v. cr-number for spinel. O, lherzolites; ●, harzburgites; ★, porphyroclast; ☆, neocrystal. This figure illustrates that spinel of the studied xenoliths follows the trend defined by spinel in xenoliths from the Massif Central and Languedoc (France), encircled by a continuous line. These are characterized by higher mg-number for similar cr-number with respect to the trend defined by spinel of the Pyrenean peridotites, encircled by a dashed line (Fabriès *et al.* 1987).

in the harzburgite clinopyroxene (Table 5). It is shown that the lherzolite clinopyroxene fits with a low degree of either batch melting ($<10\%$) or fractional melting ($<8\%$), in the spinel lherzolite field. However, the slight HREE fractionation of SD.98.2 clinopyroxene (Fig. 10a) indicates that melting could have started in the garnet lherzolite field. This is consistent with much higher Al^{VI}/Al^{IV} ratio in SD.98.2 clinopyroxene (4.352) with respect to other lherzolite values (1.605–0.961) and, with the PBK90 estimate (23.1 kbar) for sample SD.98.2, which is among the highest pressures for lherzolites. Bianchini *et al.* (2007) came to the same conclusion from the Hf isotopic composition of a clinopyroxene that shows comparable REE and multielement patterns to those of SD.98.2 clinopyroxene. Harzburgite depletion is explained by a higher degree of fractional melting (10–30% in Fig. 14b). Again, no significant gap is observed between the degree of melting in the two types of peridotites. Increasing Er_N by metasomatism is unlikely in harzburgite clinopyroxene, as it displays flat HREE when most HREE are over the detection limit (Fig. 10c). The only exception is

Table 7. Representative major element analyses and formula units of amphibole and phlogopite, and average trace element compositions

Rock type:	Granular lhz and hz		Px	
Mineral:	Am*	Phl	Phl	
Sample:	BB.81.04	BB.10.799	BB.83.04	
(wt%)				
SiO ₂	42.12	36.79	37.49	
TiO ₂	3.18	1.75	10.12	
Al ₂ O ₃	14.90	17.19	15.01	
Cr ₂ O ₃	0.96	3.93	na	
FeO ^T	4.67	4.68	5.43	
MnO	0.09	0.00	0.04	
MgO	16.81	19.70	15.79	
NiO	0.14	nd	nd	
CaO	10.10	0.12	0.03	
Na ₂ O	4.17	0.04	0.64	
K ₂ O	0.19	10.22	8.90	
Total	97.30	94.42	94.42	
Cations		(O = 22)		
Si	5.959	5.352	5.456	
Al ^{IV}	2.041	2.648	2.544	
Al ^{VI}	0.443	0.300	0.031	
Ti	0.338	0.191	1.108	
Cr	0.107	0.452		
Fe ³⁺	0.550			
Fe ²⁺	0.003	0.569	0.661	
Mn	0.011	0.000	0.005	
Mg	3.545	4.271	3.424	
Ni	0.015			
Ca	1.531	0.019	0.005	
Na	1.114	0.011	0.181	
K	0.035	1.897	1.652	
mg-no.	86.5	88.2	83.8	
cr-no.	4.1	13.3		
Trace elements (ppm)	n = 4	± 1σ	n = 5	± σ
Sc	37.74	0.7	12.98	0.8
Ti	18023	144	56724	2891
V	416.2	4.1	601.2	37
Mn	564.1	5.0	235.9	12
Co	49.66	1.1	72.15	1.7
Ni	969.6	9.7	1292	99
Ga	17.12	1.3	21.32	5.3
Rb	6.877	0.3	43.84	8.1
Sr	421.2	6.5	49.52	44
Y	20.43	0.7	0.185	0.1
Zr	30.00	0.4	16.88	1.5
Nb	2.887	0.2	31.66	2.2
Ba	1820	144	1402	262
La	4.764	0.1	0.408	0.3
Ce	6.700	0.2	1.180	1.4
Pr	1.056	0.1	bd	
Nd	5.761	0.6	0.437	0.2
Sm	2.187	0.1	bd	
Eu	1.068	0.1	bd	
Gd	2.966	0.3	bd	
Tb	0.564	0.0	bd	
Dy	3.675	0.2	bd	
Ho	0.769	0.0	bd	

(Continued)

Table 7. *Continued*

Rock type:	Granular lhz and hz		Px	
Mineral:	Am*	Phl	Phl	
Sample:	BB.81.04	BB.10.799	BB.83.04	
Er	2.158	0.1	bd	
Tm	0.304	0.0	bd	
Yb	2.001	0.2	bd	
Lu	0.280	0.0	bd	
Hf	0.876	0.0	0.415	0.0
Ta	bd		1.244	0.1
Pb	2.325	0.8	1.626	0.8
Th	0.374	0.0	bd	
U	0.244	0.1	bd	
Ni/Co	19.52			
(La/Yb) _N – (La/Er) _N	1.62			
(La/Nd) _N	1.60			
(Sm/Yb) _N – (Sm/Er) _N	1.19			
(Gd/Yb) _N	1.20			
Rb/Sr	0.02		0.89	
Ba/Sr	4.32		28.31	
Zr/Nb	10.4		0.53	
Ti/Zr	601		3361	
Rb/Ba	0.00		0.03	

*Fe³⁺ after Robinson *et al.* (1982).

sample BB.02.04, which differs in showing a clinopyroxene convex-upward REE pattern. It should be noted that these estimates for harzburgites are not as high as those considered by Bianchini *et al.* (2007) (>40%). Therefore, neocrystallization of clinopyroxene in harzburgites by later metasomatism (Bianchini *et al.* 2007) would not be necessary to account for its presence in these refractory rocks.

Melting could occur by mantle decompression, as the Al^{VI}/Al^{IV} ratio in clinopyroxene decreases from lherzolites towards harzburgites (Fig. 5e and f) (Seyler & Bonatti 1994). Unfortunately, the high uncertainty linked to PKB90 results means that we cannot confirm this hypothesis. Moreover, as both Al^{VI}/Al^{IV} ratio and Na also decrease in the refractory compositions of spongy rims, with respect to unaffected zones of clinopyroxene crystals (Figs 3d and 5e, f), decompression, along with probable migration of a low-density fluid during later metasomatism (Carpenter *et al.* 2004), could have triggered local partial melting, at subsolidus temperatures. Thus, LREE and other incompatible trace elements slightly enriched in the spongy rim of sample CA.00.83 (Figs 9 and 10a, b) would be explained by the injection of this later volatile-rich fluid. Any relationship between the development of the clinopyroxene spongy rims and heating by the host lava is discarded, because this texture is not observed at the xenolith borders (Carpenter *et al.* 2004), and because lower

orthopyroxene–clinopyroxene temperature was estimated for spongy rims than for clinopyroxene cores (Llovet & Galán 2003). Subsolidus decompression is also supported by the onset of plagioclase in rare corona textures around both spinel and amphibole (Fig. 3f and g).

Types of metasomatism

Evidence of metasomatism exists in both lherzolites and harzburgites, but in the latter it is more significant and widespread. Metasomatism in harzburgites is inferred from: (1) sporadic presence of accessory phlogopite (e.g. BB.17.799, Table 7); (2) slightly higher CaO/Al₂O₃ ratio in two bulk-rock compositions (CA.00.83b and BB.96.04) with respect to the PM (Fig. 4f); (3) Ti increase in orthopyroxene and spinel of two harzburgites (BB.02.04 and SD.98.15) and in the clinopyroxene of one of them (BB.02.04); (4) LREE and other incompatible trace element enrichment (Th, U, Nb, Ta, Sr, Zr, Hf), without increase in Ti (Figs 9 and 10c, d). In lherzolites, metasomatism is reflected by: (1) slight LREE enrichment (BB.81.04 and SD.98.58) and the sporadic presence of accessory amphibole (e.g. in BB.81.04); (2) moderate enrichment and high fractionation of LREE coupled to positive anomaly at Sr in two samples (BB.64.04 and SD.98.2); and (3) development of sporadic spongy rims in clinopyroxene crystals showing refractory

Table 8. Averages for glass compositions in veins of different granular harzburgite xenoliths

Sample:	CA.00.83b		BB.10.799		BB.12.48	
(wt%)	<i>n</i> = 10	± 1σ	<i>n</i> = 4	± 1σ	<i>n</i> = 7	± 1σ
SiO ₂	59.70	1.2	56.40	1.8	51.25	0.7
TiO ₂	2.69	0.1	2.56	0.2	2.45	0.3
Al ₂ O ₃	15.18	0.2	18.51	0.7	18.37	1.4
FeO ^T	2.64	0.2	3.16	0.7	7.19	0.7
MnO	0.05	0.0	0.06	0.0	0.16	0.0
MgO	3.29	0.2	2.20	0.0	2.28	0.3
CaO	4.64	1.3	4.95	0.1	6.19	0.8
Na ₂ O	3.52	0.3	3.18	1.2	5.43	0.4
K ₂ O	4.58	0.5	3.44	0.6	3.85	0.9
Total	96.28		94.45		97.17	
<i>CIPW norm (wt%)</i>						
Qtz	9.29		10.57		0.00	
Pl	43.48		54.51		38.77	
Or	28.13		21.51		23.40	
Ne	0.00		0.00		12.62	
Di	8.93		0.00		14.10	
Hy	4.87		0.00		0.00	
Ol	0.00		7.57		6.31	
Ilm	5.30		5.15		4.79	
Qtz + Opx	14.16		10.57		0.00	
Ne + Lc	0.00		0.00		12.62	
Mg-no.	68.96		55.40		36.10	
K-no.	46.12		41.58		31.84	
Na ₂ O/K ₂ O	0.77		0.92		1.41	
TAS	8.10		6.63		9.28	
TiO ₂ + K ₂ O	7.27		6.00		6.30	
CaO + Na ₂ O	8.16		8.13		11.62	
<i>Trace elements (ppm)</i>						
	<i>n</i> = 3	± 1σ				
Sc	19.24	1.5				
Ti	18083	1427				
V	167.3	61				
Co	40.04	13				
Ni	379.9	131				
Ga	88.56	21				
Rb	85.47	23				
Sr	1737	358				
Y	39.06	0.2				
Zr	456.0	105				
Nb	344.2	138				
Ba	707.9	16				
La	138.0	1.4				
Ce	323.3	73				
Pr	26.36	0.8				
Nd	99.55	4.6				
Sm	14.25	1.2				
Eu	4.792	1.0				
Gd	11.84	0.7				
Tb	1.755	0.1				
Dy	8.080	0.9				
Ho	1.532	0.1				
Er	3.955	0.1				
Tm	0.736	0.2				
Yb	3.565	0.3				
Lu	0.491	0.1				
Hf	8.311	1.0				
Ta	8.554	2.6				

(Continued)

Table 8. *Continued*

Sample:	CA.00.83b	BB.10.799	BB.12.48
Pb	31.98	4.5	
Th	13.97	1.2	
U	4.410	0.6	
Ni/Co	9.49		
Rb/Ba	0.12		
(Th/U) _N	0.81		
(Nb/Ta) _N	2.26		
(La/Yb) _N	26.3		
(Gd/Yb) _N	2.7		
(Zr/Hf) _N	1.48		
(Ti/Nb) _N	0.03		
(Ti/Eu) _N	0.48		
(Zr/Sm) _N	1.24		
Ce/Pb	10.1		
Ba/Th	50.7		
Ti/Eu	4100		
U/Nb	0.01		

and LREE-enriched composition (e.g. in CA.00.83) (Fig. 10a and b). Finally, glass filling occasional cross-cutting veins (Fig. 3h) can be found in both lherzolites and harzburgites.

Metasomatism in harzburgites. Two metasomatic styles, mainly cryptic, can be distinguished.

(1) One type is characterized by Ti, Fe, Al, V, Co and Zr enrichment in orthopyroxene, clinopyroxene and spinel (e.g. BB.02.04 and SD.98.15; Figs 8, 9 and 11), along with a convex-upward REE pattern, low (La/Yb)_N and high Ti/Eu ratios in BB.02.04 clinopyroxene (Figs 10c, d and 15). This type of pattern parallels those of pyroxenite xenoliths and dykes (Fig. 10c and e) and could be explained by interaction and diffusional re-equilibration (Bodinier *et al.* 1990) of the

harzburgite with an infiltrating alkaline silicate melt, similar to those in equilibrium with the pyroxenites. This metasomatism can be compared with the Fe–Ti metasomatism in wall-rock peridotites, adjacent to Cretaceous amphibole–garnet pyroxenite and hornblende dykes and veins in the Lherz massif (Bodinier *et al.* 1988, 1990, 2004; McPherson *et al.* 1996; Woodland *et al.* 1996; Zanetti *et al.* 1996). However, the porphyroclastic harzburgite SD.98.15 is a rare xenolith that shows no clinopyroxene and it is also noteworthy for its less refractory compositions and zoning of minerals (Figs 6, 7, 8 and 11). This absence of chemical equilibrium in a small xenolith, together with the existence of melt in its fluidal matrix and the higher temperature provided by the neocrystals, suggests a brief silicate melt metasomatism that

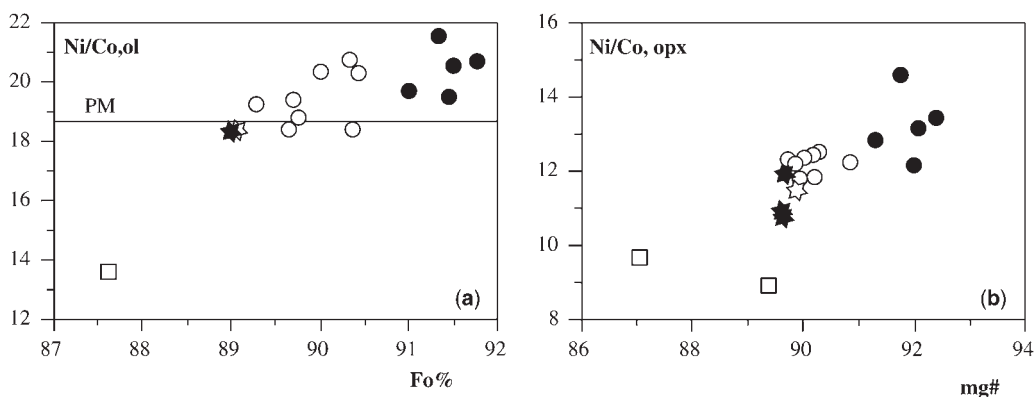


Fig. 7. (a) Olivine Ni/Co v. Fo%, both increasing regularly from lherzolites towards harzburgites; (b) orthopyroxene Ni/Co v. mg-number, showing similar trend. The Ni/Co value for the Primitive Mantle (McDonough & Sun 1995) is represented in (a). Symbols as in Figs 5 and 6.

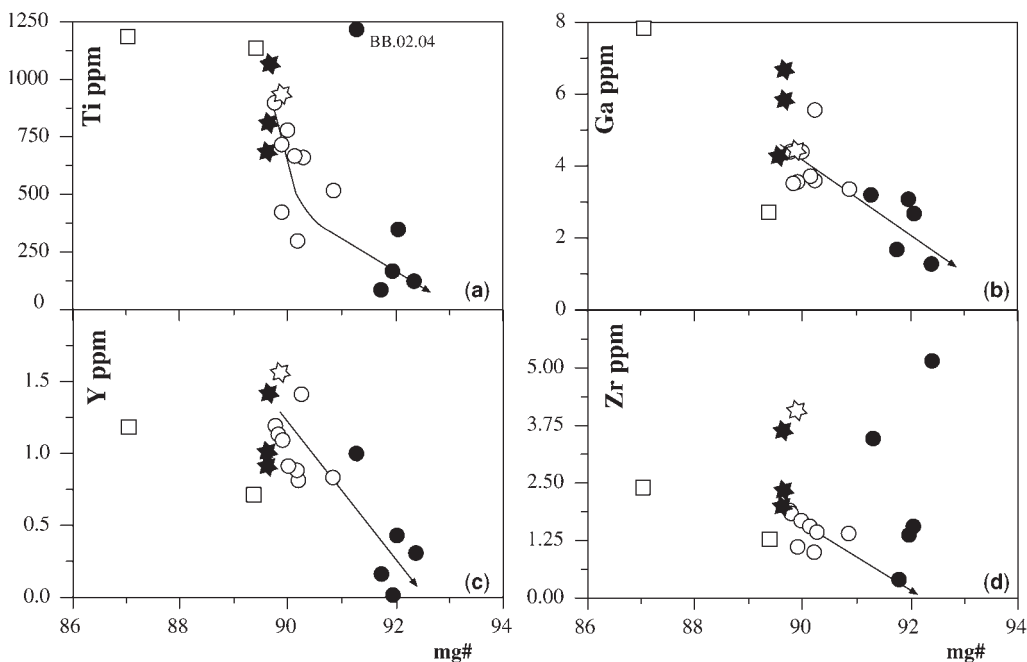


Fig. 8. The mg-number in orthopyroxene v. (a) Ti, (b) Ca, (c) Y and (d) Zr. Arrows indicate melt depletion within coarse granular peridotites. Symbols as in Figures 5 and 6.

could be due to heating by the host lava and therefore will not be considered in the following discussion. Highly alkaline melts were also considered by Bianchini *et al.* (2007) as the metasomatizing agent for the granular harzburgites, but of Permo-Triassic age.

(2) The other metasomatic style in harzburgites (BB.18.29, BB.12.04, BB.74.04 and CA.00.83b) is mainly defined by (a) trace element enrichment, except for Ti, in clinopyroxene; (b) higher LREE/HREE ((La/Yb)_N or (La/Er)_N = 2.47–58.47) and lower Ti/Eu ratios (Fig. 15); (c) increased Th, U and Nb, but with moderate negative anomalies for Nb and other HFSE (Fig. 10d). These multielement patterns compare better with those of clinopyroxene in xenoliths from the southern domain of the Massif Central, France, than with those with more extreme HFSE negative anomalies in more refractory xenoliths from the northern domain (Downes *et al.* 2003). In addition, they are also comparable with those in distant wall-rock anhydrous harzburgites, injected by a Cretaceous amphibole–garnet pyroxenite dyke and hornblende veins in the Lherz massif (Pyrenees) (Fig. 10c and d), although the xenolith clinopyroxene is more refractory. This metasomatic style shows characteristics typical of carbonatite metasomatism; also typical are the high (Zr/Hf)_N ratio (4.8) of the clinopyroxene in

the most metasomatized harzburgite (CA.00.83b) and the CaO/Al₂O₃ ratio exceeding PM of two harzburgite bulk-rock compositions (Fig. 4f) (Dupuy *et al.* 1992; Ionov *et al.* 1993; Norman 1998; Yaxley *et al.* 1998; Coltorti *et al.* 1999; Blundy & Dalton 2000). However, a similar carbonatite signature has been questioned by other workers (Grégoire *et al.* 2000; Zhang *et al.* 2000; Laurora *et al.* 2001), because it can be also generated by hydrous silicate-melt metasomatism. Furthermore, in the Lherz massif it has been linked to the injection of the alkaline melts in dykes, through melt infiltration in the wall-rock and chromatographic fractionation–reaction at decreasing melt mass, leading to the melt evolution and the formation of carbonate-rich derivatives away from the dyke (Bodinier *et al.* 2004). This model has been also considered for explaining metasomatism in xenoliths (Bedini *et al.* 1997), but in this case it is more difficult to constrain the spatial relationships between the alkaline silicate-melt component and the carbonatite derivatives. For instance, this study cannot provide significant evidence of modal metasomatism causing precipitation of amphibole ($\pm$ clinopyroxene) as a result of percolation–reaction: hydrous minerals are only accessory, and slightly higher CaO/Al₂O₃ ratio than that of PM in some whole rocks could be also due to diffusional

re-equilibration with the infiltrated melt. In addition, the percolation–reaction model in the Lherz massif can account for the LREE enrichment in distal anhydrous wall-rock harzburgites, but not for their low $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios. According to Bodinier *et al.* (2004), the earlier isotopic

compositions would remain unaffected, because of the insufficient time elapsed since the dyke injections. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ results on harzburgite xenoliths from Catalunya (Bianchini *et al.* 2007) are comparable with those for anhydrous wall-rock harzburgites from Lherz (Bodinier *et al.*

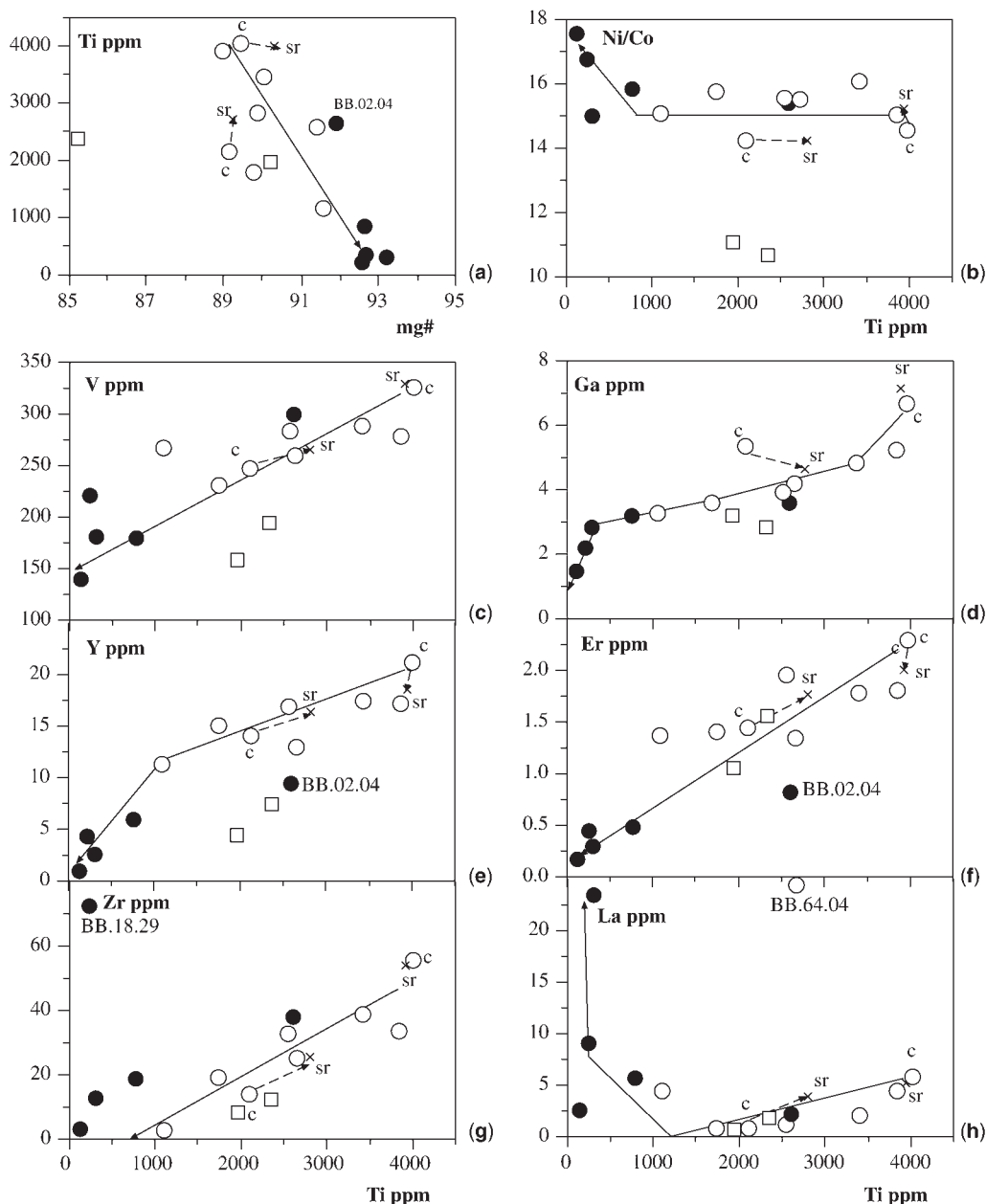


Fig. 9. Variation diagrams for clinopyroxene; (a) Ti v. mg-number; (b–h) Ni/Co ratio and trace elements v. Ti. Symbols as in previous figures. c and sr, core and spongy rim compositions, respectively.

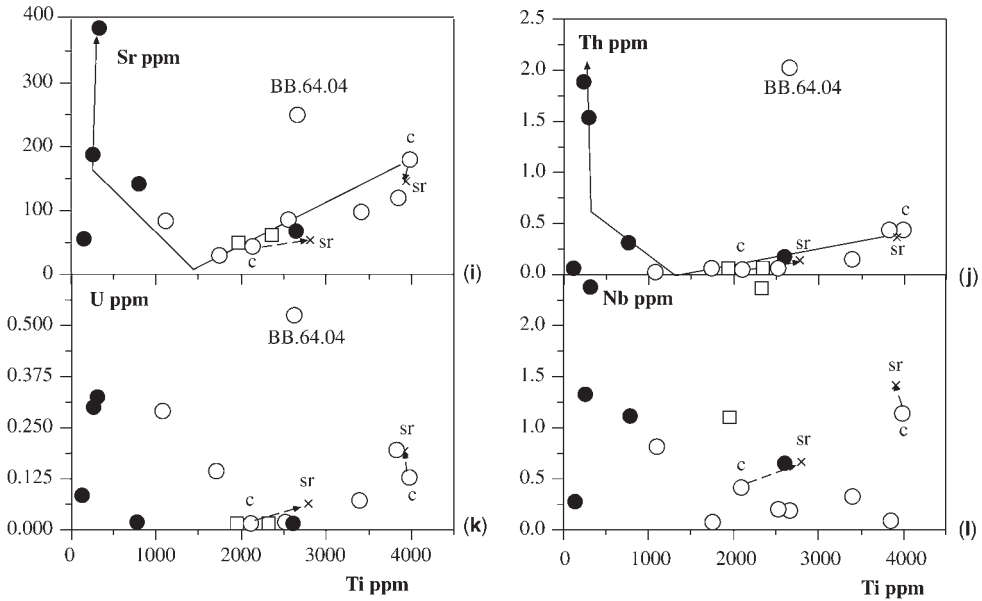


Fig. 9. (Continued).

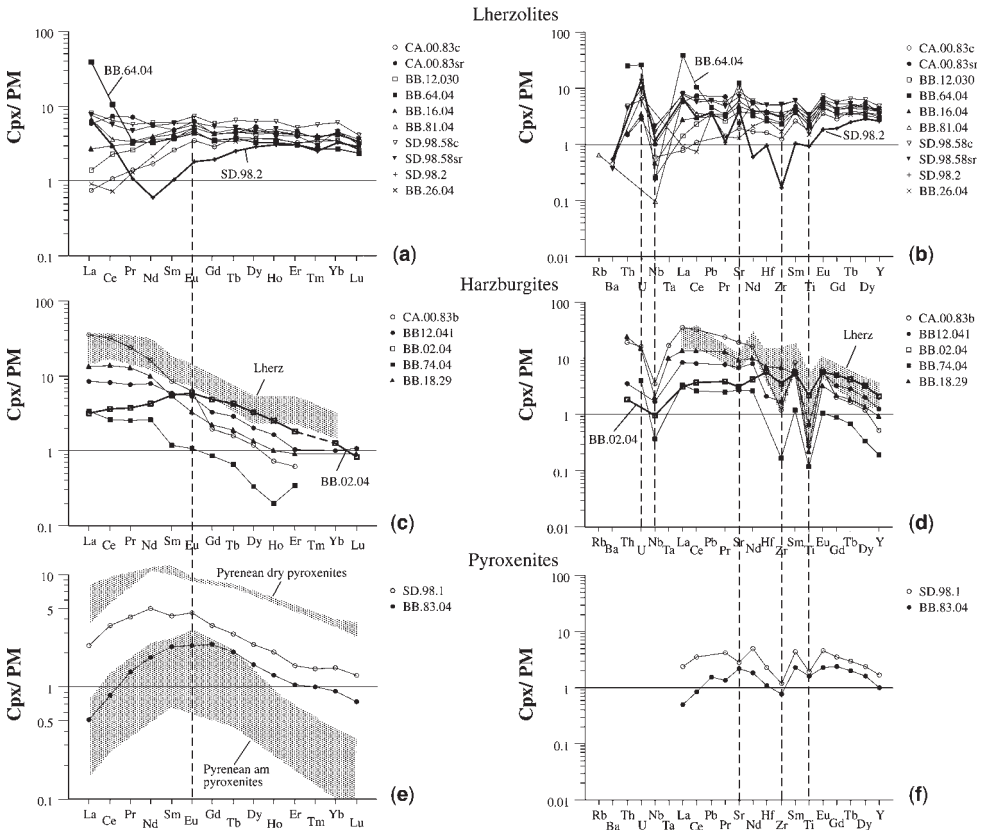


Fig. 10. (a–f) Clinopyroxene REE and multielement patterns. Clinopyroxene patterns of eastern Pyrenean ultramafic massifs are shown as reference (Bodinier *et al.* 1987a, b, 2004).

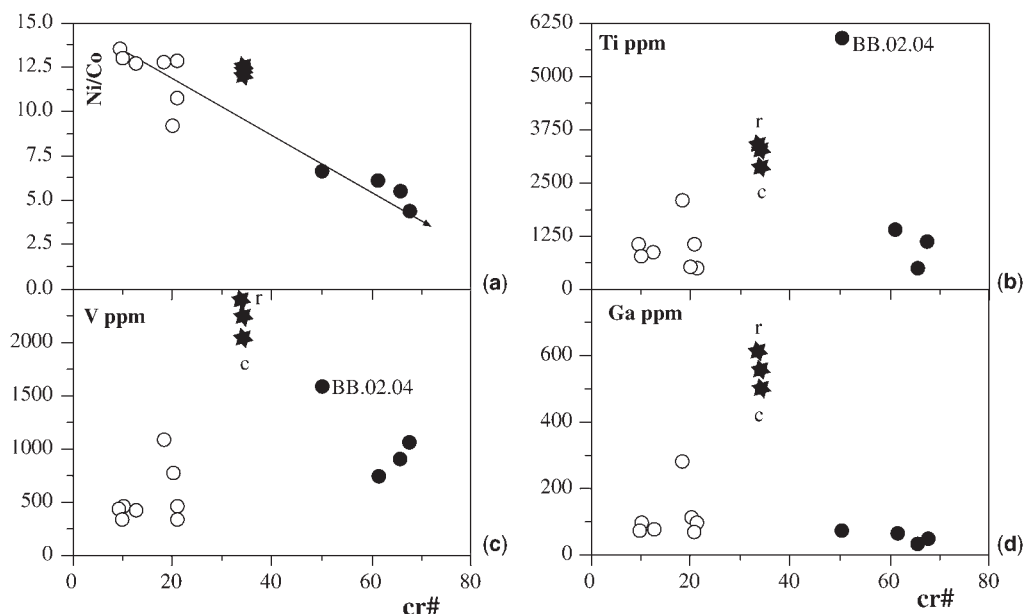


Fig. 11. The cr-number for spinel v. (a) Ni/Co ratio, (b) Ti, (c) V and (d) Ga c and r, core and rim compositions, respectively.

2004), but interpretations are controversial. Bianchini *et al.* (2007) considered the isotopic compositions to be related to Permo-Triassic metasomatism, whereas Bodinier *et al.* (2004) favoured their linkage to the much older harzburgite petrogenesis. Finally, McPherson *et al.* (1996) and Woodland *et al.* (1996) suggested an earlier carbonatite metasomatism overprinted by the Cretaceous alkaline–silicate metasomatism in the Lherz massif. Woodland *et al.* also found increasing fO_2 related to the carbonatite metasomatism. However, the results of this study do not provide evidence of fO_2 increase in the carbonatite metasomatized xenoliths, with respect to the Fe–Ti metasomatized sample BB.02.04. Therefore, although multistage metasomatism in harzburgites cannot be completely discarded, the single-stage percolation–reaction model should be favoured for its simplicity.

Metasomatism in lherzolites. The slight evidence of metasomatism in some lherzolites has been related by Bianchini *et al.* (2007) to a subalkaline basic metasomatizing agent, comparable with the Triassic dolerites in the Pyrenees. This would explain the slight LREE enrichment and depleted isotopic compositions of lherzolites. However, those workers did not discard the influence of other alkaline metasomatizing agents, to explain the high LREE fractionation of some clinopyroxene

and coexisting amphibole (Bianchini *et al.* 2007, sample Olt8, figs 5 and 6; and our samples BB.64.04 and SD.98.2 in Fig. 10a). Here it is suggested that the Cretaceous alkaline silicate–melt metasomatism could account for all these characteristics, if chromatographic fractionation or reaction took place. In such a case, the lherzolites would be less affected, because they were at greater distance from the dykes. Thus, the amphibole of sample BB.81.04, at equilibrium with coexisting clinopyroxene (Fig. 12a) and depleted of LREE, would be formed by reaction between a distal lherzolite and a ‘residual’ late-stage percolating hydrous fluid, depleted of Rb, Th, U, LREE and Zr, because of earlier crystallization of amphibole $\pm$ phlogopite (Vannucci *et al.* 1995; Zanetti *et al.* 1996; Ionov *et al.* 1997; Pearson *et al.* 2003; Bodinier *et al.* 2004). This, together with a probably high rock/melt ratio and short time elapsed since the metasomatism, would not affect the primary depleted isotopic composition of lherzolites.

Glass in veins. Glass filling veins has been related to mantle metasomatism as (1) the witness of the infiltrating melt (Edgar *et al.* 1989; Zinngrebe & Foley 1995; Draper & Green 1997); (2) an *in situ* breakdown product of previous metasomatic phases (e.g. amphibole, phlogopite $\pm$

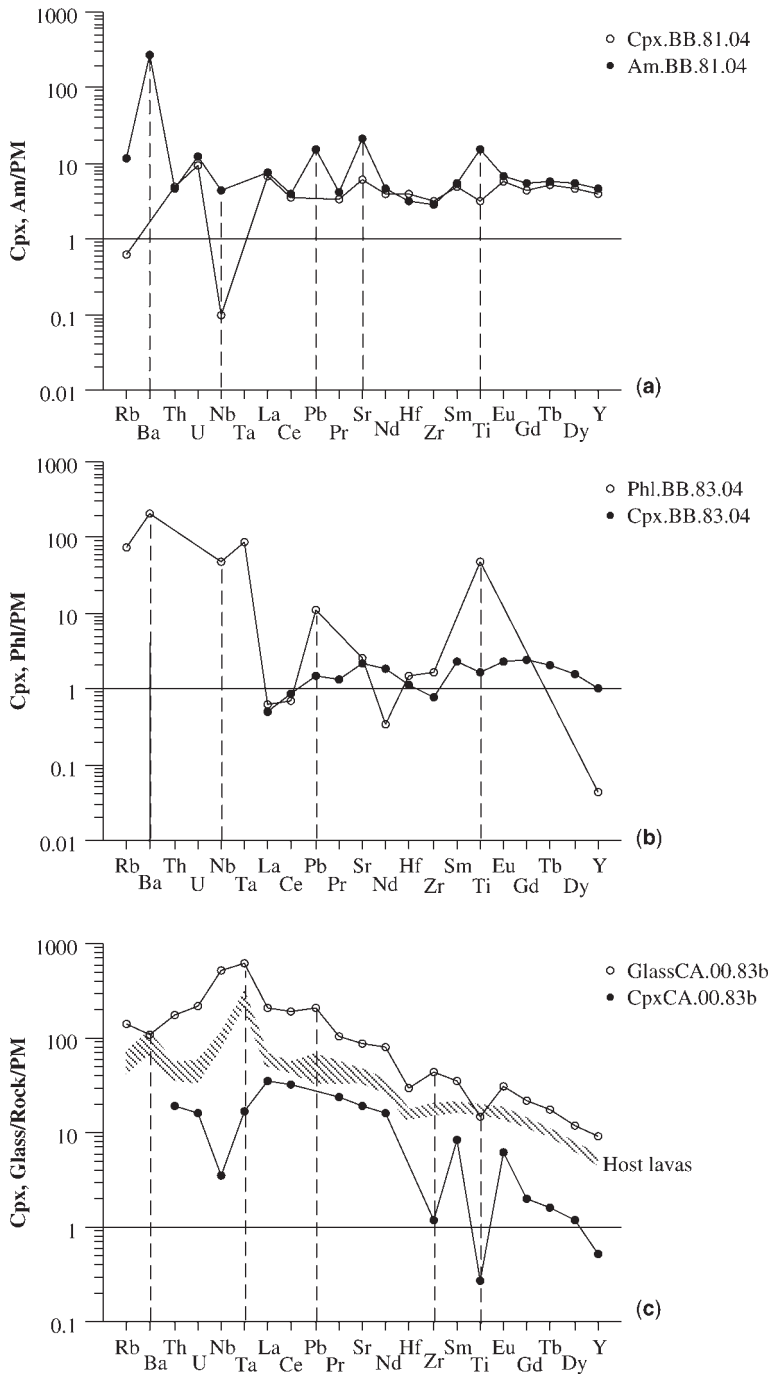


Fig. 12. (a) Multi-element patterns for coexisting clinopyroxene and amphibole of a coarse granular lherzolite; (b) multi-element patterns for coexisting clinopyroxene and phlogopite of a pyroxenite; (c) multi-element patterns for vein glass and clinopyroxene of a coarse granular harzburgite, and for the host lavas (Cebriá *et al.* 2000).

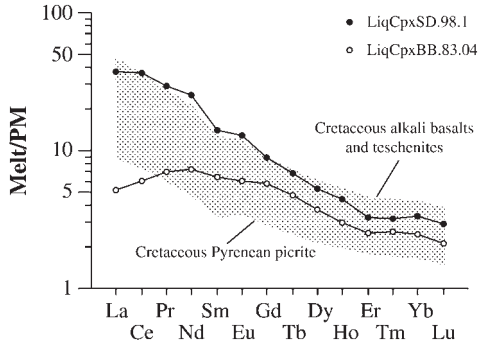


Fig. 13. REE patterns of melts in equilibrium with the pyroxenites, compared with the REE pattern range between the Cretaceous picrite HAB-69 and teschenite BLU-A of Rossy *et al.* (1992) from the Pyrenees. REE partition coefficients for clinopyroxene used in the estimations are La 0.062–0.096, Ce 0.097–0.139, Pr 0.142–0.191, Nd 0.196–0.248, Sm 0.305–0.346, Eu 0.351–0.380, Gd 0.392–0.406, Tb 0.425–0.421, Dy 0.449–0.425, Ho 0.461–0.418, Er 0.462–0.404, Tm 0.456–0.386, Yb 0.445–0.365, Lu 0.431–0.344, for samples SD.98.1 and BB.83.04, respectively.

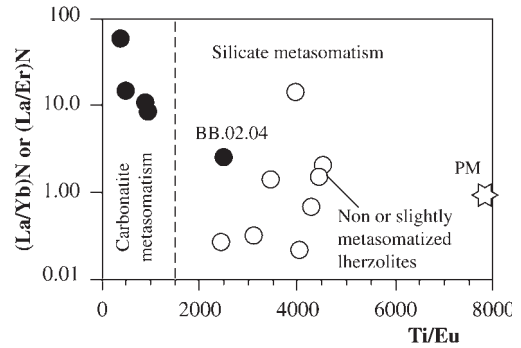


Fig. 15. $(La/Yb)_N$ or $(La/Er)_N$ v. Ti/Eu , with the fields of the carbonatite and silicate metasomatism (Coltorti *et al.* 1999).

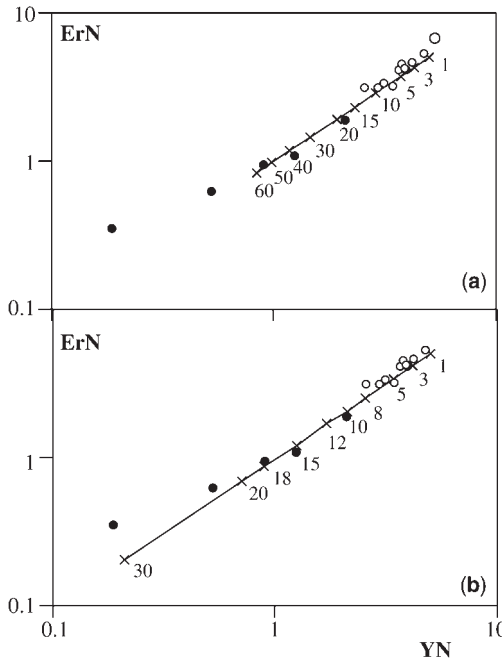


Fig. 14. Er_N v. Y_N of relict clinopyroxene for batch melting (a) and fractional melting (b). Numbers indicate degree of melting. Other symbols as in Figure 4. D^{Er} , cpx and D^Y , cpx used in the modelling were 0.485 and 0.495, respectively.

clinopyroxene (Chazot *et al.* 1996; Yaxley *et al.* 1997); or (3) the product reaction of between pristine mantle assemblages and infiltrating metasomatic components (Neumann & Wulff-Pedersen 1997; Coltorti *et al.* 2000). Regarding the shortage of data in this study, the first hypothesis could be excluded, as the glass in harzburgite CA.00.83b, with clinopyroxene showing a carbonatite metasomatic signature, has high enough REE contents to explain the extreme LREE enrichment of the clinopyroxene, but it is very enriched in HFSE to account for the clinopyroxene negative anomalies for these elements (Fig. 12c). On the other hand, an origin as *in situ* breakdown product of earlier amphibole and clinopyroxene could be plausible: its Ce/Pb, Ba/Th, Ti/Eu and U/Nb ratios (Table 8) are intermediate between those of the metasomatized clinopyroxene and amphibole in xenolith BB.81.04 (Yaxley & Kamenetsky 1999). However, this implies that glass post-dates the main metasomatism, although it should be borne in mind that glass does not appear as a breakdown product in amphibole coronae of sample BB.81.04, but plagioclase (Fig. 3g). Finally, regarding the third hypothesis, all Na_2O/K_2O ratio v. normative quartz + orthopyroxene or nepheline + leucite composition, and $TiO_2 + K_2O$ v. $CaO + Na_2O$ composition multielement patterns (Fig. 12c), together with the Rb/Ba (0.12), $(Zr/Sm)_N$ (1.24) and $(Ti/Eu)_N$ (0.48) ratios of glass (Table 8), fit with a reactive Na-alkali silicate melt (Coltorti *et al.* 2000), close to the limit with a carbonatite melt. Therefore, the third hypothesis could also be likely, but the reactive metasomatic melt could be also linked to the host alkaline lava, which would explain the glass preservation (Shaw & Klügel 2002).

Conclusions

The results of this study lead to the following conclusions on the SCLM of NE Spain.

(1) It is mainly formed of anhydrous spinel lherzolites and harzburgites, without any significant gap between them. Minor pyroxenites are also found.

(2) Melt depletion, probably linked to mantle decompression and starting within the garnet lherzolite field, affected the peridotites. Either low degree of batch melting or fractional melting (<10%) could explain the fertility decreases of lherzolites, and up to 30% of fractional melting could account for the most refractory harzburgites.

(3) Subsequent metasomatism affected especially the harzburgites, but also some lherzolites. Only the sporadic presence of amphibole or phlogopite reflects modal metasomatism, whereas the other chemical changes could be related to cryptic metasomatism.

(4) Two main styles of metasomatism can be identified in the harzburgites, one generated by interaction with an alkaline silicate melt and the other by percolation and chromatographic fractionation of a carbonatite melt. However, both metasomatizing agents could be linked, in space and time, by a chromatographic fractionation and reaction process at decreasing melt mass, leading to the evolution of the initial alkaline melt and to the formation of the carbonate-rich derivatives. Upper Cretaceous alkaline magmas cropping out in the area as lamprophyres are the most likely metasomatizing components.

(5) The slighter evidence of metasomatism observed in lherzolites could be also due to the same metasomatic event, if a chromatographic fractionation or reaction process is assumed.

(6) Only occasional xenoliths showing heterogeneous mineral compositions along with interstitial glass, and the presence of sporadic veins filled with glass could be linked to metasomatism caused by reaction with the host lava.

This study benefited from the support of the European Community Access to Research Infrastructure Action for the Improving of Human Potential Programme, contract HPRI-CT-1999-00008 awarded to B. J. Wood (EU Geochemical Facility, University of Bristol), from a MEC grant (PR2004-0059) to G.G., a DURSI grant to V.O. and from the MCT project BTE2003-08653-C02-01. Comments on an earlier version of this manuscript by M. Grégoire were especially helpful, as were those by J.-M. Dautria and J. C. Garrido.

References

ALIBERT, C. 1985. A Sr–Nd isotope and REE study of late Triassic dolerites from the Pyrenees (France)

- and the Messejana Dyke (Spain and Portugal). *Earth and Planetary Science Letters*, **73**, 81–90.
- ARAÑA, V., APARICIO, A., MARTÍN ESCORZA, C., ET AL. 1983. El volcanismo neógeno-cuaternario de Catalunya: caracteres estructurales, petrológicos y geodinámicos. *Acta Geológica Hispánica*, **18**, 1–17.
- BECCALUVA, L., BIANCHINI, G., BONADIMAN, C., SIENA, F. & VACCARO, C. 2004. Coexisting anorogenic and subduction-related metasomatism in mantle xenoliths from the Betic Cordillera (southern Spain). *Lithos*, **75**, 67–68.
- BEDINI, R. M., BODINIER, J.-L., DAUTRIA, J.-M. & MORTEN, L. 1997. Evolution of LILE-enriched small melt fractions in the lithospheric mantle: a case study from the East African Rift. *Earth and Planetary Science Letters*, **153**, 67–83.
- BIANCHINI, G., BECCALUVA, L., BONADIMAN, C., NOWELL, G., PEARSON, G., SIENA, F. & WILSON, M. 2007. Evidence of diverse depletion and metasomatic events in harzburgite–lherzolite mantle xenoliths from the Iberian plate (Olot, NE Spain): Implications for lithosphere accretionary processes. *Lithos*, **94**, 25–45.
- BLUNDY, J. & DALTON, J. 2000. Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **139**, 356–371.
- BODINIER, J.-L., FABRIÈS, J., LORAND, J.-P., DOSTAL, J. & DUPUY, C. 1987a. Geochemistry of amphibole pyroxenite veins from the Lherz and Freychinède ultramafic bodies (Ariège, French Pyrenees). *Bulletin de Minéralogie*, **110**, 345–358.
- BODINIER, J.-L., GUIRAUD, M., FABRIÈS, J., DOSTAL, J. & DUPUY, C. 1987b. Petrogenesis of layered pyroxenites from the Lherz, Freychinède and Prades ultramafic bodies (Ariège, French Pyrenees). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 279–290.
- BODINIER, J.-L., DUPUY, C. & DOSTAL, J. 1988. Geochemistry and petrogenesis of Eastern Pyrenean peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 2893–2907.
- BODINIER, J.-L., VASSEUER, G., VERNIERES, J., DUPUY, C. & FABRIÈS, J. 1990. Mechanisms of mantle metasomatism: geochemical evidence from the Lherz orogenic peridotite. *Journal of Petrology*, **31**, 597–628.
- BODINIER, J.-L., MENZIES, M. A., SHIMIZU, N., FREY, F. A. & MCPHERSON, E. 2004. Silicate, hydrous and carbonate metasomatism at Lherz, France: contemporaneous derivatives of silicate melt–harzburgite reaction. *Journal of Petrology*, **45**, 299–320.
- BREY, G. P. & KÖHLER, T. 1990. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *Journal of Petrology*, **31**, 1353–1378.
- CARPENTER, R. L., EDGAR, A. D. & THIBAUT, Y. 2004. Origin of spongy textures in clinopyroxene and spinel from mantle xenoliths, Hessian Depression, Germany. *Mineralogy and Petrology*, **74**, 149–162.
- CEBRIÁ, J. M., LÓPEZ-RUIZ, J., DOBLAS, M., OYARZUN, R., HERTOGEN, J. & BENITO, R. 2000. Geochemistry of the Quaternary alkali basalts of Garrotxa (NE Volcanic Province, Spain): a case of double

- enrichment of the mantle lithosphere. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **102**, 217–235.
- CHAZOT, G., MENZIES, M. & HARTE, B. 1996. Silicate glasses in spinel lherzolites from Yemen: origin and chemical composition. *Chemical Geology*, **134**, 159–179.
- COLTORTI, M., BONADIMAN, C., HINTON, R. W., SIENA, F. & UPTON, B. G. J. 1999. Carbonatite metasomatism of the oceanic upper mantle: evidence from clinopyroxenes and glasses in ultramafic xenoliths of Grande Comore, Indian Ocean. *Journal of Petrology*, **40**, 133–165.
- COLTORTI, M., BECCALUVA, L., BONADIMAN, O., SALVINI, L. & SIENA, F. 2000. Glasses in mantle xenoliths as geochemical indicators of metasomatic agents. *Earth and Planetary Science Letters*, **183**, 303–320.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. 1992. *An Introduction to The Rock-Forming Minerals*. Pearson Prentice Hall, Harlow.
- DONVILLE, B. 1973a. Ages potassium–argon des vulcanites du Haut Ampurdan (Nord-Est de l'Espagne). Implications stratigraphiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **276**, 2497–2500.
- DONVILLE, B. 1973b. Ages potassium–argon des vulcanites du Bas Ampurdan. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **276**, 3253–3256.
- DONVILLE, B. 1973c. Ages potassium–argon des roches volcaniques de la depression de La Selva (NE de l'Espagne). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **277**, 1–4.
- DOWNES, H. 2001. Formation and modification of the shallow sub-continental lithospheric mantle: a review of geochemical evidence from ultramafic xenolith suites and tectonically emplaced ultramafic massifs of Western and Central Europe. *Journal of Petrology*, **42**, 233–250.
- DOWNES, H., REICHOW, M. K., MASON, P. R. D., BEARD, A. D. & THIRLWALL, M. F. 2003. Mantle domains in the lithosphere beneath the French Massif Central: trace element and isotopic evidence from mantle clinopyroxenes. *Chemical Geology*, **200**, 71–87.
- DRAPER, D. S. & GREEN, T. H. 1997. *P–T* phase relations of silicic, alkaline, aluminous mantle-xenolith glasses under anhydrous and C–O–H fluid-saturated conditions. *Journal of Petrology*, **38**, 1187–1224.
- DROOP, G. T. R. 1987. A general equation for estimating Fe^{3+} in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analysis, using stoichiometry criteria. *Mineralogical Magazine*, **51**, 431–437.
- DUPUY, C., LIOTARD, J. M. & DOSTAL, J. 1992. Zr/Hf fractionation in intraplate basaltic rocks: carbonate metasomatism in the mantle source. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 2417–2423.
- EDGAR, A. D., LLOYD, F. E., FORSYTH, D. M. & BARNETT, R. L. 1989. Origin of glass in upper-mantle xenoliths from the Quaternary volcanics SE of Gees, West Eifel, Germany. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **103**, 277–286.
- FABRIÈS, J., FUIGUEROA, O. & LORAND, J. P. 1987. Petrology and thermal history of highly deformed mantle xenoliths from the Montferrier basanites, Languedoc, southern France: a comparison with ultramafic complexes from the north Pyrenean zone. *Journal of Petrology*, **28**, 887–919.
- FÉMÉNIAS, O., COUSSAERT, N., BERGER, J., MERCIER, J.-C. C. & DEMAÏFFE, D. 2004. Metasomatism and melting history of a Variscan lithospheric mantle domain: evidence from the Puy Beaunit xenoliths (French Massif Central). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **148**, 13–28.
- FREY, F. A. & PRINZ, M. 1978. Ultramafic inclusions from San Carlos, Arizona: Petrologic and geochemical data bearing on their petrogenesis. *Earth and Planetary Science Letters*, **38**, 129–176.
- GALÁN, G. 2004. Partial melting and metasomatism in the subcontinental lithospheric mantle of NE Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, A723.
- GALÁN, G., OLIVERAS, V. & PATERSON, B. 2006. Types of metasomatism in ultramafic xenoliths enclosed in Neogene Quaternary alkaline mafic lavas from Catalonia (NE Spain). *Geophysical Research Abstracts*, **8**, abstract number 05961.
- GASPARIK, T. 1987. Orthopyroxene thermobarometry in simple and complex systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **96**, 357–370.
- GRÉGOIRE, M., MOINE, B. N., O'REILLY, S. Y., COTTIN, J. Y. & GIRET, A. 2000. Trace element residence and partitioning in mantle xenoliths metasomatised by highly alkaline, silicate- and carbonate-rich melts (Kerguelen Islands, Indian Ocean). *Journal of Petrology*, **41**, 477–509.
- HART, S. R. & DUNN, T. 1993. Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **113**, 1–8.
- HARTE, B. 1977. Rock nomenclature with particular relation to deformation and recrystallisation textures in olivine-bearing xenoliths. *Journal of Geology*, **85**, 279–288.
- IONOV, D. I., DUPUY, C., O'REILLY, S. Y., KOPYLOVA, M. G. & GENSHAF, Y. S. 1993. Carbonated peridotite xenoliths from Spitsbergen: implications for trace element signature of mantle carbonate metasomatism. *Earth and Planetary Science Letters*, **119**, 283–297.
- IONOV, D. A., GRIFFIN, W. L. & O'REILLY, Y. O. 1997. Volatile-bearing minerals and lithophile trace elements in the upper mantle. *Chemical Geology*, **141**, 153–184.
- KÖHLER, T. P. & BREY, G. P. 1990. Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 2375–2388.
- KRETZ, R. 1983. Symbols for rock forming minerals. *American Mineralogist*, **68**, 277–279.
- LAGO, M., ARRANZ, E., POCOVÍ, A., GALÉ, C. & GIL-IMAZ, A. 2004. Permian magmatism and basin dynamics in the southern Pyrenees: a record of the transition from late Variscan transtension to early Alpine extension. In: WILSON, M., NEUMANN, E.-R., DAVIES, G. R., TIMMERMAN, M. J., HEEREMANS, M. & LARSEN, B. T. (eds) *Permo-Carboniferous Magmatism and Rifting in Europe*. Geological Society, London, Special Publications, **223**, 439–464.

- LAURORA, A., MAZZUCHELLI, M., RIVALENTI, G., VANNUCCI, R., ZANETTI, A., BARBIERI, M. A. & GINCOLANI, C. A. 2001. Metasomatism and melting in carbonated peridotite xenoliths from the mantle wedge: the Gobernador Gregores case (southern Patagonia). *Journal of Petrology*, **42**, 69–87.
- LEAKE, B. E. 1997. Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, commission on new minerals and mineral names. *Canadian Mineralogist*, **35**, 219–246.
- LE MAITRE, R. W. 2002. *Igneous Rocks; A Classification and Glossary of Terms*. Cambridge University Press, Cambridge.
- LENOIR, X., GARRIDO, C. J., BODINIER, J. L. & DAUTRIA, J. M. 2000. Contrasting lithospheric mantle domains beneath the Massif Central (France) revealed by geochemistry of peridotite xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, **181**, 359–375.
- LIERMANN, H. P. & GANGULY, J. 2003. Fe²⁺–Mg fractionation between orthopyroxene and spinel: experimental calibration in the system FeO–MgO–Al₂O₃–Cr₂O₃–SiO₂, and applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **145**, 217–227.
- LLOVET, X. & GALÁN, G. 2003. Correction of secondary X-ray fluorescence near grain boundaries in electron microprobe analysis: Application to thermobarometry of spinel lherzolites. *American Mineralogist*, **88**, 121–130.
- LÓPEZ RUIZ, J. & RODRÍGUEZ BADIOLA, E. 1985. La Región Volcánica Mio-Pleistocena del NE de España. *Estudios Geológicos*, **41**, 105–126.
- MARTÍ, J., MITJAVILLA, J., ROCA, E. & APARICIO, A. 1992. Cenozoic magmatism of the Valencia trough (western Mediterranean): relationship between structural evolution and volcanism. *Tectonophysics*, **203**, 145–165.
- MCDONOUGH, W. F. 1990. Constraints on the composition of the continental lithospheric mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **101**, 1–18.
- MCDONOUGH, W. F. & SUN, S.-S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, **120**, 223–253.
- MCPHERSON, E., THIRLWALL, M. F., PARKINSON, L. J., MENZIES, M. A., BODINIER, J.-L., WOODLAND, A. & BLUSSOD, G. 1996. Geochemistry of metasomatism adjacent to amphibole-bearing veins in the Lherz peridotite massif. *Chemical Geology*, **134**, 135–157.
- MERCIER, J. C. C. & NICOLAS, A. 1975. Textures and fabrics of upper mantle peridotites as illustrated by xenoliths from basalts. *Journal of Petrology*, **16**, 454–487.
- MORIMOTO, N. 1988. Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogy and Petrology*, **39**, 55–76.
- NEUMANN, E.-R. & WULFF-PEDERSEN, E. 1997. The origin of highly silicic glass in mantle xenoliths from the Canary Islands. *Journal of Petrology*, **38**, 1513–1539.
- NORMAN, M. D. 1998. Melting and metasomatism in the continental lithosphere: laser ablation ICPMS analysis of minerals in spinel lherzolites from eastern Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **130**, 240–255.
- OLIVERAS, V. & GALÁN, G. 2006. Petrología y mineralogía de los xenolitos mantélicos del volcán la Banya del Boc (Girona). *Geogaceta*, **40**, 107–110.
- O'NEILL, H. St. C. 1981. The transition between spinel lherzolite and garnet lherzolite, and its use as a geobarometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **77**, 185–194.
- PEARSON, D. G., CANIL, D. & SHIREY, S. B. 2003. Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds. In: CARLSON, R. W. (ed.) *Treatise on Geochemistry, Volume 2*. Elsevier, Amsterdam, 171–275.
- PERINI, G., CEBRIÁ, J. M., LÓPEZ-RUIZ, J. & DOBLAS, M. 2004. Carboniferous–Permian mafic magmatism in the Variscan belt of Spain and France: implications for mantle sources. In: WILSON, M., NEUMANN, E.-R., DAVIES, G. R., TIMMERMAN, M. J., HEEREMAN, M. & LARSEN, B. T. (eds) *Permo-Carboniferous Magmatism and Rifting in Europe*. Geological Society, London, Special Publications, **223**, 415–438.
- ROBINSON, P., SPEAR, F. S., SCHUMACHER, J. C., LAIRD, J., CORNELIS, K., EVANS, B. W. & DOULAN, L. 1982. Phase relations of metamorphic amphiboles: Natural occurrence and theory. In: VLEBEN, D. R. & RIBBE, P. H. (eds) *Amphiboles: Petrology and Experimental Phase Relations*. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, **9B**, 1–227.
- ROBINSON, J. A. C., WOOD, B. J. & BLUNDY, J. D. 1998. The beginning of melting of fertile and depleted peridotite at 1.5 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, **155**, 97–111.
- ROSSY, M., AZAMBRE, B. & ALBARÉDE, F. 1992. REE and Sr–Nd isotope geochemistry of the alkaline magmatism from the Cretaceous North Pyrenean Rift Zone (France–Spain). *Chemical Geology*, **97**, 33–46.
- SEYLER, M. & BONATTI, E. 1994. Na, Al⁴ and Al⁶ in clinopyroxenes of continental and suboceanic ridge peridotites: a clue to different melting process in the mantle? *Earth and Planetary Science Letters*, **122**, 281–289.
- SHAW, C. S. J. & KLÜGEL, A. 2002. The pressure and temperature conditions and timing of glass formation in mantle-derived xenoliths from Baarley, West Eifel, Germany: the case for amphibole breakdown, lava infiltration and mineral–melt reaction. *Mineralogy and Petrology*, **74**, 163–187.
- SOLÉ, J., PI, T. & ENRIQUE, P. 2003. New geochemical data on the Late Cretaceous alkaline magmatism of the northeast Iberian Peninsula. *Cretaceous Research*, **24**, 135–140.
- SOLÉ SUGRAÑÉS, L., JULIÁ, R. & ANADÓN, P. 1984. El sistema de fosas neógenas del NE de la Península Ibérica. In: LÓPEZ-RUIZ, J. (ed.) *El borde mediterráneo español: evolución del orógeno bético y geodinámica de las depresiones neógenas*. CSIC, Granada, 87–91.
- TAKAHASHI, E., SHIMAZAKI, T., TSUZAKI, Y. & YOSHIDA, H. 1993. Melting study of a peridotite KLB-1 to 6.5 GPa, and the origin of basaltic magmas. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, **342**, 105–120.

- TOURNON, J. 1968. *Le volcanisme de la province de Gérone (Espagne). Études de basaltes quaternaires et de leurs enclaves*. Thèse 3e cycle, Université de Paris.
- VANNUCCI, R., PICARDO, G. B., RIVALENTI, G., ET AL. 1995. Origin of LREE-depleted amphiboles in the sub-continental mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 1763–1771.
- WEBB, S. A. C. & WOOD, B. J. 1986. Spinel–pyroxene–garnet relationship and their dependence on Cr/Al ratio. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **92**, 471–480.
- WILSON, M. & DOWNES, H. 1991. Tertiary–Quaternary extension–related alkaline magmatism in Western and Central Europe. *Journal of Petrology*, **32**, 811–849.
- WITT-EICKSCHEN, G., SECK, H. A. & REYS, C. H. 1993. Multiple enrichment processes and their relationships in the subcrustal lithosphere beneath the Eifel (Germany). *Journal of Petrology*, **34**, 1–22.
- WOOD, B. J. 1991. Oxygen barometry of spinel peridotites. In: LINDSLEY, D. H. (ed.) *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, **25**, 417–431.
- WOOD, B. J. & BLUNDY, J. D. 1997. A predictive model for rare earth elements between clinopyroxene and anhydrous silicate melt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **129**, 166–181.
- WOOD, B. J., TARAS BRYNDZIA, L. & JOHNSON, K. E. 1990. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. *Science*, **248**, 337–345.
- WOODLAND, A. B., KORNPORST, J., MCPHERSON, E., BODINIER, J. L. & MENZIES, M. A. 1996. Metasomatic interactions in the lithospheric mantle: petrologic evidence from the Lherz massif, French Pyrenees. *Chemical Geology*, **134**, 83–112.
- YAXLEY, G. M. & KAMENETSKY, V. 1999. *In situ* origin for glass in mantle xenoliths from southeastern Australia: insights from trace element compositions of glasses and metasomatic phases. *Earth and Planetary Science Letters*, **172**, 97–109.
- YAXLEY, G. M., KAMENETSKY, V., GREEN, D. H. & FALLOON, T. J. 1997. Glasses in mantle xenoliths from western Victoria, Australia, and their relevance to mantle processes. *Earth and Planetary Science Letters*, **148**, 433–446.
- YAXLEY, G. M., GREEN, D. H. & KAMENETSKY, V. 1998. Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian lithosphere. *Journal of Petrology*, **39**, 1917–1930.
- ZANETTI, A., VANNUCCI, R., BOTTAZZI, P., OBERTI, R. & OTTOLINI, L. 1996. Infiltration metasomatism at Lherz as monitored by systematic ion–microprobe investigations close to a hornblende vein. *Chemical Geology*, **134**, 113–133.
- ZANGANA, N. A., DOWNES, H., THIRLWALL, M. F., MARRINER, G. F. & BEA, F. 1999. Geochemical variation in peridotite xenoliths and their constituent clinopyroxenes from Ray Pic (French Massif Central): implications for the composition of the shallow lithospheric mantle. *Chemical Geology*, **153**, 11–35.
- ZHANG, M., SUDDABY, P., O'REILLY, S. Y., NORMAN, M. & QIU, J. 2000. Nature of the lithospheric mantle beneath the eastern part of the Central Asian fold belt: mantle xenolith evidence. *Tectonophysics*, **328**, 131–156.
- ZINNGREBE, E. & FOLEY, S. F. 1995. Metasomatism in mantle xenoliths from Gees, West Eifel, Germany: evidence for the genesis of calc-alkaline glasses and metasomatic Ca–enrichment. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **122**, 79–96.

8

GEOQUÍMICA ISOTÒPICA

CAPITOL 8. GEOQUÍMICA ISOTÒPICA

Només disposem de la composició isotòpica en Sr del clinopiroxè de 6 lherzolites, 7 harzburgites i 1 piroxenita (Taula 8.1), per tant, les conclusions d'aquest capítol seran molt limitades.

De les 6 lherzolites, només 3 han estat mencionades al capítol anterior: la BB.12.030 és una de les lherzolites més fèrtils, amb un clinopiroxè, l'espectre REE del qual està lleugerament empobrit en LREE, la BB-81-04 destaca per la presència d'amfíbol en equilibri amb el clinopiroxè, presentant ambdós minerals un lleuger enriquiment en La, i per últim la BB-64-04 és una de les lherzolites on el clinopiroxè presenta símptomes de metasomatisme, amb un espectre REE caracteritzat per fraccionament entre les LREE i per una anomalia positiva en Sr (Fig. 10a i b de Galán et al., 2008). Les altres lherzolites són una protogranular (CA-44-05), una porfiroclàstica (BB-139-04) i una transicional entre porfiroclàstica i protogranular (CA-36-04); aquesta última destaca per presentar microvenes amb un fos silicatat i carbonats immiscibles (Fig. 3.6e). D'aquestes tres últimes no s'inclouen les anàlisi de traces en el clinopiroxè. Totes les mostres excepte la BB.12.030 corresponen a les estudiades en aquest treball.

Entre les harzburgites hi ha 4 mostres incloses a Galán et al. (2008): BB.18.29, CA.00.83b, BB-74-04 i BB-02-04. Les tres primeres presenten un espectre REE del clinopiroxè amb un fort fraccionament entre LREE i HREE i una relació Ti/Eu baixa, ambdós característiques típiques d'un metasomatisme carbonatític (Fig. 15 de Galán et al., 2008). La mostra BB-02-04 es diferenciava per un espectre del clinopiroxè enriquit en MREE i una relació LREE/HREE més baixa i Ti/Eu més alta, característiques d'un metasomatisme ocasionat per la interacció amb un magma alcalí (Fig. 15 de Galán et al., 2008). Les altres mostres analitzades, de les que encara no es disposa d'anàlisi de traces en el clinopiroxè són: BB-96-04, que tenia en comú amb la harzburgita CA.00.83b una relació $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lleugerament més alta que la del MP (Fig. 6.1f), CA-22-05, amb presència de flogopita (Fig. 3.8d), és a dir, afectada per un metasomatisme modal, i la BB-178-04. Totes les harzburgites són mostres estudiades en aquest treball excepte la BB.18.29 i la CA.00.83b.

Per últim, la piroxenita BB-83-04 es caracteritza per un espectre enriquit en MREE, com la harzburgita BB-02-04 (Figs. 10c i e de Galán et al., 2008).

Tot i no disposar de les dades isotòpiques de Nd, a la figura 8.1 s'han projectat els valors de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en un diagrama $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ amb una línia vertical. Al mateix temps, s'han projectat les dades de lherzolites i harzburgites de Bianchini et al. (2007), del conjunt del MLSC europeu (Downes, 2001) i també les dades isotòpiques dels basalts de la ZVC de Cebrià et al. (2000). En aquesta figura es pot veure que les lherzolites més fèrtils s'apropen isotòpicament a un mantell empobrit (DM), mentre que les harzburgites més refractàries s'acosten a un mantell enriquit tipus EM2. També que el rang de la composició isotòpica del clinopiroxè de lherzolites i harzburgites és més ampli que els dels xenòlits analitzats per Bianchini et al., (2007); ambdós rangs es solapen lleugerament, de la mateixa manera que succeeix als diagrames composicionals d'elements majors i traça de roca total i minerals presentats anteriorment. Finalment, una harzburgita (BB.18.29) està molt més enriquida en Sr radiogènic que els altres xenòlits projectats a la figura.

	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	% Error Estàndard
LHERZOLITES		
CA-36-04	0,702582	0,0012
BB.12.030	0,702604	0,0013
BB-81-04	0,702920	0,0012
CA-44-05	0,702941	0,0013
BB-64-04	0,703076	0,0012
BB-139-04	0,704046	0,0014
HARZBURGITES		
CA.00.83b	0,703737	0,0013
BB-74-04	0,704096	0,0011
BB-96-04	0,704480	0,0012
BB-178-04	0,704851	0,0013
BB-02-04	0,705276	0,0014
CA-22-04	0,705340	0,0012
BB.18.29	0,709837	0,0013
PIROXENITA		
BB-83-04	0,703114	0,0012

Taula 8.1. Composicions isotòpiques de Sr de les diferents mostres.

A més, una observació més detallada ens indica:

- I. Entre les lherzolites, la que té el clinopiroxè més radiogènic en Sr és la porfiroclàstica BB-139-04. Tot i això, una altra lherzolita porfiroclàstica-protogranular (CA-36-04) és de les que té el clinopiroxè menys radiogènic. Una de les lherzolites més enriquides en Sr radiogènic és la mostra BB-64-04, que és de les més metasomatitzades i amb una anomalia positiva en Sr (Galán et al., 2008, figs. 10a i b). Finalment, la lherzolita amb amfíbol (BB-81-04) presenta una composició isotòpica poc radiogènica.
- II. Entre les harzburgites, la mostra amb Sr menys radiogènic és la CA.00.83b, que és de les més metasomatitzades i amb característiques típiques d'un metasomatisme carbonatític. També la harzburgita BB-96-04, amb característiques típiques d'un metasomatisme carbonatític, està entre les menys radiogèniques. A l'altre extrem, amb una composició molt radiogènica, es troba la harzburgita BB.18.29, que també és de les que té un clinopiroxè molt enriquit en LREE, amb característiques típiques de metasomatisme carbonatític. Amb una composició intermèdia entre les harzburgites extremes i les menys radiogèniques, i properes entre si, tenim la harzburgita amb metasomatisme generat per un fos alcalí (BB-02-04) i la que té flogopita (CA-22-04).
- III. La piroxenita té una composició similar a la de les lherzolites

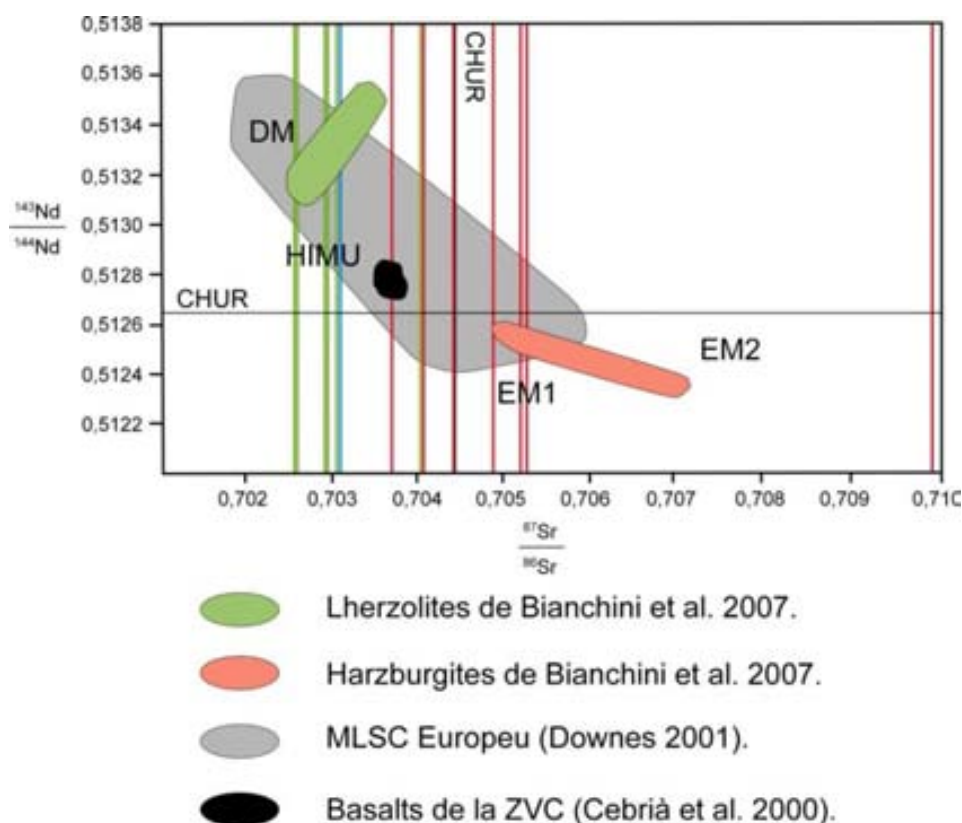


Figura 8.1. Projectió de les dades de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de les diferents mostres. En vermell harzburgites, verd lherzolites i blau la piroxenita. Veure explicació en el text.

En resum, no sembla existir una relació senzilla entre la composició isotòpica en Sr y l'enriquiment en elements traça del clinopiroxè, o entre composició isotòpica i el grau o tipus de metasomatisme. Per altra banda, l'enriquiment en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que s'observa de lherzolites fins a harzburgites, no pot ser degut a contaminació causada per infiltració de basalt encaixant, ja que tal i com s'observa a la figura 8.1, la composició isotòpica dels basalts de la ZVC (Cebrià et al, 2000), no és tan enriquida en la relació $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ i és molt similar a la composició de les roques basàltiques en zones equivalents de la placa europea (Wilson i Downes, 1991). Aquest desdoblament entre la composició isotòpica i l'enriquiment en traces lligat al metasomatisme, probablement d'edat cretàcia, ja es va posar de manifest per Bodinier et al. (2004) als massissos ultramàfics dels Pirineus, per la qual cosa es possible que la composició isotòpica més radiogènica que presenten les harzburgites sigui deguda a un metasomatisme anterior. Aquest metasomatisme anterior podria relacionar-se amb un component cortical o amb fluids derivats d'una zona de subducció (Downes, 2001).

9

DISCUSSIÓ

9. DISCUSSIÓ.

D'acord amb els objectius marcats a l'apartat 1.4 de la introducció, a continuació s'exposaran una síntesi i una discussió sobre els principals resultats presentats en els capítols anteriors, per a concloure després amb una breu exposició de les principals conclusions i problemes pendents.

Els objectius plantejats eren:

- Caracteritzar la naturalesa del MSCL de Catalunya, tant des del punt de vista petrogràfic com geoquímic, a partir de l'estudi de xenòlits en basalts i basanites neógeno-quaternaries.
- Identificar la naturalesa dels processos que van condicionar l'evolució del mantell en aquesta zona.
- Determinar les seves condicions d'equilibri, estat i evolució tèrmica.

9.1. CARACTERITZACIÓ PETROGRÀFICA I GEOQUÍMICA.

9.1.1. Petrografia i mineralogia.

Els xenòlits mostrejats arriben com a molt fins a 5-7 cm. La majoria són de peridotites, amb mides de gra al voltant dels 2 mm., de color verd, amb formes anguloses o arrodonides i contactes nets amb la lava encaixant. També es troben piroxenites esporàdicament, amb una mida de gra similar, però de color verd més fosc.

Les peridotites es divideixen de manera força proporcional entre lherzolites i harzburgites amb espinel·la, principalment anhidres. El clinopiroxè de les lherzolites pot oscil·lar entre un 5% i un 19% en volum, amb una gradació bastant contínua. Aquesta gradació s'observa també a les harzburgites, que tenen un % en volum de clinopiroxè entre el 5% i el 0%. En general, clinopiroxè, ortopiroxè i espinel·la mostren una correlació negativa amb el % en volum de l'olivina (Fig. 3.3).

Les piroxenites són websterites i websterites olivíniques, amb clinopiroxè dominant. Al contrari de les piroxenites que apareixen en el volcà de Roca Negra (Tournon, 1968; Llobera Sánchez, 1983; Neumann et al., 1999), aquestes són pràcticament anhidres.

Texturalment, aquestes roques estan poc deformades, ja que dominen les textures protogranulars per sobre de les textures de deformació com les porfiroclàstiques o granuloblàstiques, però no es pot saber si les textures protogranulars són primàries o secundàries (Mercier i Nicolas, 1975; Fig. 3.4). La mida de gra mitja oscil·la al voltant dels 2 mm., però les harzburgites poden mostrar una mida de gra lleugerament superior, mentre que les lherzolites porfiroclàstiques i equigranulars tenen una mida de gra més petit. Les

piroxenites també tenen textura protogranular. Hi ha a més textures pirometamòrfiques a les vores d'alguns xenòlits o en contacte amb microvenes o bosses de basalt sl. Aquestes textures són generalment (1) corones, amb presència de vidre al voltant d'ortopiroxè, rarament de clinopiroxè; (2) vores espongiformes amb vidre al voltant d'espinel·la; (3) microvenes amb vidre $\pm$ cristalls o vidre i calcita; i (4) microvenes amb basalt que travessen el xenòlit.

Els minerals essencials d'aquestes roques són olivina, ortopiroxè i clinopiroxè. Com a accessori principal hi ha espinel·la en lherzolites i harzburgites, però no en piroxenites, a més d'amfíbol ocasional i dispers en algunes lherzolites, plagiòclasi en corones al voltant l'espinel·la de lherzolites, i flogopita en harzburgites i una piroxenita. A les peridotites s'hi ha diferenciat diversos tipus de cristalls d'olivina, clinopiroxè, ortopiroxè i espinel·la, segons la seva mida de gra i les relacions amb les altres fases. Així doncs, tenim que quasi tots aquests minerals poden formar porfiroclastes i neocristalls a les lherzolites més deformades. A més, olivina, clinopiroxè i espinel·la, juntament amb plagiòclasi, solen formar part de les corones al voltant de cristalls més precoços d'espinel·la i també d'amfíbol. També a les lherzolites, alguns cristalls de clinopiroxè presenten vores espongiformes. Finalment, hi ha petits cristalls d'olivina, clinopiroxè, espinel·la i micròlits de plagiòclasi en microvenes. Tot i aquestes diferències texturals entre els cristalls de cada un d'aquests minerals, la seva composició química dins el xenòlit no varia significativament, excepte en alguns casos com veurem a continuació. On si hi ha diferència és entre la composició dels minerals dels xenòlits respecte als que formen part de les corones i les microvenes. Les corones al voltant espinel·la i amfíbol, de la mateixa manera que les vores espongiformes d'alguns cristalls de clinopiroxè, no es consideren textures de pirometamorfisme per dues raons principals: (1) no tenen relació ni amb les vores dels xenòlits ni amb les microvenes i, (2) la coexistència de plagiòclasi amb una espinel·la menys alumínica que la principal suggereix que aquestes corones s'haurien format per descompressió durant l'evolució subsòlidus del MSCL en aquesta zona.

Aquestes característiques petrogràfiques i texturals observades, en general no estan d'acord amb les conclusions de Bianchini et al. (2007) per als xenòlits de Catalunya, ja que la variació composicional gradual de lherzolites a harzburgites que s'observa contrasta amb el caràcter bimodal que consideren aquests autors per a les lherzolites i harzburgites. Per altra banda, no podem dir que hi hagi una clara diferenciació textural entre els dos tipus de peridotites: tot i que algunes harzburgites poden presentar una mida de gra lleugerament més grossa, la textura dominant tant en lherzolites com harzburgites és de tipus protogranular, amb una mida de gra al voltant dels 2 mm. Finalment, la presència de piroxenites només s'ha posat de manifest en aquest estudi. Així doncs, el MSCL de Catalunya no presenta grans diferències litològiques respecte al d'altres zones de la província centre-occidental europea, pel que fa a varietat litològica i relació composicional entre les peridotites (Downes, 2001).

9.1.2. Química d'elements majors en minerals i vidre.

Aquesta variació gradual entre lherzolites i harzburgites també s'observa a les dades de geoquímica de majors, tant de minerals com de roca total (capítols 4 i 6).

La química mineral ens indica que els diferents tipus texturals d'**olivina** en un mateix xenòlit tenen una composició homogènia, fins i tot entre porfiroclasts i neoblasts de les mostres més deformades. El contingut en Fo augmenta gradualment de lherzolites (89,07%-90,85%) a harzburgites (89,44%-91,53%), i és una mica més baix a les piroxenites (87,63%). Els cristalls d'olivina al voltant de corones d'epinel·la i amfíbol són lleugerament més rics en Fo que l'olivina principal del xenòlit on es troben les corones. Finalment, el contingut en Fo dels petits cristalls d'olivina en microvenes i bosses pot tant disminuir com augmentar respecte l'olivina principal (Taula 4.1).

L'**ortopiroxè** és enstatita alumínica o enstatita alumínica-cròmica, amb #Mg creixent de lherzolites (89,30-91,10) a harzburgites (90,30-92,09), i amb #Cr també creixent en el mateix sentit (#Cr en lherzolites: 3,75-9,84; #Cr en harzburgites: 13,85-19,42). L'ortopiroxè de la piroxenita té el #Mg més baix (89,42) que el de les peridotites, mentre que el #Cr és més alt (15,85). La correlació entre #Mg i #Cr és en general positiva, però #Cr es manté bastant constant a les lherzolites, per a després augmentar ràpidament cap a les harzburgites. El Ca també augmenta en general cap a les harzburgites més refractàries, però els altres components basàltics, com Al, Ti i Na, disminueixen generalment en aquest sentit, tot i que la correlació amb el #Mg és una mica dispersa (Fig. 4.3). Una harzburgita es diferencia especialment per tenir un ortopiroxè molt enriquit en Ti (BB-02-04).

El **clinopiroxè** és diòpsid, tant alumínic-cròmic com alumínic-cròmic-sòdic, o augita alumínica-cròmica. També mostra una evolució composicional similar a la de l'ortopiroxè, de lherzolites a harzburgites, i en general, presenta una composició homogènia en els diferents xenòlits, excepte en algun cas; #Mg en el clinopiroxè de les lherzolites varia de 90,00 a 91,53, i a les harzburgites de 91,36 a 93,20; #Cr també augmenta en el mateix sentit (#Cr en lherzolites: 5,58-11,87; #Cr en harzburgites: 18,23-26,67). #Cr i Ca tenen una correlació general positiva vs. #Mg, mentre que els altres components basàltics (Al, Ti, Na, Mn) mostren una correlació general negativa, encara que amb una certa dispersió (Fig. 4.5). El clinopiroxè de la harzburgita BB-02-04 també ressalta per estar molt més enriquit en Ti. En la figura 4.5 també es pot observar que el clinopiroxè de la piroxenita es desmarca de la tendència general que mostra el clinopiroxè de les peridotites.

Les excepcions a la homogeneïtat composicional que presenta el clinopiroxè principal dels xenòlits són les següents:

- Les vores dendrítiques que s'observen en alguns cristalls de clinopiroxè en lherzolites, tenen una composició més refractària respecte dels nuclis, és a dir, s'empobreixen en Al i Na i s'enriqueixen en Ca, #Mg i #Cr, mentre que el Ti té un comportament més irregular. A les figures 4.7 i 4.8 es pot observar que la composició d'aquestes vores dendrítiques s'aproxima a la del clinopiroxè més refractari de les harzburgites. Aquesta semblança també es dona a la relació $Al(M1)/Al(T)$, la qual decreix, com el Na, a la vora espongiforme respecte al centre del cristall, com en el clinopiroxè de les harzburgites respecte del de les lherzolites (Fig. 4.9b). És a dir, les vores espongiformes del clinopiroxè reflectirien el resultat d'una fusió parcial, localitzada durant l'evolució subsòlidus d'aquest mantell. D'acord amb això, a les dendrites s'hi troba ocasionalment vidre com a producte d'aquesta reacció de fusió. A més, s'ha comprovat que el que disminueix és l'Al en posició M1 juntament amb el Na, mentre que l'Al tetraèdric

roman constant. La disminució de la relació $Al(M1)/Al(T)$ juntament amb el Na, tant a nivell general, en passar del clinopiroxè de les lherzolites al de les harzburgites, com a nivell local (vores espongiiformes), ens indicaria que el component jadeític del clinopiroxè s'incorporaria al fos que es formaria per fusió parcial del mantell. És a dir, tant la fusió parcial generalitzada com la local, estarien causades molt probablement per un procés de descompressió, tal com suggereixen Seyler i Bonatti (1994) per al clinopiroxè del mantell oceànic. En consonància amb aquesta fusió parcial general per descompressió, el clinopiroxè de les harzburgites més refractàries s'hauria reequilibrat en condicions més superficials (Koloskov i Zharinov, 1993; Fig. 4.11). Posteriorment, durant l'evolució subsòlidus, el clinopiroxè de la lherzolita es fondria només molt localment, afavorit per la percolació de fluids o fosos metasomatitzants (Carpenter et al., 2004; Galán et al., 2008), i aquesta evolució subsòlidus tindria lloc durant la descompressió que explicaria també la formació de corones amb plagiòclasi al voltant la espinel·la primitiva i de l'amfíbol. D'acord amb això, els cristalls de clinopiroxè en aquestes corones també tenen una disminució de $Al(M1)$ i Na respecte del clinopiroxè principal. Per contra, l'evolució del clinopiroxè de tipus 4 present en corones i microvenes de pirometamorfisme és completament diferent (Fig. 4.12).

- Només en una mostra porfiroclàstica (CA-47-05) s'hi observa heterogeneïtat composicional en els porfiroclasts i també entre els porfiroclasts i dels neoblasts.

La composició de l'**espinel·la** també és homogènia per a un mateix xenòlit, encara que estigui com a porfiroclastes i neoblasts en una mateixa mostra, o bé com a lamel·les i cristalls individuals. A les lherzolites, la composició és d'espinel·la ss i a les harzburgites de cromita magnesiàna. El #Mg disminueix de lherzolites (77,81 a 72,70) a harzburgites (de 70,83 a 64,90), mentre que el #Cr augmenta en el mateix sentit (lherzolites: de 7,78 a 25,50; harzburgites: de 43,01 a 57,80). És a dir, al contrari que en els silicats, aquests dos paràmetres mostren una correlació negativa (Fig. 4.14a). També s'observa que el #Cr és molt similar entre les espinel·les de les lherzolites i que després augmenta ràpidament a les harzburgites. El Ti augmenta lleugerament en augmentar el #Cr, però la harzburgita BB-02-04 també crida l'atenció per tenir una espinel·la més rica en Ti del que és normal (Fig. 4.14b). La composició dels petits cristalls d'espinel·la en corones i venes és sempre molt més pobre en Al i Mg i amb un #Cr més alt.

Finalment, la composició dels altres minerals accessoris és: **amfíbol** de tipus disseminat (Coltorti et al., 2004) i composició de tipus hastingsita magnesiàna amb #Mg i #Cr comparables a les dels clinopiroxens coexistents; **flogopita** molt més pobre en Ti en una harzburgita que en la piroxenita; la **plagiòclasi** en les corones d'espinel·la té un contingut variable en An ($An_{66,67}-An_{32,55}$) i més elevat que a les corones d'amfíbol ($An_{29,4}$). A les microvenes de vidre la plagiòclasi també és més albítica ($An_{43,48}$) que a les microvenes de basalt ($An_{61,44}$). Per últim, el **vidre** analitzat procedeix de les dendrites del clinopiroxè, de la corona al voltant un clinopiroxè i de microvenes: la majoria tenen composició de traquiandesita basàltica/traquiandesita, excepte el de la corona de clinopiroxè, que té composició de traquita.

En general, el #Mg i #Cr entre els diferents silicats mostren una correlació positiva, millor en el cas del #Cr (Fig. 4.19) que en el del #Mg (Fig. 4.18). Aquesta correlació és negativa entre el #Mg dels silicats i el de la espinel·la. La variació d'aquests paràmetres és més gradual en el cas dels silicats que entre els silicats i la espinel·la.

Tot el que s'acaba d'exposar ens indicaria que la variació en la composició química dels minerals principals de les peridotites estaria condicionada per la composició global de la roca, a més de per les condicions P-T a les que s'equilibren. Aquesta variació composicional dels minerals i les correlacions entre ells són típiques d'un empobriment del mantell per processos de fusió parcial (Jaques i Green, 1980; Mysen i Kushiro, 1977). Tot i això, no es pot excloure que aquesta variació química sigui el resultat d'un procés de refertilització del mantell (Bodinier i Godard, 2003), en el que les lherzolites més fèrtils s'haurien originat a partir de les harzburgites més refractàries per infiltració d'un fos basàltic, que faria augmentar la roca en volum i solidificaria en condicions properes al sòlidus. En absència d'evidències texturals, aquests processos de refertilització passarien desapercebuts. A més dels processos de fusió (o de refertilització), es dedueix també una història de metasomatisme posterior, a partir de la presència d'amfíbol (Coltorti et al., 2000 i 2004; Roach, 2004; Haggerty, 1995), de flogopita, i de la dispersió que s'observa en alguns diagrames de variació de minerals. La harzburgita BB-02-04, per exemple, hauria sofert un enriquiment en Ti com a conseqüència d'aquest metasomatisme posterior, que es reflecteix en la composició química dels dos piroxens i de la espinel·la. La presència de vidre en dendrites de clinopiroxè espongiforme, en rares corones al voltant de clinopiroxè i en microvenes, també reflecteix l'existència de processos metasomàtics (Coltorti et al., 2000).

Bianchini et al. (2007) proporcionen dades composicionals d'olivina, ortopiroxè, clinopiroxè, espinel·la i amfíbol en xenòlits. Les seves composicions coincideixen amb les composicions extremes del present estudi, és a dir, amb les lherzolites més fèrtils i amb les harzburgites més restíiques, en consonància amb el mostreig que porten a terme. En base a la composició del clinopiroxè de les harzburgites més restíiques, pobre en Al, Ca i enriquit en Mg i Cr, suggereixen que aquestes harzburgites més restíiques s'assemblen a un mantell cratònic. Tot i això, les dades d'aquest estudi confirmen que aquestes harzburgites no es poden aïllar de la resta de peridotites del mantell d'aquesta zona. Totes elles presenten un rang en el contingut en Fo de l'olivina (89-92%) que encaixa millor en el de xenòlits no cratònics (88-92%) que en els cratònics (91-94%) (Pearson et al. 2003).

9.1.3. Geoquímica d'elements majors y traça en roca total.

Les anàlisis d'elements majors en roca total confirmen les conclusions prèviament indicades amb la composició modal i la química mineral: existeix una transició gradual entre les lherzolites més fèrtils i les harzburgites més refractàries, amb un lleuger solapament entre els dos grups (Figs 6.1 i 6.2). Com en els silicats, #Mg i #Cr mostren una correlació positiva de lherzolites a harzburgites: el #Mg de les lherzolites varia de 88,39 a 91,45 i el de les harzburgites de 90,68 a 91,86; el #Cr augmenta de lherzolites (4,94 a 22,22) a harzburgites (15,64 a 31,44). Els components basàltics mostren una correlació negativa amb el contingut en MgO (Fig 6.1), dins del domini que defineixen xenòlits similars del rift centre-occidental europeu. Aquesta correlació negativa es podria explicar, com ja s'ha indicat, per un procés d'empobriment per fusió parcial a partir d'un mantell de composició primitiva, com ho

demostraria el fet que totes les peridotites tenen una composició menys fèrtil que l'hipotètic MP. Però no es poden descartar a priori processos de refertilització, que donarien un resultat comparable en aquests diagrames de variació. Tot i això, la dispersió que presenten alguns dels components basàltics (Ti, Ca, Na) ens indicaria que a més, la composició química del MSCL de Catalunya es modificaria posteriorment, durant la seva evolució subsòlidus, per processos metasomàtics. L'existència d'aquests processos metasomàtics es veuria també confirmada per el fet que diverses harzburgites, incloses les més refractàries de Bianchini et al. (2007), mostren una relació $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lleugerament més elevada que la del MP (Figs. 6.1f i 6.2f), la qual cosa suggereix un component metasomàtic de tipus carbonatític (Downes, 2001).

Per altra banda, la composició d'aquest mantell subcontinental encaixa millor en el d'un mantell circumcratònic que en la d'un mantell cratònic (Pearson et al, 2003), tot i que les harzburgites més refractàries es projecten a la zona on convergeixen els xenòlits cratònics amb els circumcratònics (Fig. 6.4).

A partir de la composició química d'elements majors, no resulta fàcil classificar la suite de xenòlits del MSCL de Catalunya, respecte als dominis mantèl·lics establerts en el Massís Central, França (Lenoir et al., 2000), ja que es solapa amb els camps que defineixen els dos dominis del Massís Central: el sud més fèrtil i el nord més refractari (Fig. 6.3). De la mateixa manera, la composició mediana dels xenòlits de la ZVC es projecta entre la d'un mantell TILE, és a dir, un mantell situat en una zona d'extensió incipient, en el que l'event tectonotèrmic més recent seria més jove de 1 Ga, i un mantell tipus Proton, és a dir, un mantell en el que l'event tectonotèrmic més recent tindria lloc entre 2,5 i 1,0 Ga (Griffin et al., 1999) (Fig. 6.5). Tot i això, en casos límit com el d'aquest l'estudi, aquest tipus de classificacions del mantell depenen en gran mesura de la població de xenòlits sobre la que es calcula la mediana. En qualsevol cas, la composició mediana del MSCL de Catalunya, calculada a partir de les mostres analitzades en aquest estudi, no és molt diferent de la d'altres zones del rift centre-occidental europeu, per exemple de la regió d'Eifel (Schmidt et al., 2003) a la figura 6.5.

La concentració en elements traça i la seva evolució respecte a un índex de diferenciació, com la concentració en MgO, també estarien d'acord amb una història de fusió parcial (o refertilització) i metasomatisme posterior per a aquesta part del mantell, però a més aporten informació addicional. Els elements compatibles (Ni, Co), mitjanament incompatible (V, Ga), les HREE i el Y mostren bones correlacions amb el %MgO, en consonància amb un procés de fusió parcial, mentre la dispersió de LREE, d'alguns HFSE (Zr) i LILE (Rb, Sr, Ba) suggereix que la seva evolució estaria condicionada per processos metasomàtics posteriors (Fig. 6.11). A més, la relació entre alguns elements incompatibles amb coeficient de partició similar durant la fusió mantèlica, i no afectats per metasomatisme, com Y/Er i Y/Yb, es manté quasi constant de lherzolites a harzburgites (Fig. 6.14) i és bastant similar a la del MP. Aquest fet, tot i que no ho confirma, tampoc contradiu un procés de fusió parcial a partir d'un protolít inicialment homogeni, comparable a aquesta composició primitiva. Per altra banda, els espectres de REE de lherzolites i harzburgites (Fig. 6.15), es diferencien principalment en que el contingut en MREE i HREE és menor en les harzburgites que en les lherzolites, mentre que el contingut en LREE és comparable en gran part de les mostres; per això, la relació LREE/HREE augmenta de les lherzolites més fèrtils fins a les harzburgites més refractàries. Com l'enriquiment en LREE estaria causat per processos metasomàtics, aquests podrien haver afectat als dos tipus de peridotites, però especialment a les

harzburgites, tal com passa en altres exemples arreu del món (Frey i Green, 1974; Galer i O'Nions, 1989). A més, encara que el metasomatisme sembla haver afectat la concentració dels LILE (Rb, Sr i Ba) i d'alguns HFSE (Ti, Zr), no ha produït un increment notable de la concentració d'aquests elements, ni tant sols a les harzburgites (Fig. 6.17). Una excepció és la lherzolita CA-47-05, que ja l'hem diferenciat per presentar heterogeneïtat composicional en minerals i freqüents microvenes i bosses de basalt sl. Aquest fet es tradueix a nivell de traces en roca total en una concentració anormalment alta en Sr, Rb i Ba respecte a la dels altres xenòlits (Fig. 6.17a).

La composició en traces de les mostres estudiades per Bianchini et al. (2007) és comparable a la dels termes extrems de la sèrie del present estudi (Figs. 6.10, 6.11 i 6.15).

Finalment, si comparem la forma dels espectres de REE en roca total, utilitzant el grau de fraccionament entre les LREE respecte el grau de fraccionament entre les HREE (Fig. 6.16), els xenòlits d'aquesta zona s'assemblen més a la suite Sud del Massís Central, França, que als de la suite Nord (Lenoir et al., 2000), encara que tampoc coincideix exactament amb el domini que defineix la suite Sud (Fig. 6.16). De la suite Nord es diferencien principalment perquè gairebé no hi ha espectres en forma de U, és a dir, amb $(\text{Ce}/\text{Sm})_N > 1$ y $(\text{Eu}/\text{Er})_N < 1$.

9.1.4 Geoquímica d'elements traça en minerals.

Les microanàlisi d'elements traça en minerals tenen l'avantatge d'evitar problemes de contaminació degut a la presència de microvenes de vidre o de basalt sl en roca total. L'integració de les dades publicades prèviament per Galán et al. (2008) amb el que s'ha exposat en aquesta Tesi, ens porta a les conclusions següents:

- Les anàlisi efectuades en olivina, ortopiroxè, clinopiroxè i espinel·la confirmen la transició gradual de les lherzolites més fèrtils, però empobrides en elements traça incompatibles, a harzburgites més refractàries, però enriquides en aquests últims elements. Això és especialment evident en els espectres REE del clinopiroxè en les peridotites. La majoria dels espectres de clinopiroxè de lherzolites són no fraccionats o bé empobrits en LREE respecte HREE, i amb un contingut en HREE superior al del MP. Només dues lherzolites de les analitzades presenten espectres amb un lleuger enriquiment en LREE i fraccionament entre les LREE, és a dir, semblen estar afectades per metasomatisme. Una d'aquestes mostres té a més un espectre REE en forma d'U, amb una relació $(\text{Gd}/\text{Yb})_N < 1$, i una anomalia negativa més important en Zr que en Ti (Fig. 10b de Galán et al, 2008), la qual cosa suggereix que la seva fusió va començar en el domini d'estabilitat del granat, encara que després es va reequilibrar en el domini d'estabilitat de les peridotites amb espinel·la. La comparació entre els espectres REE de roca total de lherzolites amb els del seu clinopiroxè (Fig. 6.15 d'aquesta Tesi i Fig. 10a de Galán et al., 2008), indica que la majoria dels de roca total estan més enriquits en LREE que els del clinopiroxè, la qual cosa indicaria que aquests elements més incompatibles es concentrarien a més en les zones d'interfase, inclusions de fosos, microvenes, etc, com ja van observar altres autors (Garrido et al., 2000; Hiraga i Kohstedt, 2009). Els espectres del clinopiroxè de les harzburgites es

diferencien per un contingut en HREE igual o menor al del MP i per estar enriquits en LREE i MREE o bé només en MREE. És a dir, totes les harzburgites estan afectades per metasomatisme. A més, es diferencien per anomalies negatives més importants en Zr i Ti. Hi ha dos tipus d'espectres de REE entre les harzburgites: la majoria tenen un pendent negatiu, amb una relació LREE/HREE alta, però hi ha un espectre convex cap a dalt, corresponent a la harzburgita que tenia els piroxens i l'espinel·la anormalment rics en Ti (BB-02-04). Finalment, el clinopiroxè de les piroxenites també té un espectre REE convex cap a dalt i comparable als que s'observen en bandes i venes de piroxenites en els massissos ultramàfics dels Pirineus.

- Del contingut en REE i altres elements traça, així com de la morfologia dels espectres REE i diagrames multielementals en clinopiroxè, es dedueix que hi ha dos tipus principals de components metasomàtics que van interaccionar, especialment amb les harzburgites: un seria un fos silicatat de naturalesa alcalina, que donaria l'espectre REE convex cap a dalt del xenòlit BB-02-04, així com l'enriquiment en Ti dels seus minerals; l'altre fos seria de naturalesa carbonatítica i seria responsable dels espectres amb enriquiment moderat a important de les LREE i MREE del clinopiroxè de les altres harzburgites analitzades (Fig. 10c de Galán et al., 2008), així com de les seves anomalies negatives significatives en Zr i Ti respecte a les MREE (Fig. 10d de Galán et al., 2008).
- Els espectres de REE de l'amfíbol són comparables als del clinopiroxè coexistent, confirmant així que els dos minerals van assolir l'equilibri, i que es tracta d'un amfíbol del tipus D (disseminat).
- El contingut en elements traça de la flogopita de la piroxenita presenta característiques comparables a les de la flogopita en venes, de composició alcalina.

Les dades aportades per Bianchini et al. (2007) sobre la composició en traces de clinopiroxè i amfíbol en lherzolites i harzburgites són comparables a les d'aquest estudi. Hi ha també un espectre REE de clinopiroxè en lherzolita (Olt4f) amb forma d'U. Aquest espectre es caracteritza també per una anomalia negativa més important en Zr que en Ti (Fig. 5 de Bianchini et al., 2007), la qual cosa suggereix una fusió parcial inicialment en equilibri amb granat, segons els autors. Entre els espectres REE del clinopiroxè de les harzburgites estudiades per Bianchini et al. (2007), hi ha els dos tipus diferenciats per Galán et al. (2008): una mostra (Olt4a) presenta un espectre convex cap a dalt, comparable al de la mostra BB-02-04 de Galán et al. (2008), mentre la resta té un pendent negatiu, amb un fort enriquiment en LREE i MREE (Fig. 7 de Bianchini et al. 2007). Aquests autors també conclouen que el metasomatisme o refertilització va afectar especialment a les harzburgites, "cratòniques" en la seva interpretació, però també a algunes lherzolites.

9.1.5 Geoquímica isotòpica.

Les dades que tenim de la composició isotòpica en Sr del clinopiroxè també ens indiquen que el rang composicional de les lherzolites (0,70258-0,70405) és més ampli que el de Bianchini et al. (2007) (0,70268-0,70345), d'igual manera que el rang $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per a les harzburgites (0,70374-0,70984); (0,70379- 0,70706 en el cas de Bianchini et al., 2007), i que la relació $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en ambdós tipus de peridotites es solapa. El clinopiroxè de les piroxenites té una relació $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre les lherzolites i les laves encaixants (0,70311) (Fig 8.1). Aquestes dades confirmen que les harzburgites estan més afectades pel metasomatisme que les lherzolites, però que la relació entre la composició isotòpica en Sr i els tipus de metasomatisme no és senzilla. En el cas de les lherzolites, les més radiogèniques podrien haver estat metasomatitzades per un fos bàsic, comparable al que va donar lloc a les piroxenites (Galán et al., 2008), però aquest no podria explicar la composició molt més radiogènica de les harzburgites. De la mateixa forma, també es descarten les laves encaixants com a responsables del metasomatisme. Per la mateixa raó un component metasomàtic tipus "ploma", amb una composició propera a la de la Terra Primitiva (Downes, 2001), no podria explicar la composició isotòpica de les harzburgites més radiogèniques. Les anàlisis isotòpiques disponibles (Fig. 8.1) ens indiquen que sigui quin sigui l'agent o agents metasomatitzant(s), l'enriquiment en elements incompatibles de les peridotites metasomatitzades no té relació amb la seva composició isotòpica. En efecte, les harzburgites més enriquides en elements traça incompatibles, afectades per un metasomatisme de tipus carbonatític, mostren composicions isotòpiques molt heterogènies. Per exemple, d'una banda, la harzburgita CA.00.83b és la més enriquida en LREE i MREE però té el clinopiroxè menys radiogènic de les harzburgites; per l'altra banda, la harzburgita BB.18.29 té una relació LREE/HREE més baixa (Fig. 10c de Galán et al. 2008) però mostra un clinopiroxè molt enriquit en Sr radiogènic (Taula 8.1, Fig. 8.1).

9.2. TIPUS DE PROCESSOS QUE HAN CONDICIONAT L'EVOLUCIÓ DEL MSCL A CATALUNYA

9.2.1. Processos de fusió.

El valor i l'evolució d'alguns paràmetres (#Mg i #Cr) i d'alguns components majors (MgO , Al_2O_3) i traça (Ni, Co, V, Ga, Y, HREE), així com la covariació entre ells i altres components (CaO , TiO_2), en minerals i roca total, apunten cap a un empobriment en components basàltics per processos de fusió parcial en aquesta part del MSCL europeu, tal i com es considera tradicionalment per a altres sectors. En aquest treball hem intentat model·litzar, de manera senzilla, amb elements majors i traça en roca total, quin seria el tipus de fusió més adequat, i el grau de fusió necessari per a explicar l'evolució dels diferents components, a partir d'un MP. Els diferents models convergeixen en alguns punts i divergeixen en d'altres. Per exemple, la majoria de lherzolites podrien explicar-se per un procés de fusió parcial en equilibri, en condicions d'estabilitat de les lherzolites amb espinel·la (Fig. 6.6; Taula 6.7), amb graus de fusió inferiors al 20% en la majoria de models (Figs. 6.6, 6.18 i 14a de Galán et al. 2008). Ara bé, la composició dels components majors de les harzburgites més restíiques només es podrien explicar amb una fusió fraccionada, per a les quals es requeriria al voltant del 30% de fusió (Figs. 6.7 i 6.9). La modelització realitzada utilitzant

elements traça incompatibles i immòbils en roca total i en el clinopiroxè arriba també a aquesta conclusió, donat que amb la fusió fraccionada es necessita un menor grau de fusió per a explicar el contingut en elements traça de les harzburgites més restíiques: 25% en el cas de roca total (Fig. 6.19) i 30% en el cas del clinopiroxè (Fig. 14b de Galán et al., 2008). Amb aquests graus de fusió, el clinopiroxè està apunt de desaparèixer (en arribar al 26% de fusió segons les nostres estimacions), o ha desaparegut, per la qual cosa la presència de clinopiroxè ($\leq 1\%$) a les harzburgites més restíiques (Taula 3.1), estaria d'acord amb aquestes conclusions.

Aquestes estimacions contrasten amb les de Bianchini et al. (2007) a partir de les concentracions en HREE del clinopiroxè: grau de fusió igual o superior al 40% per a les harzburgites més restíiques, la qual cosa implicaria una desaparició total del clinopiroxè primitiu del residu. Segons les estimacions de Bianchini et al. (2007), aquesta fase es consumiria amb un 40% de fusió fraccionada. Com a les seves harzburgites més restíiques estimen que hi hauria menys del 1% de clinopiroxè, la presència d'aquest mineral l'atribueixen a un procés de metasomatisme modal, posterior a un empobriment per fusió parcial. És sabut que les estimacions del grau de fusió depenen del model de fusió fraccionada assumit, de la composició inicial de partida i dels coeficients de partició seleccionats. El que és important és que sigui quin sigui el grau de fusió estimat per a la desaparició del clinopiroxè en els seus càlculs o en els nostres, la composició de les harzburgites més refractàries oscil·la al voltant d'aquest grau de fusió. L'escàs clinopiroxè present en aquestes podria ser primari, ja que fins i tot amb un grau de fusió lleugerament superior al de la desaparició d'aquesta fase, s'hauria pogut conservar com a accessori a la roca per raons cinètiques. També podria haver-se format posteriorment per metasomatisme modal. A favor d'aquesta última hipòtesi podria jugar el fet que aquestes harzburgites tenen una relació $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lleugerament superior a la del MP (Fig. 6.2f). Tot i això, aquest lleuger increment en la relació $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ podria ser degut també al fet que el Ca sembla augmentar en l'olivina de les harzburgites (Fig. 4.1b) i a més, fer-se més compatible en l'ortopiroxè i clinopiroxè amb el grau de fusió (Figs. 4.3c i 4.5a).

Dels diferents models de fusió fraccionada considerats, el que sens dubte s'ajustaria més al nostre cas seria el de la fusió fraccionada polibàrica o fusió columnar, causada per descompressió adiabàtica, ja que estaria d'acord amb la disminució de la relació $\text{Al}(\text{M1})/\text{Al}(\text{T})$ i del Na (jadeïta) en el clinopiroxè, en passar de les lherzolites a les harzburgites. Per altra banda, per a arribar fins al 30% de fusió i a la reequilibració en el domini d'estabilitat de les lherzolites amb espinel·la, l'ascens adiabàtic hauria d'haver començat almenys a uns 30 kbar (Niu, 1997; Fig. 6.7), és a dir, en el camp d'estabilitat de les lherzolites amb granat. De la presència d'aquesta fase aluminica només en quedarien vestigis en els espectres estranys de REE de clinopiroxè en lherzolites, amb $(\text{Gd}/\text{Yb})_N < 1$ i que a més presenten una anomalia negativa en Zr més important que en Ti, (eg. Olt 4f a la figura 5 de Bianchini et al., 2007 i SD.98.2 a la figura 10a i b de Galán et al., 2008). L'excepcionalitat d'aquests vestigis sobre la presència de granat suggereix que el model de fusió de Walter (1999), encara que doni uns resultats acceptables pel que fa al grau de fusió, no seria el més adequat per a aquest exemple, donat que la major part de la fusió tindria lloc en el camp d'estabilitat de les peridotites amb granat (Fig. 6.9). Finalment, el grau d'ajustament dels components majors, sensibles al grau de fusió i més immòbils (MgO , Al_2O_3 i CaO), és millor si es considera una fusió fraccionada polibàrica discontinua en lloc d'una continua (Fig. 6.7), per la qual cosa no és pot descartar que l'empobriment d'aquest mantell

hagi tingut lloc en diverses etapes. L'única edat disponible per a un procés de fusió parcial és l'edat model que aporten Bianchini et al. (2007), a partir del sistema Lu-Hf en clinopiroxè de dues lherzolites poc o gens metasomatitzades. Aquesta edat correspondria al Proterozoic Superior (0,6-1,0 Ga).

9.2.2. Refertilització vs. empobriment per fusió parcial com a origen de les lherzolites.

En diverses ocasions s'ha mencionat que la correlació negativa entre els components basàltics i el contingut en MgO o #Mg en roca total i minerals, podria també respondre a un procés de refertilització. Alguns estudis recents sobre massissos ultramàfics i xenòlits (Saal et al., 2001; Beyer et al., 2006; Le Roux et al., 2007) suggereixen una reacció roca (harzburgita) – fos (basàltic) com a alternativa per a explicar aquesta correlació i també l'origen de les lherzolites. Mitjançant la refertilització intenten explicar alguns fets com: (1) el bandat entre lherzolites fèrtils i harzburgites refractàries o la transició gradual entre elles; (2) les diferències texturals relacionades amb canvis químics (Lenoir et al., 2001); (3) els “gaps” composicionals entre lherzolites i harzburgites; (4) les diferents tendències evolutives de les lherzolites respecte les harzburgites; (5) la coexistència paradoxal de lherzolites fèrtils, però isotòpicament empobrides, amb harzburgites refractàries i isotòpicament enriquides; i (6) la composició isotòpicament heterogènia en Re-Os.

En aquest cas lògicament no disposem d'evidències per al punt (1). Tampoc per als canvis texturals en relació amb canvis químics: les textures protogranulars dominen tant en lherzolites com en harzburgites i el seu origen secundari és difícil de determinar (Mercier i Nicolas, 1975). A més, no hem pogut establir una relació directa entre la deformació i canvis químics; per exemple, la lherzolita equigranular o granuloblàstica BB-26-04 té un espectre REE en clinopiroxè empobrit en LREE, com altres lherzolites amb textura protogranular (Fig. 10a de Galán et al., 2008), i si bé és cert que una lherzolita porfiroclàstica (BB-139-04) és la que mostra el clinopiroxè més radiogènic, una altra lherzolita transicional entre protogranular i porfiroclàstica (CA-36-04) és de les menys radiogèniques (Taula 8.1) Per altra banda, tant en la química mineral com de roca total, no trobem “gaps” significatius entre lherzolites i harzburgites. Pel que fa al punt (4), si que s'han posat de manifest en diagrames de covariació de #Cr vs. #Mg, on encara que ambdós paràmetres mostren una tendència coherent, si que hi ha canvis de pendent de les lherzolites respecte les harzburgites, com per exemple en el clinopiroxè (Fig. 4.5f). Tot i això, aquestes tendències lleugerament diferents podrien reflectir simplement el complex comportament que té el Cr en el piroxè durant els processos de fusió parcial en roques del mantell (Liu i O'Neill, 2004). Pel que fa al punt (5), si que és veritat que la coexistència paradoxal de lherzolites fèrtils i empobrides en traces i isòtops radiogènics, a la vegada que harzburgites refractàries, però enriquides, no pot explicar-se per un simple procés de fusió parcial, però tampoc exclusivament per refertilització, ja que primer es necessitaria una fusió parcial i metasomatisme per a generar les harzburgites que posteriorment serien refertilitzades. L'origen de les lherzolites per refertilització requereix un magma de tipus basalt N-MORB (Le Roux et al., 2007) per tal d'explicar els espectres empobrits en LREE i la composició poc radiogènica de les lherzolites. Posteriorment, possiblement durant el Cretàcic, tant lherzolites com harzburgites tornarien a ser metasomatitzades. Finalment, no disposem d'isòtops Re-Os i la seva discussió va més enllà dels objectius d'aquesta Tesi.

En conclusió, encara que no es pot rebutjar l'existència de processos de refertilització per a formar lherzolites a partir de harzburgites en aquesta zona, demostrar la seva existència tampoc és evident amb les dades disponibles. Ara bé, seguint a Burnham et al. (1998), els processos de refertilització no expliquen perquè, tant als massissos ultramàfics dels Pirineus com en els xenòlits aquí estudiats, no es troben lherzolites més fèrtils que la composició del MP (Fig. 6.1). Aquest últim fet podria explicar-se amb un procés de fusió parcial a partir d'un MP, però no hi ha cap raó per la que la refertilització no hagi afegit més fos basàltic a les harzburgites, donant alguna composició més fèrtil que la que s'estima per al MP.

9.2.3. Metasomatisme.

Les evidències de metasomatisme presentades en aquesta Tesi són bàsicament les ja publicades a Galán et al. (2008), a les que s'han d'afegir més anàlisis d'elements majors en roca total i sobre la composició del vidre en les microvenes de peridotites, la concentració en LILE i alguns HFSE en roca total i la composició isotòpica en Sr del clinopiroxè en els dos tipus de peridotites i a la piroxenita. Una síntesi d'aquestes evidències seria:

- Presència ocasional d'amfíbol i flogopita com a minerals accessoris en lherzolites i harzburgites respectivament (Figs. 3.8c i d).
- Presència de vidre $\pm$ cristalls en microvenes (Fig. 3.6d i e).
- Relació $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lleugerament més elevada que la del MP en algunes mostres (Figs 6.1f i 6.2f).
- Dispersió entre LREE, Zr, Rb, Sr i Ba respecte %MgO en roca total (Fig. 6.11) i en els piroxens.
- Enriquiment de LREE respecte els MREE i HREE en roca total, (Fig. 6.15), especialment en harzburgites.
- Enriquiment en Ti en els piroxens i l'espinel·la de la mostra BB-02-04 (Figs. 4.3e, 4.5c i 4.14b).
- Enriquiment en LREE i MREE en el clinopiroxè de les harzburgites, i en LREE en el clinopiroxè d'algunes lherzolites (Fig. 10a i c de Galán et al., 2008).
- Presència de vores espongiformes en alguns cristall de clinopiroxè en lherzolites (Fig. 3.6h), amb composicions refractàries però enriquides en elements incompatibles.
- Composicions isotòpiques en Sr molt heterogènies i radiogèniques, especialment entre les harzburgites

Els dos tipus de metasomatisme que afecten a les harzburgites, un causat per interacció i reequilibri per difusió amb un magma bàsic alcalí, i l'altre per un fos carbonatític, podrien coexistir en l'espai i el temps, si s'assumeix un procés de reacció-fraccionació

cromatogràfica entre les peridotites i un fos hidratat alcalí percolant, tal com ha estat proposat per al metasomatisme adjacent a la intrusió de dics de piroxenites i hornblendites alcalines als massissos ultramàfics dels Pirineus (Bodinier et al., 2004). A les zones properes al dic, la peridotita presenta un metasomatisme modal per la reacció del fos alcalí amb aquesta peridotita, la qual cosa es traduiria en la precipitació d'abundant amfíbol +/- clinopiroxè. En allunyar-se del dic, la massa de fos va decreixent a la vegada que es modificaria la seva composició cap a fosos carbonatítics. Aquests últims, en percolar a través de la peridotita, donarien lloc a un metasomatisme, principalment críptic, com el que s'observa a la majoria de les harzburgites estudiades. La important fraccionació que s'observa entre LREE i HREE del clinopiroxè en les harzburgites afectades per metasomatisme carbonatític, es deuria a una fraccionació cromatogràfica (Navon i Stolper, 1987), ja que la velocitat de difusió de les LREE és major que la de les HREE. Tot i això, s'ha de reconèixer que entre els xenòlits mostrejats, la presència d'amfíbol o flogopita és més aviat escassa, i només un espectre REE de clinopiroxè convex cap amunt (BB-02-04 en la figura 10c de Galán et al., 2008), seria el testimoni de la interacció de la harzburgita amb fosos bàsics alcalins. No obstant, la presència de xenòlits especials, alguns d'ells amb olivina – ortopiroxè – clinopiroxè – amfíbol – minerals opacs, mencionats per Tournon (1968) a la colada de La Canya, es podrien correspondre amb aquest metasomatisme modal proper a la injecció de dics, que en els Pirineus són d'edat cretàcia i que per la semblança en edat i quimisme, a Galán et al. (2008) s'han correlacionat amb els lampròfirs alcalins, tipus camptonita, que afloren a la Serralada Costera Catalana. Aquests filons de camptonites tenen la peculiaritat que cap a les vores presenten una textura amigdal·lar, on les cavitats estan reomplertes per carbonats, demostrant la connexió entre aquests fosos alcalins hidratats i els derivats carbonatítics. En aquest model, el metasomatisme més dèbil que presenten algunes lherzolites, es podria relacionar amb el mateix esdeveniment, si les lherzolites es trobessin més allunyades dels dics, o bé, si el metasomatisme les afectés menys perquè són menys riques en olivina que les harzburgites (Toramuru i Fujii, 1986). Si aquesta hipòtesi fos certa, les peridotites no s'haurien equilibrat isotòpicament amb el fos percolant, perquè no hauria transcorregut el temps suficient (Bodinier et al., 2004). És a dir, els elements traça del clinopiroxè de les peridotites s'hauria equilibrat amb el fos metasomatitzant, però no la seva composició isotòpica. Aquest desdoblament entre el comportament dels elements traça i dels isòtops radiogènics deixaria veure l'efecte d'un metasomatisme anterior, possiblement lligat a una subducció, en algunes harzburgites especialment enriquides en Sr radiogènic. Alternativament, l'altra possibilitat és que el component metasomàtic cretàcic del que estem parlant fos fins i tot més radiogènic que un mantell enriquit de tipus EM2 (Fig. 8.1).

La hipòtesi d'un metasomatisme únic, de possible edat cretàcia, per a lherzolites i harzburgites, contrasta amb la hipòtesi de Bianchini et al. (2007), que suggereixen dos agents metasomàtics diferents per a lherzolites i harzburgites. Per a explicar l'empobriment o el dèbil enriquiment en LREE del clinopiroxè i de l'amfíbol en les lherzolites, així com la seva composició isotòpica, propera a la d'un mantell empobrit (Fig. 8.1), suggereixen una metasomatització per toleïtes amb un quimisme comparable al dels dics de dolerites toleítiques dels Pirineus, d'edat triàsica, sense descartar en algunes mostres l'influència de fosos alcalins. Per a les harzburgites suggereixen un component metasomàtic, també de tipus lampròfir alcalí, però d'edat Permo-Triàsica. En no disposar de dades isotòpiques per als components metasomàtics, és difícil contrastar la seva hipòtesi amb la nostra.

Una textura que es pot relacionar amb els processos metasomàtics és la presència de vores espongiformes en alguns cristalls de clinopiroxè en unes poques lherzolites, que presenten composicions a la vegada refractàries però també enriquides en elements traça incompatibles (Galán et al., 2008). A la taula 4.9 es presenten les anàlisi del vidre de les dendrites d'aquestes vores en dues de les mostres (BB-146-04 i CA-44-05). Aquesta textura s'ha interpretat com a una fusió localitzada, causada per descompressió, i afavorida per la presència de fosos saturats en H-C-O. Assumint aquest origen, es podria determinar la naturalesa del fos - fluid metasomatitzant, utilitzant els diagrames proposats per Coltorti et al. (2000). A la figura 9.1, aquests vidres es projecten en el camp (I), que correspon a un metasomatisme carbonatític. Això coincidiria amb un dels tipus de metasomatisme identificats, però desafortunadament no disposem d'anàlisis de traces en el clinopiroxè d'aquestes mostres, i de les que si en disposem (CA.00.83 i SD.98.58, de Galán et al., 2008), el clinopiroxè principal no mostra indicis de metasomatisme, i l'enriquiment en LREE de la vora espongiforme no és determinant (Fig. 10a de Galán et al., 2008). No s'ha d'oblidar que les vores espongiformes només apareixen ocasionalment en algunes lherzolites, i aquestes són les que mostren menys evidències d'estar metasomatitzades.

No obstant, altres vidres que apareixen reomplint venes, apunten cap a altres composicions del fos metasomatitzant. Per exemple, a la mostra CA.00.83b estudiada per Galán et al. (2008), es pot observar que encara que el clinopiroxè mostra evidències d'un metasomatisme carbonatític, la composició, tant en components majors com en traces del vidre en microvenes, es correspondria amb un component metasomàtic tipus fos silicatat alcalí ric en Na (Fig. 12c de Galán et al., 2008), per la qual cosa no es descarta que aquests vidres, en lloc de ser el producte de la reacció entre la paragènesi primitiva del xenòlit i el component metasomàtic carbonatític (Neumann i Wulff-Pedersen, 1997; Coltorti et al., 2000), siguin més aviat el resultat de la reacció entre la paragènesi primitiva del xenòlit i la lava encaixant, tal com suggereixen Shaw i Klügel (2002). Aquí, a la taula 4.9 s'aporten anàlisis de vidre en quatre mostres més: tres casos són vidres en microvenes (CA-36-04, CA-45-05, CA-50-05), de les quals un cas són microvenes en harzburgita (CA-50-05) i els altres dos en lherzolites. De les dues lherzolites, a la CA-36-04 el vidre coexisteix amb nombrosos cristalls d'olivina, clinopiroxè i fins i tot carbonats (Fig. 3.6e). La composició d'aquests vidres a la figura 9.1 varia des de un metasomatisme carbonatític fins a un relacionat amb fosos silicatats rics en Na_2O . Tampoc disposem d'anàlisis d'elements traça en clinopiroxè d'aquestes mostres, però tenint en compte que són dues lherzolites, és probable que no estiguin gaire metasomatitzades. No s'ha d'oblidar tampoc, que la coexistència de vidre amb nombrosos cristalls d'olivina – clinopiroxè a la mostra CA-36-04 indicaria que la seva composició ja no seria primitiva, sinó modificada per processos de cristal·lització posteriors. Finalment, l'anàlisi de vidre en una corona incipient al voltant de clinopiroxè de la harzburgita BB-96-04, on el vidre coexisteix amb olivina – clinopiroxè, es projecta en el camp d'un metasomatisme lligat a un fos silicatat ric en K_2O . No disposem d'anàlisis d'elements traça en el clinopiroxè d'aquesta mostra, però és de les que presenta una relació $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lleugerament més elevada que la del MP, apuntant cap a un metasomatisme carbonatític. La controvèrsia entre les dues dades podria indicar que la majoria d'aquests vidres no són el producte de la reacció entre la paragènesi primitiva del xenòlit i el component metasomàtic responsable del metasomatisme general que s'observa en el clinopiroxè de les harzburgites, sinó d'una reacció entre el xenòlit i la lava hoste, el quimisme de la qual si correspon a un fos alcalí sòdic i sòdic – potàssic (López Ruiz i Rodríguez Badiola, 1985). És a dir, aquest vidre estaria en relació a textures

pirometamòrfiques relativament recents. Altres evidències ocasionals d'aquesta reacció entre xenòlit i lava hoste és l'existència d'algunes mostres amb evidències clares de desequilibri en la seva composició mineralògica, per exemple, la harzburgita SD.98.15 (Galán et al., 2008) i la lherzolita CA-47-05, amb textures evidents de pirometamorfisme.

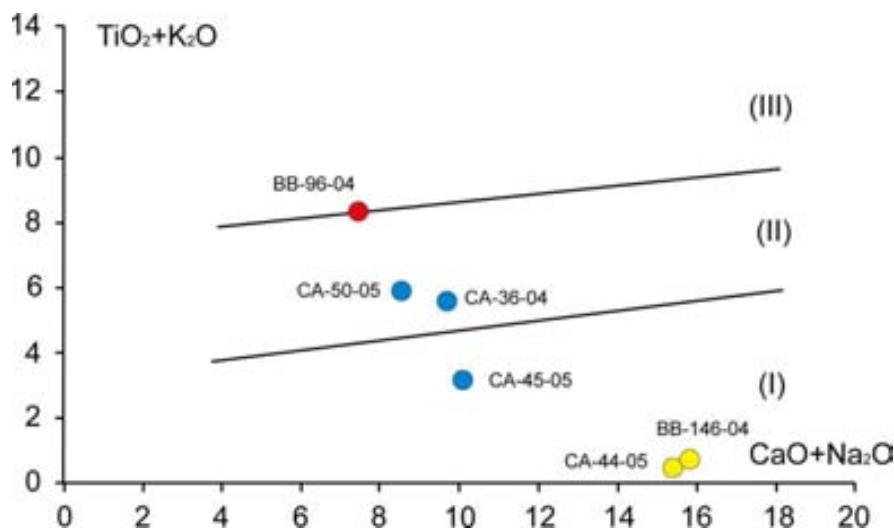


Figura 9.1. Diagrama de variació CaO+Na₂O vs TiO₂+K₂O. (I) metasomatisme carbonatític, (II) metasomatisme relacionat amb fosos silicatats rics en Na i (III) metasomatisme relacionat amb fosos silicatats rics en K₂O (Coltorti et al., 2000). En groc els vidres de vores dendrítiques, en blau els de les venes i en vermell al vidre de la BB-96-04 en la vora de clinopiroxens.

9.2.4. L'origen de les piroxenites.

Aquest tipus de xenòlit és escàs i l'interpretem com a cumulats originats a partir d'un basalt, seguint a Galán et al. (2008), basant-nos en: (i) el contingut en Fo de l'olivina i el valor de #Mg en piroxens, ambdós paràmetres inferiors als d'aquests minerals en les peridotites; (ii) un contingut en traces dels minerals també diferent; i (iii) un espectre REE del clinopiroxè convex cap a dalt (Fig. 10e de Galán et al., 2008). L'espectre REE del clinopiroxè és, a més, intermig entre el de les piroxenites en bandes i venes dels massissos ultramàfics dels Pirineus, que Bodinier et al (2004) identifiquen com a responsables del metasomatisme cretàic que afecta a les peridotites. La presència de flogopita accessòria, molt enriquida en Ti, en una de les mostres aquí estudiades (BB-83-04) estaria d'acord amb aquest origen a partir d'un fos bàsic d'afinitat alcalina. En consonància amb això, la modelització de l'espectre REE d'aquest fos, a partir del contingut en REE del clinopiroxè de les piroxenites, encaixa amb el tipus d'espectres que presenten alguns dels fosos alcalins cretàics dels Pirineus (Fig. 13 de Galán et al., 2008). En aquesta Tesi, aportem a més, la composició isotòpica en Sr del clinopiroxè de la mostra BB-83-04 (Taula 8.1, Fig. 8.1). Aquesta composició podria correspondre a la d'un fos alcalí cretàic dels menys radiogènics (Rossy et al., 1992), i és menys radiogènica que la de les laves alcalines encaixants. En qualsevol cas, la composició isotòpica de la piroxenita no té cap relació amb la de les harzburgites més metasomatitzades.

9.3. CONDICIONS T, P i fO_2

Els termòmetres que es mencionen a continuació ens han servit per a establir les condicions d'evolució subsòlides d'aquesta part del mantell fins a la seva fragmentació i emplaçament per les laves encaixants.

- Termòmetre ortopiroxè-clinopiroxè, amb tres calibracions: Brey i Köhler, 1990 (T_{BKN90}), Taylor, 1998 (T_{T98}) i Wells, 1977 (T_{W77}).
- Termòmetre de la solubilitat del Ca en ortopiroxè en equilibri amb clinopiroxè: Brey i Köhler, 1990 ($T_{Ca-in-opx}$).
- Termòmetre de partició del Na entre ortopiroxè i clinopiroxè: Brey i Köhler, 1990 (T_{Na}).
- Termòmetre de la solubilitat Al-Cr en ortopiroxè en equilibri amb espinel·la i olivina: Witt-Eickschen i Seck, 1991 ($T_{WS91(1)}$ i $T_{WS91(2)}$).
- Termòmetre de l'intercanvi Mg-Fe entre olivina i espinel·la: Ballhaus et al., 1991 (T_{B91}) i Fabriés, 1979 (T_{FA79}).

A partir dels resultats obtinguts (Taules 5.1 i 5.2) es pot observar: (a) les harzburgites registren temperatures més elevades que les lherzolites, encara que hi ha solapament entre les dades dels dos tipus (eg. dades T_{BKN90} per a les harzburgites: 1027 i 1139°C, mentre que el rang T_{BKN90} per a les lherzolites és 792 i 1080°C) (b) Les estimacions de T amb els diferents termòmetres són coherents i mostren una correlació bastant bona amb les dades de T_{BKN90} , exceptuant les estimacions amb $T_{WS91(1)}$, (Figs. 5.1 i 5.2); (c) l'incertesa o precisió de les estimacions, en forma de desviació estàndard ($\pm 1s$), en general és inferior a 80°C; (d) les lherzolites més deformades (BB-133-04, BB-139-04, CA-36-04, CA-47-05 i BB-26-04) donen temperatures més baixes que la resta de lherzolites; (e) exceptuant la mostra CA-47-05, no hi ha diferències significatives entre les temperatures dels neocristalls i les dels porfiroclastes a les mostres deformades; i (g), la temperatura de la piroxenita és de les més altes.

La coherència entre les dades de la majoria de termòmetres, ens indicaria que haurien enregistrat el mateix esdeveniment tectonotèrmic. Per altra banda, la temperatura inferior que registren les lherzolites més deformades, ens podria indicar que la deformació hauria tingut lloc en zones més superficials, sempre que les lherzolites segueixin una mateixa geoterma. Per últim, la deformació que afecta a la mostra CA-47-05 podria estar relacionat amb un episodi curt i proper en el temps, possiblement en relació amb l'emplaçament del xenòlit, la qual cosa explicaria el desequilibri que s'observa en aquest xenòlit, que a més presenta símptomes clars de pirometamorfisme.

Pel que fa a la pressió, s'ha utilitzat el baròmetre basat en l'intercanvi de Ca entre clinopiroxè i olivina de Köhler i Brey (1990) (P_{KB90}). Els resultats de P obtinguts es poden veure a la taula 5.3. S'ha de tenir en compte que aquest baròmetre té dos inconvenients

importants (O'Reilly et al., 1997), per un costat és fortament depenent de la T, i per l'altra, és fortament sensible als errors analítics del Ca en l'olivina per microsonda electrònica. Això podria explicar en part la poca precisió de les estimacions a la Taula 5.3, i fins i tot els valors absurds que donen alguns xenòlits. L'altra possibilitat és que l'olivina i el clinopiroxè no estiguessin en equilibri per a la reacció de transferència del Ca, ja que la velocitat de difusió del Ca és de 3 a 4 ordres de magnitud superior en l'olivina respecte el clinopiroxè (Köhler i Brey, 1990). Assumint aquesta última possibilitat, a la figura 5.4 només s'han projectat aquelles mostres que donen desviacions estàndard per a les estimacions inferiors a 2 Kbar i amb uns valors entre la P màxima i mínima d'estabilitat de les lherzolites amb espinel·la. A la figura 5.4 es pot veure que les harzburgites "equilibrades" registrarien valors de P inferiors a les lherzolites "equilibrades". Això seria coherent amb la posició dels clinopiroxè de les harzburgites al diagrama de Koloskov i Zharinov (1993) (Fig. 4.11). La piroxenita dóna un valor de P de 9.6 kbar, també dins del camp d'estabilitat de les peridotites amb espinel·la. Finalment, la coexistència de plagiòclasi i espinel·la en algunes lherzolites podria indicar que aquestes haurien registrat el pas per la transició de lherzolites amb espinel·la a lherzolites amb plagiòclasi (8 kbar).

Pel que fa a la fugacitat d'oxigen (fO_2), aquesta es va determinar a partir de la reacció $6Fe_2SiO_4 (ol) + O_2 = 3Fe_2Si_2O_6 (opx) + 2Fe_2O_4 (sp)$, utilitzant la calibració de Ballhaus et al. (1991) (taula 5.3 i Fig.5.5). Els valors per a lherzolites i harzburgites es solapen àmpliament. Totes les mostres, excepte la CA-47-05, tenen un valor de fO_2 entre -1 i +1. Aquests valors són similars als obtinguts en altres zones equivalents de la placa europea i de massissos ultramàfics (Ballhaus et al, 1991; Ballhaus, 1993; Kadik, 1997; Coltorti et al., 1999; Downes et al., 2004; Canil et al., 2006). A més, el fet que les harzburgites caiguin més a prop de les peridotites fortament metasomatitzades, és coherent amb la major afectació d'aquestes per processos metasomàtics.

10

CONCLUSIONS

10. CONCLUSIONS.

- Els resultats d'aquest estudi sobre els xenòlits mantèl·lics de la ZVC amplien considerablement les dades d'estudis previs (Tournon, 1968; Bianchini et al., 2007), i en alguns casos, entren en contradicció (Bianchini et al., 2007).
- Els xenòlits considerats indiquen que el MSCL d'aquesta zona, està format principalment per lherzolites i harzburgites amb espinel·la i anhidres, en proporcions similars. Amfíbol i flogopita només apareixen ocasionalment com a accessoris. A més, es van trobar piroxenites de tipus websterita i websterita olivínica en proporcions molt subordinades.
- Dins les peridotites s'ha trobat una disminució gradual en la moda del clinopiroxè, ortopiroxè i espinel·la, i un increment en la moda de l'olivina, en passar de lherzolites a harzburgites, és a dir, no es confirma el "gap" composicional entre els dos tipus de peridotites que suggereixen Bianchini et al. (2007). En aquest sentit, la composició del MSCL de la zona no presenta grans diferències litològiques respecte al d'altres zones equivalents de la província centre- occidental europea.
- La textura dominant, a lherzolites, harzburgites i piroxenites, és la de tipus protogranular, però, especialment entre les lherzolites, existeixen algunes textures porfiroclàstiques, transicionals entre protogranulars i porfiroclàstiques i més rarament equigranulars. Si bé és cert que algunes harzburgites presenten una mida de gra lleugerament més gros, la mida predominant a les mostres és del voltant dels 2 mm. Ocasionalment, també s'han observat ocasionalment textures pirometamòrfiques al contacte entre els xenòlits i la lava encaixant i en zones properes a microvenes basàltiques.
- La composició química, tant de minerals com de roca total, confirma la variació gradual de lherzolites a harzburgites, fins i tot amb un lleuger solapament en alguns components. Només el #Cr d'alguns minerals (ortopiroxè i clinopiroxè) mostra un increment fort de lherzolites a harzburgites.
- Tant en la composició química de minerals com de roca total, s'observa una correlació general negativa entre els paràmetres que reflecteixen el grau de fusió (#Mg i #Cr) i els components basàltics. Això seria coherent amb un procés d'empobriment per fusió parcial. La correlació positiva, per un costat, entre elements traça compatibles (Ni i Co) i el #Mg, i per altre costat, la correlació negativa entre els elements mitjanament incompatibles (V, Ga, Y i HREE) i el #Mg, seria també coherent amb aquest procés d'empobriment per fusió parcial, encara que un procés de refertilització també explicaria aquesta variació.
- Per contra, la dispersió que mostren altres elements traça, com els tipus LILE, LREE, Zr, Th, U i Nb, aquests tres últims en clinopiroxè, respecte el #Mg, confirmen l'existència de processos metasomàtics.
- Tant la química dels minerals com de roca total defineixen una evolució molt similar a la d'un mantell oceànic. Aquestes composicions són similars a les dels xenòlits circumcratònics, i només les harzburgites més refractàries presenten composicions a cavall entre els xenòlits cratònics i circumcratònics. A més, la mediana de la població de xenòlits considerats correspondria a un mantell estructurat entre el Proterozoic i el Fanerozoic.

- Assumint que l'empobriment observat en alguns components es deu a un procés de fusió parcial, s'ha intentat model·litzar aquesta fusió. Les estimacions ens indiquen que el model més adequat seria una fusió fraccionada polibàrica que hauria començat al voltant dels 30 kbar, i tindria lloc principalment dins el domini d'estabilitat de les lherzolites amb espinel·la. El testimoni de l'inici de la fusió en el domini d'estabilitat de les lherzolites amb granat es trobaria només en alguns espectres de REE en clinopiroxè de lherzolites. Aquesta fusió per descompressió explicaria també la relació $Al(M1)/Al(T)$ decreixent, juntament amb el Na, en passar del clinopiroxè de les lherzolites al de les harzburgites. La composició química global de les lherzolites es podria explicar amb graus de fusió inferiors al 20%, mentre la composició de les harzburgites més refractàries requeriria un grau de fusió fraccionada d'entre el 25 i el 30%. No es pot descartar que aquest procés de fusió parcial fraccionada hagi tingut lloc de manera discontinua.
- Posteriorment, algunes lherzolites, i de manera generalitzada les harzburgites, van ser afectades per processos metasomàtics. La presència esporàdica d'amfíbol i flogopita reflectiria l'existència de metasomatisme modal, mentre que altres canvis composicionals, principalment en el clinopiroxè, podrien explicar-se amb un metasomatisme críptic.
- A partir dels elements traça en el clinopiroxè, s'han identificat dos estils principals de metasomatisme a les harzburgites: un generat per reacció amb un fos silicatat alcalí de tipus basàltic, que s'hauria intruït probablement com a dics en les harzburgites, i un altre metasomatisme, relacionat amb la percolació d'un fos carbonatític. Ambdós agents metasomàtics podrien estar relacionats en l'espai i el temps, per un procés de reacció i fraccionació cromatogràfica, en el que la massa de fos percolant aniria disminuint en allunyar-se del dic, la qual cosa provocaria l'evolució del fos inicialment alcalí cap a derivats carbonatítics. El metasomatisme més lleuger que presenten algunes lherzolites es podria explicar perquè, o bé estarien més allunyades dels dics, on la relació fos percolant/roca hauria disminuït considerablement, o bé el metasomatisme hauria estat selectiu.
- Aquest magmatisme alcalí, causant del metasomatisme, podria ser d'edat Cretàtica, per correlació amb el que succeeix als massissos ultramàfics dels Pirineus.
- Els rars xenòlits de piroxenites s'haurien pogut formar com a cumulats a partir d'alguns d'aquests fosos màfics alcalins causants del metasomatisme.
- L'interacció amb les laves encaixants és molt ocasional i es reflecteix en la composició química heterogènia dels minerals en els molt escassos xenòlits amb deformació i textures pirometamòrfiques.
- Les composicions isotòpiques de Sr en el clinopiroxè indiquen que les lherzolites, més fèrtils, són les que presenten composicions isotòpiques menys radiogèniques (tipus DM), mentre que les harzburgites més refractàries tenen composicions més enriquides (EM1-EM2). D'altra banda, no s'ha trobat una relació directa entre l'enriquiment en elements traça incompatibles i la composició isotòpica del Sr, és a dir, entre el metasomatisme de possible edat cretàtica i la composició isotòpica. Això s'explicaria perquè el temps transcorregut no seria el suficient per a equilibrar la composició isotòpica, però sí la composició en elements traça. De ser certa aquesta hipòtesis, la composició més radiogènica de les harzburgites implicaria l'existència d'un metasomatisme més antic, possiblement lligat a una zona de subducció.
- Les estimacions termobaromètriques indiquen que durant l'evolució subsòlidus d'aquest mantell, les harzburgites i una piroxenita s'haurien equilibrat a una temperatura més alta

(T_{BKN90} per a harzburgites: 1139- 1027 °C; T_{BKN90} per a la piroxenita: 1078 °C) que les lherzolites (1080- 792 °C), tot i que hi ha solapament entre les temperatures dels dos tipus de peridotites. Les temperatures més baixes de les lherzolites corresponen a xenòlits més deformats. Les estimacions de la pressió, més difícils d'acotar per l'absència de baròmetres adients, també indiquen que algunes harzburgites s'haurien equilibrat a pressions més baixes que algunes lherzolites. No obstant, la presència de plagiòclasis en corones al voltant d'espinel·la i d'amfíbol en algunes lherzolites indicaria que aquestes haurien registrat pressions tant baixes com les corresponents a la transició entre les lherzolites amb espinela i les lherzolites amb plagiòclasis (ca. 8 kbar). Finalment, els valors termobaromètrics de $f\text{O}_2$ per a lherzolites (de -2,9 a 0,1) i harzburgites (de 0,3 a -0,6) també es solapen.

BIBLIOGRAFIA

Ancochea, E. and Nixon, P. H. (1987). Xenoliths in the Iberian Peninsula. In: *"Mantle Xenoliths"*. Ed.: P.H. Nixon, 119-124.

Araña, V., Aparicio, A., Martín, Escorza C. (1983). El volcanismo neógeno-cuaternario de Cataluña: caracteres estructurales, petrológicos y geodinámicos. *Acta Geológica Hispánica* 18, 1-17.

Ballhaus, C., Berry, R. F. and Green, D. H. (1991). High pressure experimental calibration of the olivine – orthopyroxene - spinel oxygen geobarometer; implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 107, 27-40

Ballhaus, C. (1993). Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 114, 331-348.

Barnolas, A., Teixell, A., Duran, H. i Escuer, J. (1994). Mapa Geologico de Espana. Banyoles. Escala 1:50 000 295, 67 pp.

Beccaluva, L., Bianchini, G., Bonadiman, C., Siena, F. and Vaccaro, C. (2004). Coexisting anorogenic and subduction-related metasomatism in mantle xenoliths from the Betic Cordillera (southern Spain). *Lithos* 75, 67-68.

Bergman, A. C. (1987). Historical review. In: P.H. Nixon (ed.) *"Mantle Xenoliths"*. John Wiley & Sons, 5-9.

Beyer, E. E., Griffin, W.L. and O'Reilly, S. Y. (2006). Transformation of Archean lithospheric mantle by refertilization; evidence from exposed peridotites in the Western Gneiss region, Norway. *Journal of Petrology* 47, 1611-1636

Bianchini, G., Beccaluva, L., Bonadiman, C., Nowell, G., Pearson, G., Siena, F. and Wilson, M. (2007). Evidence of diverse depletion and metasomatic events in harzburgite-lherzolite mantle xenoliths from the Iberian plate (Olot, NE Spain): Implications for lithosphere accretionary processes. *Lithos* 94, 25-45.

Bodinier, J.-L. and Godard, M. (2003). Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites. In *The mantle and core, Carlson, part of Treatise on geochemistry, 2. Elsevier, Oxford, United Kingdom*. 103-170.

Bodinier, J.-L., Menzies, M. A., Shimizu, N., Frey, F. A., and McPherson, E. (2004). Silicate, hydrous and carbonate metasomatism at Lherz, France; contemporaneous derivatives of silicate melt-harzburgite reaction. (in *Orogenic lherzolites and mantle processes*) *Journal of Petrology* 45, 299-320.

Boivin, P. A. (1982). Interactions entre magmas basaltiques et Mantau Supérieur. *Thesis, Univ. Clermont Ferrand*, 344 p.

Boullier, A. M. (1975). Structure des péridotites en enclaves dans les kimberlites d'Afrique du Sud. *Thèse 3^{ème} cycle, Nantes*.

Boullier, A. M. and Nicolas, A. (1975). Classification of textures and fabrics of peridotite xenoliths from South African Kimberlites. *Physics and Chemistry of the Earth* 9, 467-475.

Brey, G. P. and Köhler, T. (1990). Geothermobarometry in four-phase lherzolites; II, New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *Journal of Petrology* 31, 1353-1378.

Boyd, F. R. and Mertzman, S. A. (1987). Composition and structure of the Kaapvaal lithosphere, Southern Africa. In Magmatic processes; physicochemical principles; a volume in honor of Hatten S. Yoder, Jr., Mysen. *Special Publication - Geochemical Society* 1 13-24.

Boyd, F. R. (1989). Compositional distinction between oceanic and cratonic lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 96, 15-26.

Boyd, F.R. (1997). Origins of peridotite xenoliths: major element considerations: *In: Short Course on High P and T Research on the Lithosphere. U. Siena*, 9-106.

Brown, G. M., Pinsent, R. H. and Coisy, P. (1980). The petrology of spinel-peridotite xenoliths from the Massif Central, France (*in The Jackson volume*). *American Journal of Science* 280-A, 471-498.

Burnham, O. M., Rogers, N. W., Pearson, D. G., van Calsteren, P. W., and Hawkesworth, C. J. (1998). The petrogenesis of eastern Pyrenean peridotites; an integrated study of their whole-rock geochemistry and Re-Os isotope composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2293-2310.

Canil D., Johnston, S. T. and Mihalynuk, M. (2006). Mantle redox in Cordilleran ophiolites as a record of oxygen fugacity during partial melting and the lifetime of mantle lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 248, 106-117.

Carpenter, R. L., Edgar, A. D. and Thibault, Y. (2004). Origin of spongy textures in clinopyroxene and spinel from mantle xenoliths, Hessian Depression, Germany. *Mineralogy and Petrology* 74, 149-162.

Carswell, D. A. (1980). Mantle derived lherzolite nodules associated with kimberlite, carbonatite and basalt magmatism; a review (*in Nordic carbonatite symposium; Alno, 1979*). *Lithos* 13, 121-138.

Cebrià, J. M., López-Ruiz, J., Doblas, M., Oyarzun, R., Hertogen, J. and Benito, R. (2000). Geochemistry of the Quaternary alkali basalts of Garrotxa (NE Volcanic Province, Spain): a case of double enrichment of the mantle lithosphere. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 102, 217-235.

Chatterjee, N. D. and Terhart, L. (1985). Thermodynamic calculation of peridotite phase relations in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃, with some geological applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology* (1985), 89, 273-284

Coltorti, M., Bonadiman, C., Hinton, R. W., Siena, F. and Upton, B. G. J. (1999). Carbonatite metasomatism of the oceanic upper mantle; evidence from clinopyroxenes and glasses in ultramafic xenoliths of Grande Comore, Indian Ocean. *Journal of Petrology* 40, 133-165.

Coltorti, M., Beccaluva, L., Bonadiman, C., Salvini, L. and Siena, F. (2000). Glasses in mantle xenoliths as geochemical indicators of metasomatic agents. *Earth and Planetary Science Letters* 183, 303-320.

Coltorti, M., Beccaluva, L., Bonadiman, C., Faccini, B., Ntaflos, T. and Siena, F. (2004). Amphibole genesis via metasomatic reaction with clinopyroxene in mantle xenoliths from Victoria Land, Antarctica. *Lithos* 75, 115-139.

Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1992). An introduction to The Rock Forming Minerals. *Prentice Hall*, 696 pgs.

Donville, B. (1973a). Ages potassium-argon des roches volcaniques de la dépression de La Selva. *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences de Paris. Série D*, T. 277, p 1-4.

Donville, B. (1973b). Ages potassium-argon des vulcanites du Bas-Ampurdan. *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences de Paris. Série D*, T. 276, p 3.256-3.256.

Donville, B. (1973c). Ages potassium-argon des vulcanites du Haut-Ampurdan (N.E. de l'Espagne). Implications stratigraphiques. *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences de Paris*, 276, 2.497-2.500.

Downes, H. (2001). Formation and modification of the shallow sub-continental lithospheric mantle: a review of geochemical evidence from ultramafic xenolith suites and tectonically emplaced ultramafic massifs of western and central Europe. *Journal of Petrology* 42, 233-250.

Downes, H., Macdonald, R., Upton, B. G. J., Cox, K. G., Bodinier, J.-L., Mason, P. R. D., James, D., Hill, P. G. and Hearn, Jr B. C. (2004). Ultramafic xenoliths from the Bearpaw Mountains, Montana, USA: Evidence for multiple Metasomatic events in the lithospheric mantle beneath the Wyoming craton. *Journal of Petrology* 45, 1631-1662.

Droop, G. T. R. (1987). A general equation for estimating Fe (super 3+) concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine* 51, 431-435.

Elkins, L. J., Gaetani, G. A. and Sims, K. W. W. (2008). Partitioning of U and Th during garnet pyroxenite partial melting: Constraints on the source of alkaline ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters* 265, 270-286.

Fabries, J. (1979). Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes *Contributions to Mineralogy and Petrology* 69, 329-336.

Femeninas, O., Coussaert, N., Berger, J., Mercier, J.-C.C. and Demaiffe, D. (2004). Metasomatism and melting history of a Variscan lithospheric mantle domain: evidence from the Puy Beaunit xenoliths (French Massif Central). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 148, 13-28.

Fernández-Navarro, L. (1907). Formaciones volcánicas de la provincial de Gerona. En *Memorias de la Real Sociedad Española de Historia Natural*, T. IV, Mem 5.

Forbes, R. B. i Kuno, H. (1965). The regional petrology of peridotite inclusions and basaltic host rocks. In. C. H. Smith, and Theodor Sorgenfrei (eds.), *Internat. Union Geol. Sci. Upper Mantle Symposium, New Delhi. Copenhagen, Det Berlinsgke Bogtryk-kerri* 161-179.

Frey, F.A. and Green, D. H. (1974). The mineralogy, geochemistry and origin of lherzolite inclusions in Victorian basanites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 1023-1059.

Frey, F. A., Prinz, M. (1978). Ultramafic inclusions from San Carlos, Arizona: Petrological ang geochemical data bearing on their petrogenesis. *Earth and Planetary Science Letters* 38, 129-176.

Galán, G. (2004). Partial melting and metasomatism in the subcontinental lithospheric mantle of NE Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, A 723.

Galán G., Oliveras, V. and Paterson, B. (2008). Types of metasomatism in mantle xenoliths enclosed in Neogene-Quaternary alkaline mafic lavas from Catalonia (NE Spain). In: M. Coltorti and M. Gregoire, *Mantle metasomatism in Intra-plate and suprasubduction settings*, *Journal of the Geological Society of London, Special Issue*, 293, 121-153.

Galer, S. J. G. and O'Nions, R. K. (1989). Chemical and isotopic studies of ultramafic inclusions from the San Carlos volcanic field, Arizona; a bearing on their petrogenesis. *Journal of Petrology* 30, 1033-1064.

Gallart, J., Olivera, C. and Correig, A. (1984). Aproximación geofísica a la zona volcànica de Olot (Girona). Estudio local de sismicidad. *Revista de Geofísica* 40, 205-226.

Garrido, C. J., Bodinier, J.-L., and Alard, O. (2000). Incompatible trace element partitioning and residence in anhydrous spinel peridotites and websterites from the Ronda orogenic peridotite. *Earth and Planetary Science Letters* 181, 341-358.

Gasparik, T. (1987). Orthopyroxene thermobarometry in simple and complex systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 96, 357-370.

Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y. and Ryan, C. G. (1999). The composition and origin of sub-continental lithospheric mantle. In: Fei, Y. (ed) *Mantle Petrology : Field Observations and High-Pressure Experimentation. Special Publication*, Geochemical Society.

Haggerty, S. E. (1995). Upper mantle mineralogy. *Journal of Geodynamics* 20, 331-364.

Hardarson, B. S., Fitton, J. G., Ellam, R.M. and Pringle, M. S. (1997). Rift relocation - A geochemical and geochronological investigation of a palaeo-rift in northwest Iceland. *Earth and Planetary Science Letters* 153, 181-196.

Harte, B. (1977). Rock nomenclature with particular relation to deformation and recrystallization textures in olivine bearing xenoliths. *Journal of Geology* 85, 279-288.

Hiraga, T. and Kohlstedt, D. L. (2009). Systematic distribution of incompatible elements in mantle peridotite; importance of intra- and inter-granular melt-like components. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 158, 149-167.

Hirose, K. and Kushiro, I. (1993). Partial melting of dry peridotites at high pressures; determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond. *Earth and Planetary Science Letters* 114, 477-489.

Jaques, A. L. and Green, D. H. (1980). Anhydrous Melting of peridotite at 0-15 Kb Pressure and the genesis of Tholeiitic Basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73, 287-310.

Janse, A. J. A. (1994). Is Clifford's Rule still valid? Affirmative examples from around the world. In *Diamonds: characterization, genesis and exploration* (eds. H. O. A. Meyer and O. Leonardos) 215-235. CPRM Special Publication 1A/93, Dept. Nacional Da Prod. Mineral., Brazilia.

Johnson, K. T. M., Dick, H. J. B. and Shimizu, N. (1990). Melting in the oceanic upper mantle; an ion microprobe study of diopsides in abyssal peridotites. *Journal of Geophysical Research* 95, 2661-2678.

Kadik, A. (1997). Evolution of Earth's redox state during upwelling of carbon-bearing mantle. (in *Physical and chemical evolution of the Earth*). *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 100, 157-166.

Koloskov, A. V. and Zharinov, S. E. (1993). Multivariate statistical analysis of clinopyroxene compositions from mafic and ultramafic xenoliths in volcanic rocks. *Journal of Petrology* 34, 173-185.

Köhler, T. and Brey, G. P. (1990). Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2375-2388.

Kretz, R. (1983). Symbols for rock forming minerals. *American mineralogist* 68, 277-279.

Kushiro, K. (1962). Clinopyroxene solid solutions; part I, The $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ component. *Japanese Journal of Geology and Geography (Science Council of Japan)*. Tokyo. 33, 213-220.

Lacroix, A. (1893). Les enclaves des roches volcaniques. *Protat, Macon*, 770 p.

Lattard, D. (2001). Comment on "Mexican Peridotite Xenoliths and Tectonic Terranes: Correlations among Vent Location, Texture, Temperature, Pressure, and Oxygen Fugacity" by J. F. Luhr & J.J. Aranda-Gomez (1997). *Journal of Petrology* 42, 847-851.

Leake, B. E. (1978). Nomenclature of amphiboles. *American Mineralogist* 63, 1023-1052.

Le Maitre, R.W. (2002). Igneous Rocks. A Classification and Glossary of Terms. *Cambridge University Press*.

Lenoir, X., Garrido, C. J., Bodinier, J.-L. and Dautria, J.-M. (2000). Contrasting lithospheric mantle domains beneath the Massif Central (France) revealed by geochemistry of peridotite xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters* 181, 359-375.

Lenoir, X., Garrido, C. J., Bodinier, J.-L., Dautria, J.-M. and Gervilla, F. (2001). The recrystallisation front of the Ronda peridotite: evidence from melting and thermal erosion of lithospheric mantle beneath the Alboran basin. *Journal of Petrology* 42, 141-158.

Le Roux, V., Bodinier, J.-L., Tomáís, A., Alard, O., Dautria, J. M., Vauchez, A. and Riches, A. (2007). The Lherz spinel-lherzolite: refertilized rather than pristine mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 259, 599-612.

Liu, X. and O'Neill, H. St. C. (2004). The effects of Cr_2O_3 on the partial melting of spinel lherzolite in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ at 1.1 GPa. *Journal of Petrology* 45, 2261-2286.

Llobera Sánchez (1983). Petrologia de los enclaves del volcán Roca Negra (Olot, NE España). *Acta Geológica Hispánica* 18, 19-25.

Llovet, X. and Galan, G. (2003). Correction of secondary X-Ray fluorescence near grain boundaries in electron microprobe analysis: Application to thermobarometry of spinel lherzolites. *American Mineralogist* 88, 121-130.

López-Ruiz, J. i Rodríguez-Badiola, E. (1985). La region volcánica Mio-pleistocena del NE de España. *Estudios geológicos* 41, 105-126.

McDonough, W. F. and Sun, S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.

Mallarach, J. M. (1998). El vulcanisme prehistoric de Catalunya. *Diputació de Girona* 322 pag.

Martí J. i Mallarach J. M. (1987). Erupciones hidromagmáticas en el volcanismo cuaternario de Olot (Girona). *Estudios Geológicos* 43, 31-40.

Martí, J., Mitjavila, J., Roca, J. and Aparicio, A. (1992). Cenozoic magmatism of the Valencia trough (western Mediterranean): relationship between structural evolution and volcanism. *Tectonophysics* 203, 145-165.

Martí, J., Pujadas, A., Ferrés Lopez, D., Guàrdia, Ll. P. i Mallarach, J. M. (2001). El vulcanisme. Guia de camp de la Zona Volcànica de la Garrotxa. *Parc Natural de la Zona Volcànica de la Garrotxa (ed)*, 102 pag.

McDonough, W. F., and Sun, S.-S. (1995). The composition of the earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.

Menzies, M. A. and Bodinier, J.-L. (1993). Growth of the European lithospheric mantle—dependence of upper mantle peridotites facies and chemical heterogeneity on tectonics and age. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 79, 219-240.

Mercier, J.-C. and Nicolas, A. (1975). Textures and fabrics of Upper Mantle peridotites as illustrated by basalt xenoliths. *Journal of Petrology* 16, 454-487.

Morimoto, N. (1988). Nomenclature of pyroxenes. *American Mineralogist* 73, 1123-1133.

Mysen, B. O. and Kushiro, I. (1977). Compositional variations of coexisting phases with degree of melting of peridotite in the upper mantle. *American Mineralogist* 62, 843-865.

Navon, O. and Stolper, E. (1987). Geochemical consequences of melt percolation; the upper mantle as a chromatographic column. *Journal of Geology* 95, 285-307.

Neumann, E.-R. and Wulff-Pedersen, E. (1997). The origin of highly silicic glass in mantle xenoliths from the Canary Islands. *Journal of Petrology* 38, 1513-1539.

Neumann, E.-R., Martí, J., Mitjavila, J. i Wulff-Pedersen, E. (1999). Origin and implications of mafic xenoliths associated with Cenozoic extension-related volcanism in the València Trough, NE Spain. *Mineralogy and Petrology* 65, 113-139.

Nixon, P. H. (ed) (1987). Mantle Xenoliths. *John Wiley & Sons*.

Nixon, P.H. i Davies, G. R. (1987). Mantle xenolith perspectives. In: P. H. Nixon (ed). *Mantle Xenoliths* 741–756.

Niu, Y. and Batiza, R. (1991). An empirical method for calculating melt compositions produced beneath mid-ocean ridges; for axis and off-axis (seamounts) melting application. *Journal of Geophysical Research* 96(B13):21,753-21,777.

Niu, Y. (1997). Mantle melting and melt extraction processes beneath ocean ridges; evidence from abyssal peridotites. *Journal of Petrology* 38, 1047-1074.

Oliveras, V. (2005). Petrología i geoquímica dels enclavaments ultramàfics del volcà de La Banya del Boc (Girona). *Treball de recerca. Universitat Autònoma de Barcelona, Departament de Geologia, Unitat de Petrologia i Geoquímica*. 70p.

Oliveras, V. i Galán, G. (2006). Petrología y mineralogía de los xenolitos mantélicos del volcán la Banya del Boc (Girona). *Geogaceta* 40, 107-110.

Oliveras, V. i Galán, G. (2007). Condiciones P-T en xenolitos mantélicos de los volcanes la Banya del Boc y el Puig d'Adri (Girona). *Geogaceta* 43, 19-22.

O'Neill, H. St. C. (1981). The transition between spinel lherzolite and garnet lherzolite, and its use as a geobarometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 77, 187-194.

O'Neill, H. St. C. and Wall, V. J. (1987). The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle. *Journal of Petrology* 28, 1169-1191.

O'Reilly, S. Y., Griffin, W. L. and Ryan, C. G. (1997). Minor elements in olivine from spinel lherzolite xenoliths; implications for thermobarometry. *Mineralogical Magazine* 61, 257 - 269.

Pearson D. G., and Shirey, S. B. (2003). Mantle Samples Included in Volcanic Rocks: Xenoliths and Diamonds. In: *Treatise on Geochemistry, Volume 2*. Ed: Richard W. Carlson, 171-275.

Pike, J.E.N. and Schwarzmann, E.C. (1976). Classification of textures in ultramafic xenoliths. *Journal of Geology* 85, 49-61.

Rivalenti, G., Vannucci, R., Rampone, E., Mazzucchelli, M., Piccardo, G. B., Piccirillo, E. M., Bottazzi, P. and Ottolini, L. (1996). Peridotite clinopyroxene chemistry reflects mantle processes rather than continental versus oceanic settings. *Earth and Planetary Science Letters* 139, 423-437.

Roach, I.C. (2004). Mineralogy, Textures and P-T relationships of a suite of xenoliths from the Monaro volcanic province, New South Wales, Australia. *Journal of Petrology* 45, 739-758.

Rollinson, H. R. (1993). Using geochemical data; evaluation, presentation, interpretation. *Longman Scientific & Technical, Harlow, United Kingdom*. 352 pp.

Ross, C.S., Foster, M. D. and Myers, A. T. (1954). Origin of dunites and of olivine-rich inclusions in basaltic rocks. *American Mineralogist* 39, 693-737.

Rosy, M., Azambre, B. and Albarede, F. (1992). REE and Sr-Nd isotope geochemistry of the alkaline magmatism from the Cretaceous North Pyrenean rift zone (France-Spain). *Chemical Geology* 97, 33-46.

Roubault, M. (1963). Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. *Lamarre-Poinat. Paris*. 365 pag.

Saal, A. E., Takazawa, E., Frey, F. A., Shimizu, N. and Hart, S. R. (2001). Re-Os isotopes in the Horoman peridotite; evidence for refertilization? (in Orogenic lherzolites and mantle processes, Anonymous). *Journal of Petrology* 42, 25-37.

Sagredo, J. (1972). Enclaves peridotíticas encontrados en los afloramientos basálticos al NW de Cartagena (provincia de Murcia). *Estudios geológicos* 28, 119-135.

San Miguel de la Cámara M. (1932). Notas petrográficas. *Treballs del Museu de Ciències Naturals. Barcelona*. Tomo VI nº6 pg 7.

Sachtleben, T. and Seck, H. A. (1981). Chemical control of Al-solubility in orthopyroxene and its implications on pyroxene geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 78, 157-165.

Schmidt, G., Witt-Eickschen, G., Palme, H., Seck, H., Spettel, B., and Kratz, K.-L. (2003). Highly siderophile elements (PGE, Re and Au) in mantle xenoliths from the West Eifel volcanic field (Germany). *Chemical Geology* 196, 77-105.

Seyler, M. and Bonnati, E. (1994). Na, Al(IV) and Al(VI) in clinopyroxenes of subcontinental and suboceanic ridge peridotites: A clue to different melting processes in the mantle?. *Earth and Planetary Science Letters* 122, 281-289.

Shalder, J. (1913). Zur Kenntnis der Einschlüsse in den sudsteirischen Basalt tuffen und ihrer Mineralien. *Mineral. Petrogr, Mitt.* 32, 485-511.

Shaw, D. M. (1970). Trace element fractionation during anatexis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 237-243.

Shaw, C. S. J. and Kluegel, A. (2002). The pressure and temperature conditions and timing of glass formation in mantle-derived xenoliths from Baarley, West Eifel, Germany; the case for amphibole breakdown, lava infiltration and mineral-melt reaction (*in Alkaline igneous rocks; A. D. Edgar memorial volume*). *Mineralogy and Petrology* 74, 163-187.

Sturm, R. (2002). PX-NOM; an interactive spreadsheet program for the computation of pyroxene analyses derived from the electron microprobe. *Computers & Geosciences* 28, 473-483.

Taylor (1998). An experimental test of some geothermometer and geobarometer formulations with application to the thermobarometry of fertile lherzolite and garnet websterite. *N. Jb. Miner. Abh* 172, 281-408.

Toramaru, A. and Fujii, N. (1986). Connectivity of melt phase in a partially molten peridotite (*in Special section; Partial melting phenomena in the Earth and planetary evolution*). *Journal of Geophysical Research* 91, 9239-9252.

Tournon, J. (1968). Le volcanisme de la province de Gérone (Espagne). Études des basaltes quaternaires et de leurs enclaves. *Thèse 3^oCycle. Laboratoire de Pétrographie de la Faculté de Sciences de Paris*.

Tracy, R. J. (1980). Petrology and genetic significance of an ultramafic xenolith suite from Tahiti. *Earth and Planetary Science Letters* 48, 80-96.

Vaselli O., Downes H., Thirlwall M., Dobosi G., Coradossi N., Seghedi I., Szakacs A. and Vannucci R. (1995). Ultramafic xenoliths in Plio-Pleistocene alkali basalts from the Eastern Transylvanian Basin: Depleted mantle enriched by vein metasomatism. *Journal of Petrology* 36, 23-53.

Vegas, R. (1994). A tectonic model for the volcanic province of Olot (NE Spain). *Geogaceta* 15, 121-123.

R. Vegas et al. (1980). Widespread neogene rifting superimposed on alpine regions of the Iberian Peninsula. In: Evolution and tectonics of the Western Mediterranean and surrounding areas. *Proceedings of the symposium on Evolution and Tectonics of the Western Mediterranean and surrounding areas. Instituto Geografico Nacional, Special publication*, 109-128.

Walter, M. J. (1998). Melting of garnet peridotite and the origin of komatiite and depleted lithosphere. *Journal of Petrology* 39, 29-60.

Walter, M. J. (1999). Melting residues of fertile peridotite and the origin of cratonic lithosphere. In: Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd (eds: Fei, Y., Bertka, C. M. and Mysen, O.). *The Geochemical Society, Special Publication n°6*, 225-239.

Wells, P. R. A. (1977). Pyroxene Thermometry in Simple and Complex Systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 62, 129-139.

Wilshire, H. G. and Shervais, J. W. (1975). Al-Augite and Cr-diopside suite ultramafic xenoliths in basaltic rocks from the western United States. *Physics and Chemistry of the Earth* 9, 257-272.

Wilson, M. And Downes, H. (1991). Tertiary—Quaternary Extension-Related Alkaline Magmatism in Western and Central Europe. *Journal of Petrology* 32, 811-849.

Witt-Eickschen, G. and Seck, H. A. (1991). Solubility of Ca and Al in orthopyroxene from spinel peridotite: an improved version of an empirical geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 106, 431-439.

Witt-Eickschen, G. (1993). Upper mantle xenoliths from alkali basalts of the Vogelsberg, Germany: implications for mantle upwelling and metasomatism. *European Journal of Mineralogy* 5, 361-376.

Wood, B. J., Bryndzia, L. T. and Johnson, K. E. (1990). Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. *Science* 248, 337-345.

Wood, B. J. and Banno, S. (1973) Garnet-Orthopyroxene and Orthopyroxene-Clinopyroxene Relationships in Simple and Complex Systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 42, 109-124.

Wood. B. J. and Blundy, J. D. (1997) A predictive model for rare earth element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 129, 166-181.

Zangana N. A., Downes H., Thirlwall M. F. and Hegner E. (1997). Relationship between deformation, equilibration temperatures, REE and radiogenic isotopes in mantle xenoliths (Ray Pic, Massif Central, France): an example of plume-lithosphere interaction?. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 127, 187-203.

Zangana N. A., Downes H., Thirlwall M. F., Marriner G. F. and Bea F. (1999). Geochemical variation in peridotite xenoliths and their constituent clinopyroxenes from Ray Pic (French Massif Central): implications for the composition of the shallow lithospheric mantle. *Chemical Geology* 153, 11-35.



Cim del Volcà de la Banya del Boc.

Terrassa, Octubre 2009.