



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE

Direttore Prof.ssa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

IN

GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**STUDIO DI INCLUSIONI POLICRISTALLINE
IN GRANATI DI GRANULITI
DELL'ATHABASCA GRANULITE TERRANE
(CANADA)**

Relatore: Dott. Omar Bartoli

Correlatori: Prof. Bernardo Cesare, Prof. Csaba Szabó

Laureando: Tommaso Tacchetto

ANNO ACCADEMICO 2016 / 2017

Indice

Abstract	iii
Riassunto	v
1. Introduzione.....	1
2. Inquadramento geologico	3
2.1 Athabasca Granulite Terrane	3
2.2 Percorso P-T-t degli gneiss felsici.....	10
3. Metodologie analitiche	13
3.1 Introduzione	13
3.2 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM).....	14
3.3 Microsonda Elettronica (EMPA)	20
3.4 Spettroscopia Raman.....	21
3.5 FIB-SEM (<i>Focused Ion Beam</i>)	24
4. Petrografia	27
4.1 Caratterizzazione petrografica	27
4.2 Evidenze microstrutturali di anatessi	39
4.3 Interpretazione delle microstrutture	41
5. Inclusioni fluide <i>sensu lato</i>	45
5.1 Cenni teorici	45
5.2 Inclusioni di fuso silicatico	50
6. Risultati	53
6.1 Caratterizzazione chimica del granato	53
6.2 Caratterizzazione delle inclusioni	59
7. Discussione.....	115
7.1 Intrappolamento delle inclusioni in granato durante la fase progradata	115
7.2 Possibili ipotesi sulla composizione del fluido genitore.....	117
8. Possibili sviluppi futuri	121
8.1 Esperimenti di rifusione	121
8.2 Possibile presenza di una fase silicatica idrata.....	121
9. Conclusioni.....	125
10. Bibliografia.....	127
11. Appendice.....	139

Abstract

Fluid inclusions in minerals represent an important tool to investigate the processes involved in the petrogenesis of rocks, including the fluid-rock-melt interactions during anatexis. In this work a detailed microstructural and microchemical study has been performed on polycrystalline inclusions trapped in peritectic garnets of felsic granulite gneisses from the Upper Deck domain, Athabasca Granulite Terrane (Canada). Inclusions have been characterized by SEM-EDS and FIB-SEM techniques, and by Raman spectroscopy. These inclusions are very small ($\leq 10 \mu\text{m}$), they are primary and do not show evidences of decrepitation. FIB-SEM analyses permitted to recognise the main crystalline phases and their distribution. Their polycrystalline assemblage is always made of ferroan magnesite, quartz and graphite, in association with minor amounts of corundum and Zn-spinel. Calcite and dolomite may be present, and pyrophyllite was found only in one inclusion. Quartz and corundum coexistence has been interpreted as the product of metastability. Raman spectroscopy revealed the presence of CO_2 , with traces of CH_4 and N_2 . A good negative correlation between the CO_2 density and the total amount of coexisting solid phases has been observed. The main minerals occur in a relatively constant amount in the investigated inclusions, suggesting the entrapment of a compositionally homogeneous fluid characterized by a high-carbon content. These tiny carbon-rich inclusions coexist in the same cluster with nanogranite inclusions. Because nanogranites are interpreted to be droplet of anatectic melt formed and trapped during incongruent melting of crustal rocks, the investigated polycrystalline inclusions prove the presence of a carbon-rich fluid during melting of these rocks, possibly in a situation of melt/melt or melt/fluid immiscibility. Additional melting experiments are needed to better constrain the nature of former fluid.

Riassunto

Le inclusioni fluide nei minerali rappresentano un importante strumento per investigare i processi coinvolti nella petrogenesi delle rocce, incluse le interazioni fluido-roccia-fuso durante la fusione della crosta continentale. In questo lavoro di tesi è stato svolto uno studio microstrutturale e microchimico di dettaglio su inclusioni policristalline intrappolate nei granati degli gneiss felsici dell'*Upper Deck domain*, Athabasca Granulite Terrane (Canada). Le inclusioni sono state caratterizzate tramite tecniche SEM-EDS, FIB-SEM e spettroscopia Raman. Queste inclusioni sono molto piccole ($\leq 10 \mu\text{m}$), di origine primaria e non mostrano evidenze di decrepitazione. Le analisi FIB-SEM hanno permesso di riconoscere le principali fasi cristalline e di ricostruire la loro distribuzione all'interno delle inclusioni. La struttura policristallina è principalmente costituita da magnesite ferrifera, quarzo e grafite, in associazione con minore quantità di corindone e Zn-spinello. La calcite e la dolomite sono talvolta presenti, mentre la pirofillite è stata osservata in una sola inclusione. La coesistenza di quarzo e corindone è stata interpretata come prodotto di metastabilità. La spettroscopia Raman ha mostrato la presenza di CO_2 , con tracce di CH_4 e N_2 . È stata osservata una buona correlazione negativa tra la densità della CO_2 e la quantità totale delle fasi solide coesistenti. I minerali principali si presentano in quantità relativamente costante all'interno delle inclusioni investigate, suggerendo l'intrappolamento di un fluido composizionalmente omogeneo caratterizzato da un alto contenuto in carbonio. Queste minuscole inclusioni ricche in carbonio coesistono con inclusioni di nanogranito. Poiché i nanograniti rappresentano goccioline di fuso anatettico formato ed intrappolato durante la fusione incongruente delle rocce cristalline, le inclusioni policristalline studiate dimostrano la presenza di un fluido ricco in carbonio durante la fusione di queste rocce, in una possibile situazione di immiscibilità fuso/fuso o fuso/fluido. Ulteriori esperimenti di rifusione sono necessari per meglio definire la natura del fluido originario.

1. Introduzione

Il metamorfismo di alta temperatura, la fusione crostale (anatessi) e l'estrazione di fusi anatettici sono processi che giocano un ruolo fondamentale nella differenziazione geochemica della crosta terrestre (Sawyer et al., 2011), e nei quali avvengono importanti interazioni fluido-fuso-roccia. Negli ultimi anni è stato messo a punto un nuovo ed innovativo approccio per lo studio dell'anatessi crostale basato sulla caratterizzazione microstrutturale e microchimica di piccole inclusioni cristallizzate di fuso silicatico "nanograniti" o "nanogranitoidi" presenti nei minerali peritettici di migmatiti e granuliti (Cesare et al., 2015; Bartoli et al., 2016). Recentemente è anche stata documentata l'esistenza di inclusioni cristallizzate di fuso carbonatitico (nanocarbonatiti) in rocce cristalline, con importanti ricadute per il ciclo geologico del carbonio (Ferrero et al., 2016b).

In questa tesi si sono studiate le inclusioni policristalline presenti nei granati delle granuliti dell'Athabasca Granulite Terrane (Canada). Queste granuliti rappresentano il residuo del processo di anatessi avvenuto in età neoarcheana (2.5-2.6 Ga) a condizioni di $T=800-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P=0.8-1.8\text{ GPa}$ (Dumond et al., 2015). La presenza di numerosissime inclusioni primarie, ben preservate e spesso prive di fratture rende queste rocce particolarmente interessanti per uno studio delle inclusioni policristalline.

Questo lavoro è stato svolto in collaborazione con il laboratorio di ricerca *Lithosphere Fluid Research Group (LRG)* del Dipartimento di Petrologia e Geochemica dell'Università di Budapest (Ungheria), presso cui ho trascorso un periodo di 5 settimane sotto la supervisione del Prof. C. Szabó. In questa sede sono state eseguite le attività di selezione, analisi e caratterizzazione delle inclusioni attraverso l'utilizzo di metodi analitici all'avanguardia tecnologica.

La prima fase dello studio è stata dedicata all'osservazione al microscopio ottico delle sezioni sottili ottenute dal campione di roccia oggetto di studio, al fine di riconoscerne le associazioni mineralogiche e le microstrutture presenti. L'attenzione si è poi focalizzata nella ricerca e nell'accurata selezione delle inclusioni policristalline primarie presenti nei granati della roccia. Le principali fasi

solide delle inclusioni sono state dapprima osservate in microscopia elettronica (SEM), e in seguito determinate tramite analisi puntali in spettroscopia Raman. Infine, l'acquisizione di mappe Raman e l'utilizzo della tecnologia FIB-SEM, hanno consentito di analizzare nel dettaglio l'associazione mineralogica principale con ricostruzioni 3D delle inclusioni, di analizzare le principali componenti fluide presenti e di valutare i rapporti volumetrici tra le fasi solide all'interno delle inclusioni policristalline. Sulla base di questi dati sono state poi proposte e discusse alcune ipotesi sull'origine del fluido intrappolato in queste inclusioni.

2. Inquadramento geologico

2.1 Athabasca Granulite Terrane

Il campione di roccia oggetto di questo lavoro di tesi proviene da un affioramento situato nei pressi del *Kennard Lake*, nel Canada occidentale (Dumond et al., 2015) a nord-est del Lago Athabasca, nello stato del Saskatchewan (**Figura 2.1a,b,c**). In questa zona affiora il basamento cristallino denominato *Athabasca Granulite Terrane*. Esso rappresenta ca. 20,000 km² di crosta continentale profonda riesumata, composta da granuliti mafiche e felsiche, ortogneiss, paragneiss e minori eclogiti di età Archeana e Paleo-proterozoica, bordati al margine orientale dalla *Legs Lake shear zone*, datata 1.85 Ga (Mahan & Williams, 2005; Mahan et al., 2003, 2006a, 2006b) .

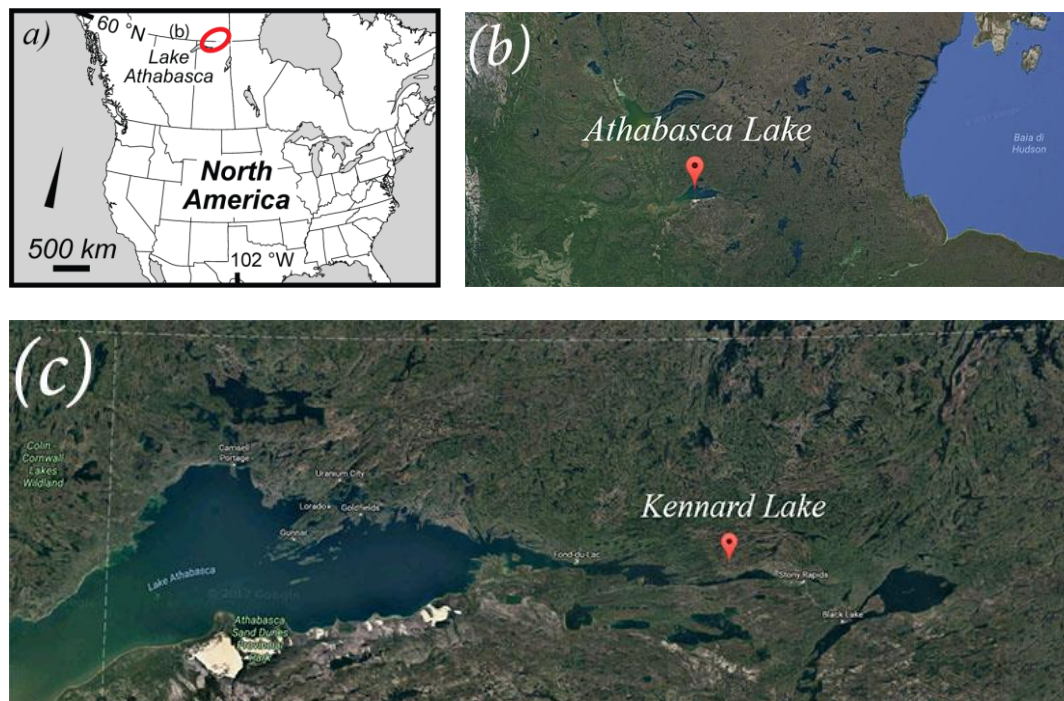


Figura 2.1 Mappa geografica schematica dell'America settentrionale. In particolare è cerchiata, in rosso, l'ubicazione dell'*Athabasca Granulite Terrane*, posta vicino alla terminazione orientale del Lago Athabasca. In (b) è indicata la collocazione geografica dell'*Athabasca Lake*; in (c) è indicata la posizione del *Kennard Lake*. Immagine (a) modificata da Dumond et al. (2015), (b, c) immagini modificate da Google Maps.

La piattaforma occidentale canadese si compone di due principali sezioni crostali, le province *Rae* (gneiss cratonici di crosta intermedia), e *Hearne* (rocce archeane di crosta intermedia e superficiale), entrambe racchiuse da catene orogenetiche Paleo-proterozoiche e separate tra loro da una linea tettonica chiamata *Snowbird tectonic zone* (**Figura 2.3**). Questa zona di taglio, che coincide con ca. 3000 km di anomalia gravimetrica, si estende a partire dalla Cordigliera Canadese nord occidentale fino alla baia di Hudson (Goodacre et al., 1987; Hoffman, 1988) e rappresenta, particolarmente nella sua zona centrale, un sistema tettonico duttile in facies granulitica e complessi metamorfici di alta pressione il cui metamorfismo è datato a 2.6 Ga (Hanmer et al., 1995). La zona maggiormente studiata di questa fascia tettonica è rappresentata dalla *East Athabasca mylonite triangle* (**Figura 2.2b**).

2.1.1 *East Athabasca Mylonite Triangle (EAmt)*

In corrispondenza della terminazione orientale del Lago Athabasca e circondato dalle province archeane sopracitate, si sviluppa una fascia tettonica denominata *East Athabasca mylonite triangle (EAmt)* (**Figura 2.2b**), parte della porzione meridionale della *Snowbird tectonic zone*. Esso rappresenta un dominio milonitico eterogeneo di crosta medio-profonda archeana interpretato come zona di taglio intra continentale Archeana (Hanmer, 1994) costituito principalmente da scisti pelitici, paragneiss, anfiboliti e rocce granitoidi, metamorfosate a differenti condizioni di pressione e temperatura.

Sebbene l'*EAmt* sia una regione di considerevole complessità ed eterogeneità litologica generata da intense deformazioni polifasiche, essa risulta tuttavia suddivisibile al proprio interno in tre sub-domini lito-tettonici principali: *Chipman*, *Northwestern*, *Upper Deck* (Hanmer et al., 1994; Mahan et al., 2011; Williams & Hanmer, 2006; Williams et al., 2009) (**Figura 2.2b**). Essi sono stati definiti sulla base della tipologia principale di roccia, dell'orientazione del *fabric* strutturale e della storia loro metamorfica (**Figura 2.2a,b; Figura 2.3; Figura 2.4**).

Il dominio *Northwestern* (**Figura 2.2b**) è composto da una associazione litologica eterogenea di miloniti in facies granulitica (800-900 °C, 1.0 GPa; Snoeyenbos et al., 1995) derivanti da vari protoliti sedimentari e plutonici. La foliazione è subverticale, nord-vergente e si osserva una lineazione sud-ovest immergente associata ad un intenso movimento destrorso datato 2.62 – 2.60 Ga. In età proterozoica seguono delle riattivazioni associate all'orogenesi *Trans-Hudson* (Snoeyenbos et al., 1995). Il bordo settentrionale del dominio è rappresentato dalla *Grease River shear zone* caratterizzata da un movimento trascorrente destro con rigetto stimato di ca. 110 km, datato ca. 1800 Ma.

Il dominio sud-orientale dell'*EAmT* è dominato dal batolite tonalitico di *Chipman* (**Figura 2.2b**), datato ca. 3.2 Ga (Snoeyenbos et al., 1995; Baldwin et al., 2003), bordato a sud-est dalla *Legs Lake shear zone* (Regan et al., 2014). Questa struttura accomoda un sollevamento verso sud-est di ca. 15 km dell'*Athabasca granulite terrane* sopra le litologie del dominio crostale *Heane* (Regan et al., 2014), antecedente allo scorrimento laterale generato lungo la *Grease River shear zone* sopra descritta (Mahan & Williams, 2005). La genesi delle ingenti quantità di fuso tonalitico, è interpretata come conseguenza della fusione in condizioni anidre di orneblenditi intruse nella parte più profonda della crosta. Il Batolite *Chipman* risulta intruso a sua volta da un insieme di dicchi mafici sintettonici, di dimensioni comprese tra 1 e 100 m, datati ca. 1.9 Ga. A loro volta, i filoni hanno subito processi di metamorfismo e fusione parziale in condizioni di facies granulica (Williams et al., 1995).

Separati tra loro dalla *Cora Lake shear zone* (**Figura 2.3**), una fascia di ca. 4-6 km di miloniti e ultra-miloniti, sviluppate all'interno di una sequenza crostale di alta pressione (Regan et al., 2014), entrambi i domini *Northwestern* e *Chipman* (anche nominato *Southeastern*) vengono generalmente indicati con il nome di *Lower Deck*, a considerazione delle loro relazioni con le miloniti strutturalmente sovrapposte dell'*Upper Deck domain* (Hanmer et al., 1995; Hanmer, 1994; Hanmer et al., 1994). In entrambi i domini costituenti il *Lower Deck* vengono registrate condizioni di pressione di ca. 1.0 GPa (Williams et al., 1995, 2000). Le datazioni effettuate su zirconi provenienti dai graniti sintettonici della CLsz rivelano un'età

compresa tra 2.62 e 2.59 Ga, che rappresenta il limite minimo di età per questo metamorfismo di alta pressione (Snoeyenbos et al., 1995).

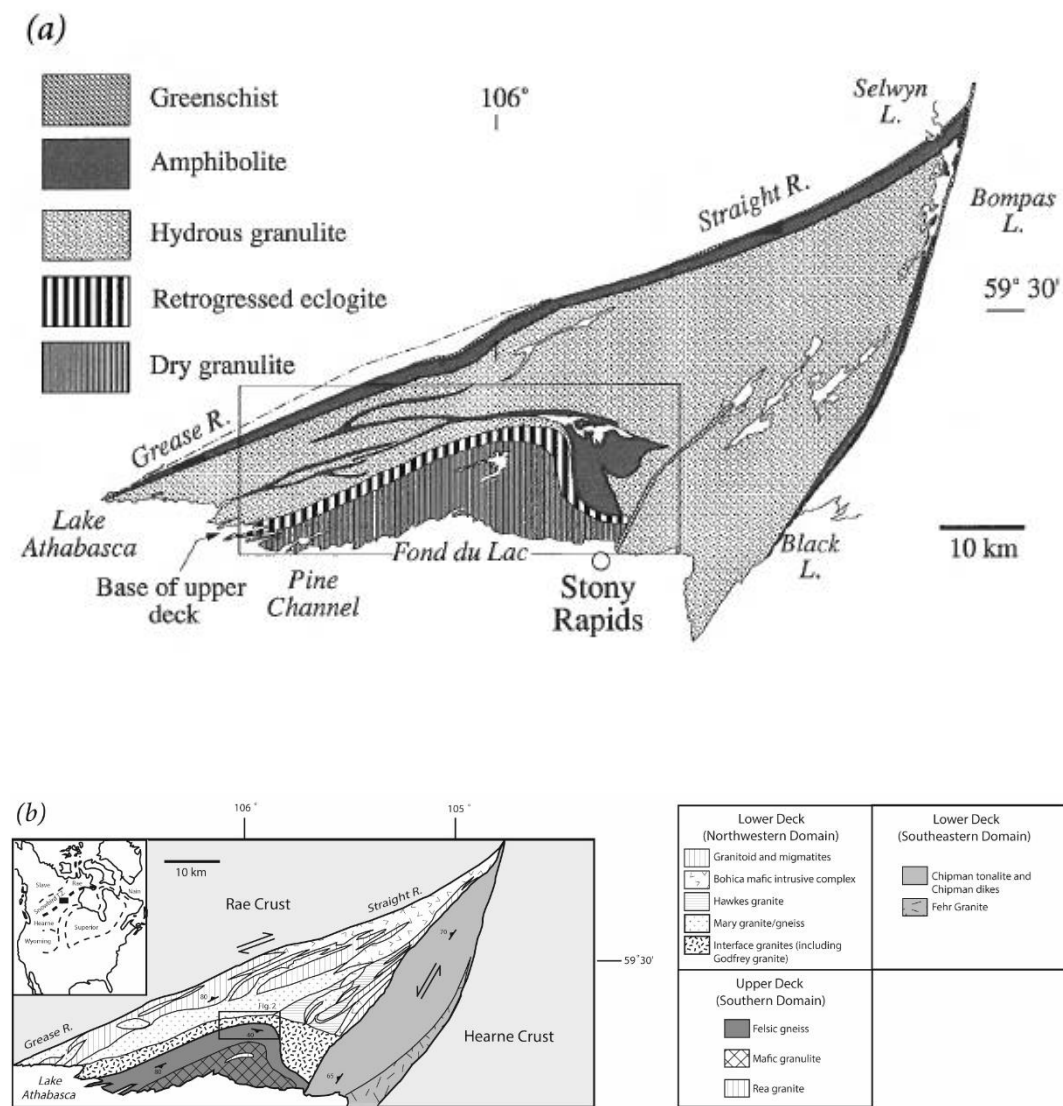


Figura 2.2 (a) Distribuzione delle facies metamorfiche dell'East Athabasca mylonite triangle, immagine modificata da Hanmer, (1997). (b) Mappa geologica dell'East Athabasca mylonite triangle: a sinistra: rappresentazione degli elementi geologici e strutturali dell'EAm; a destra: legenda dei tre principali subdomini strutturali; immagine tratta da Baldwin et al. (2003).

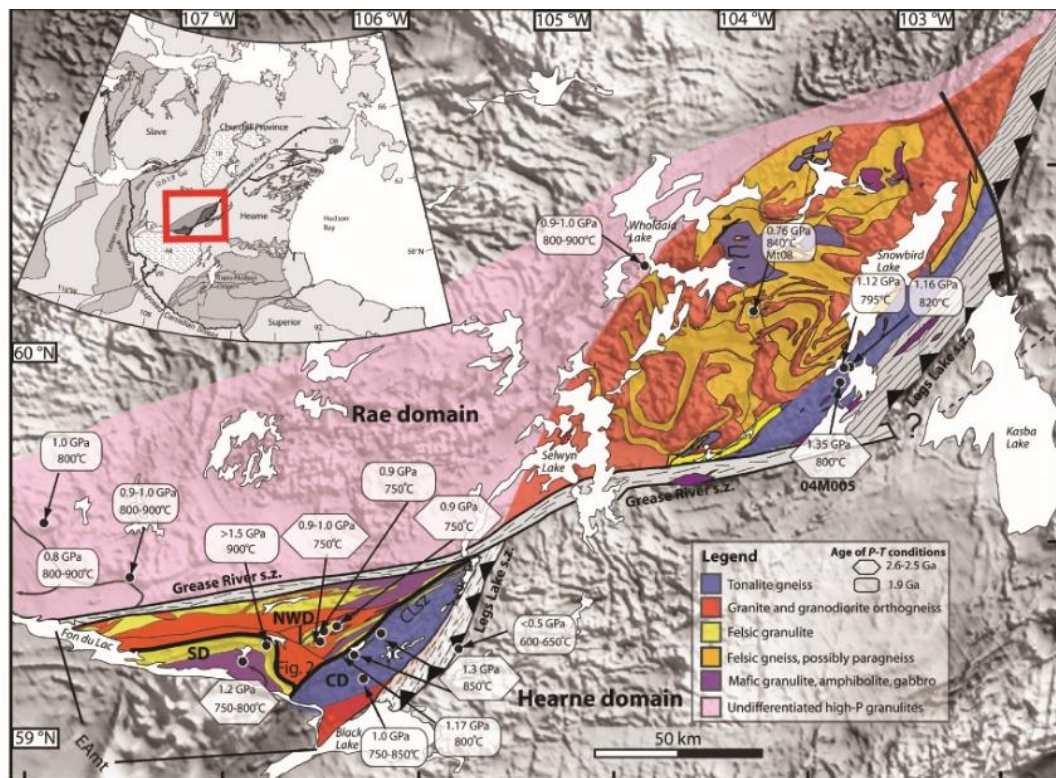


Figura 2.3 Mappa geologica dell'Athabasca Granulite Terrane con particolare riferimento alle condizioni di temperatura e pressione. In colore rosa l'estensione approssimativa del Rae domain. In maiuscolo: Chipman domain (CD), Southern domain (SD) corrispondente all'Upper Deck domain e Northwestern domain (NWD) e Cora Lake shear zone (CLsz); immagine e didascalia modificate da Regan, et al. (2014).

2.1.2 Upper Deck domain

L'Upper deck rappresenta il dominio meridionale dell'EAMt e costituisce una porzione crostale di forma arcuata di ca. 400 km² e 10 km in spessore (Snoeyenbos et al., 1995), che rappresenta una delle zone più estese in cui sono esposte porzioni di crosta continentale profonda. Esso è costituito in predominanza da granuliti felsiche ricche in granato, da "garnetiti" (rocce residuali ricche in granato) e da paragneiss, intercalate con granuliti mafiche (originari sill) e minori eclogiti (Snoeyenbos et al., 1995; Hanmer, 1994; Hanmer, 1997; Baldwin et al., 2003). Al suo interno vengono distinte tre differenti unità litologiche dominanti: gneiss felsici granulitici, granuliti mafiche con minori porzioni di gneiss eclogitici e paragneiss biotitici, interpretati come protoliti degli gneiss felsici granulitici (Dumond et al.,

2015). Le granuliti mafiche si trovano nei livelli strutturali più alti nella porzione meridionale dell'*Upper Deck*, mentre le granuliti felsiche dominano i livelli strutturali inferiori nella porzione settentrionale (**Figura 2.4**) (Baldwin et al., 2003). Le unità felsiche poste inferiormente e le unità mafiche settentrionali sono tra loro connesse, permettendo di associare all'intero dominio crostale delle condizioni di temperatura e pressione comuni. Il campione studiato durante questo lavoro di tesi appartiene alla tipologia delle granuliti felsiche.

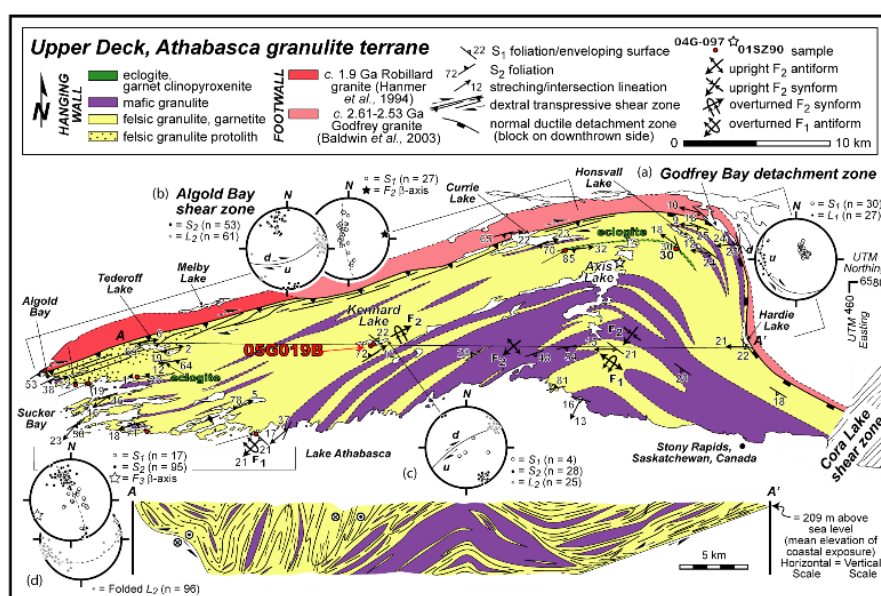


Figura 2.4 Mappa e profilo geologico dell'*Upper Deck* domain. In rosso è indicata l'ubicazione dell'affioramento dal quale è stato prelevato il campione. Immagine modificata da Dumond et al. (2015).

2.1.3 Gli gneiss felsici granulitici

La zona settentrionale dell'*Upper Deck* è dominata da gneiss quarzo-feldspatici massivi a granato e cianite (**Figura 2.5**), con minori quantità di gneiss mafici (**Figura 2.3**). Gli gneiss felsici granulitici dell'*Upper Deck* sono generalmente caratterizzati da una foliazione milonitica pervasiva, definita da aggregati cristallini di quarzo nastriforme e feldspati ternari ricristallizzati, che costituiscono la matrice della roccia (Dumond et al., 2015). Il granato, ubiquitario

negli gneiss felsici, è presente in quantità dal 5 al 40 % del volume della roccia. L'associazione mineralogica è completata da cianite, rutilo e quantità variabili di sillimanite ed ortopirosseno, con subordinata presenza di plagioclasio.



Figura 2.5 Affioramento di gneiss felsici granulitici a granato + cianite + sillimanite. La foto raffigura l'affioramento dove è stato prelevato il campione qui studiato. Da Dumond et al. (2015).

La maggior parte delle litologie presenti all'interno del dominio dell'*Upper Deck* sono caratterizzate da un evento di deformazione D_1 riconoscibile in una foliazione milonitica predominante (S_1), che varia da sub-orizzontale a variabilmente inclinata, localmente definita da livelli a cianite prevalente, e da livelli di garnetite o di leucosoma (**Figura 2.6**). Secondo Dumond et al. (2015), queste osservazioni sono consistenti con un evento di fusione parziale avvenuto contemporaneamente alla formazione del *fabric* sub-orizzontale S_1 . Un secondo evento di deformazione D_2 è responsabile del ripiegamento della foliazione milonitica, risultando nella formazione di pieghe isoclinali e di una foliazione

secondaria sub-verticale S_2 (**Figura 2.6**). Entrambe le foliazioni, alle quali si associano le relative lineazioni L_1 e L_2 , sono successivamente deformate e ripiegate da un terzo evento deformativo D_3 .

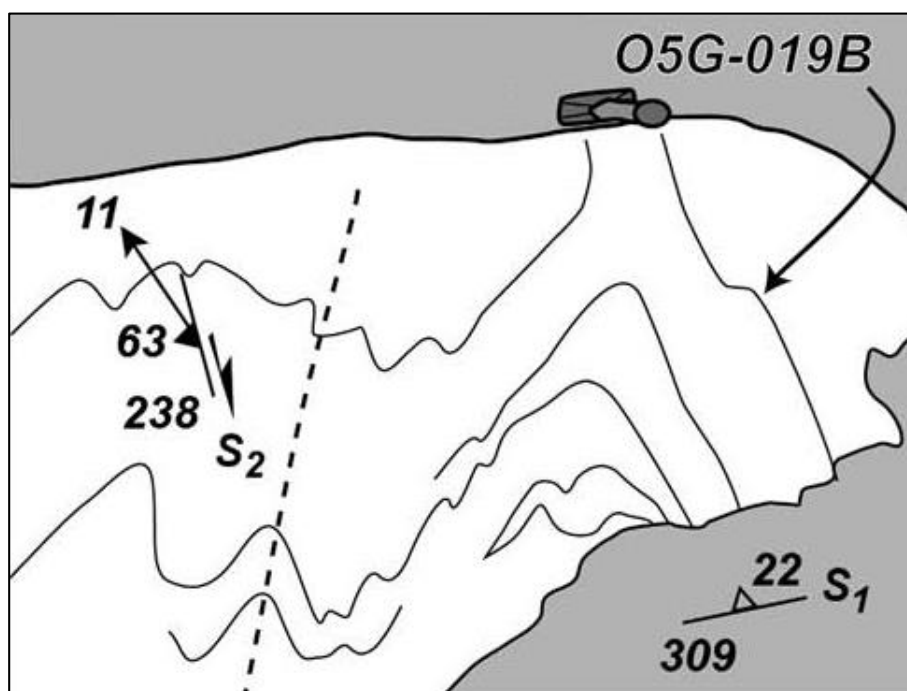


Figura 2.6 Rappresentazione schematica delle strutture nell'affioramento granulitico di Figura 2.5. In particolare sono messe in evidenza il layering della roccia in esame. Il fabric S_1 è definito dai livelli a leucosoma e garnetite. Immagine e didascalia tratte da Dumond et al. (2015).

2.2 Percorso P-T-t degli gneiss felsici

Secondo Snoeyenbos et al. (1995), ripreso in seguito in Dumond et al. (2015), la paragenesi all'equilibrio rappresentata da feldspati ternari e cianite all'interno della matrice circostante il granato, suggerisce delle condizioni metamorfiche di ca. 1000 C° e 1.5 GPa, all'interno quindi della facies delle granuliti. I dati forniti da analisi ID-TIMS (*isotope-dilution thermal ionization mass spectrometry*) su zircone e monazite e EMPA (*electron probe micro-analyzer*) su monazite, hanno permesso di datare un evento di fusione parziale e crescita di granato peritettico a ca. 2.55 Ga (Baldwin et al., 2006). Questa storia metamorfica

di ultra-alta temperatura visibile nella roccia, è seguita *ca.* 700 Ma più tardi, dalla riesumazione della crosta profonda rappresentata dall'*Upper Deck*. Snoeyenbos et al. (1995) tuttavia, pongono l'attenzione sulla presenza di associazioni polifasiche di cianite, quarzo e feldspati sodio-potassici, che potrebbero indicare un raggiungimento di pressioni maggiori. Studi più recenti infatti, svolti su zirconi in campioni di granuliti mafiche incluse all'interno delle litologie felsiche, registrano delle condizioni di temperatura e pressione nell'ordine dei 890-960 C° e 1.3 – 1.9 GPa (Baldwin et al., 2003). Questo evento metamorfico di alta pressione e temperatura, riconducibile a condizioni eclogitiche, viene datato 1.90 Ga, sulla base di dati *SHRIMP* ottenuti *in situ* su granuli di zircone in gneiss eclogitici (Baldwin et al., 2004), testimoniando che l'*Upper Deck domain* ha subito un nuovo evento di alta pressione e temperatura per poi essere soggetto a decompressione isoterma, da > 1.5 GPa fino a 0.9 – 1.0 GPa (Baldwin et al., 2003). Queste osservazioni forniscono un'evidenza geocronologica di giustapposizione dei domini di *Upper* e *Lower Deck*, più recente rispetto alla fase di esumazione proposta in precedenza, avvenuta quindi in seguito a questo ultimo evento di decompressione (Baldwin et al., 2003). Questo tipo di metamorfismo è tipicamente associato ad un'orogenesi di tipo collisionale, che ha coinvolto in particolare questa porzione della *Snowbird tectonic zone* all'interno della piattaforma canadese.

3. Metodologie analitiche

3.1 Introduzione

In questo capitolo sono descritte le metodologie analitiche utilizzate per questo lavoro di tesi. Gran parte del lavoro analitico è stato svolto presso il Dipartimento di Petrologia e Geochimica dell'Università *Eötvös Loránd* (ELTE) di Budapest, in collaborazione con il laboratorio di ricerca *Lithosphere Fluid Research* (LRG). Si tratta di un laboratorio specializzato in studi di inclusioni fluide, all'avanguardia in Europa. Le restanti analisi sono state effettuate presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova.

3.1.1 *Microscopio ottico*

Le sezioni sottili ottenute dal campione selezionato sono state osservate attraverso l'utilizzo del microscopio petrografico, che permette l'osservazione della roccia in luce riflessa ed in luce trasmessa. Le sezioni sottili generalmente utilizzate per lo studio delle inclusioni fluide hanno uno spessore maggiore delle sezioni sottili convenzionali per lo studio petrografico ($>30\ \mu\text{m}$), in quanto dopo aver identificato le inclusioni, si ha spesso la necessità di separare la porzione di roccia dal vetrino per effettuare esperimenti di riscaldamento/raffreddamento attraverso uno *stage* per inclusioni fluide. Le sezioni più comunemente utilizzate prendono il nome di *doubly polished thick sections*, sezioni spesse lucidate sia nella parte superiore che inferiore del campione di roccia, od in alternativa vengono utilizzate le "*quick plates*" che prevedono lo stesso procedimento di preparazione delle precedenti ma senza la lucidatura finale. (Goldstein, 2003b).

L'osservazione in luce trasmessa può essere effettuata sia con solo polarizzatore inserito (nicol paralleli), sia tramite l'inserimento dell'analizzatore (nicol incrociati) che permette di vedere i colori di interferenza dei minerali birifrangenti.

A *nicol* paralleli sono state studiate le caratteristiche morfologiche come abito cristallino, sfaldatura, frattura, rilievo, colore e pleocroismo. L'inserimento dell'analizzatore ha permesso di riconoscere i massimi colori di interferenza, le geminazioni, l'estinzione e l'angolo di estinzione. In luce trasmessa si sono studiati morfologicamente gli aggregati di inclusioni visibili nella maggior parte dei granati, definendo le profondità, la distribuzione e le possibili relazioni tra esse. L'inserimento dell'analizzatore ad alti ingrandimenti (60x) ha permesso di osservare la presenza di più cristalli birifrangenti all'interno di queste inclusioni, suggerendo la presenza di aggregati policristallini.

L'osservazione in luce riflessa permette di osservare il minerale mentre viene illuminato da una sorgente di luce polarizzata perpendicolare alla sua superficie, convogliata tramite dei deviatori. La luce viene poi riflessa dalla superficie del campione in modo diverso e caratteristico in funzione del campione stesso. La luce riflessa consente di osservare la struttura e la morfologia dei minerali a livello superficiale. Questa modalità è stata utilizzata principalmente nella fase di identificazione e selezione di quei cristalli di granato che contenevano un buon numero di inclusioni primarie prive di microfratturazioni. In questo modo i minerali selezionati potevano essere poi studiati tramite l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione (SEM) e la spettroscopia Raman.

3.2 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

3.2.1 *La tecnica*

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento di ricerca disegnato principalmente per l'acquisizione di immagini, adatto allo studio del contrasto morfologico e compositivo. La sorgente di energia è costituita da un fascio elettronico prodotto da una colonna operante ad altissime differenze di potenziale. L'emettitore di elettroni più comune utilizzato nei sistemi SEM è un filamento di Tungsteno (W) o Esaboruro di Lantanio (LaB_6) di 0.1 mm in diametro, che produce elettroni per effetto termoionico quando riscaldato da una corrente di 2.5 A. Il

filamento funge da catodo per il fascio elettronico mentre l'anodo è rappresentato da una placca forata che attrae ma permette il passaggio degli elettroni, che andranno a colpire il campione in esame. La risoluzione spaziale dell'immagine è determinata dal diametro del fascio e proporzionale all'energia del fascio stesso. Con SEM convenzionali la risoluzione spaziale scende alle soglie o al di sotto del micron. L'interazione del fascio elettronico con il bersaglio provoca la generazione di elettroni retrodiffusi (*Backscattered Electrons* - BSE), elettroni secondari (*Secondary Electrons* - SE), raggi X, elettroni Auger e catodoluminescenza. Il campione colpito dagli elettroni può inoltre generare diffrazione, generata dagli elettroni retrodiffusi che può essere analizzata tramite ulteriori *detector* e viene detta *Electron Backscatter Diffraction* (EBSD), che consente di fornire informazioni sull'orientazione dei piani reticolari e quindi sull'orientazione cristallografica del singolo granulo all'interno del campione.

Le modalità più convenzionali di utilizzo del SEM, sono quelle a elettroni retrodiffusi ed a elettroni secondari. Tali elettroni vengono raccolti da specifici *detector* e trasformati in immagini visualizzabili sullo schermo. I BSE sono elettroni ad alta energia (>50 eV) che appartengono al fascio incidente, penetrano il campione e riemergono successivamente dopo una serie di numerose collisioni. La frazione di elettroni incidenti che riemerge dal campione è fortemente dipendente dal numero atomico medio delle diverse componenti del campione; maggiore sarà quest'ultimo maggiore sarà il numero di deflessioni che subiranno gli elettroni all'interno del campione. Le fasi contenenti elementi a numero atomico maggiore risulteranno con toni di grigio più chiari e luminosi (**Figura 3.1**). L'importanza degli elettroni retrodiffusi è che essi permettono di evidenziare variazioni composizionali, consentendo di individuare agevolmente materiali differenti, che potranno essere poi analizzati chimicamente con tecniche quantitative. Le immagini prodotte permettono di studiare la struttura della roccia con una risoluzione spaziale al di sotto del micron. Gli elettroni SE invece (**Figura 3.2**), vengono emessi dal settore più superficiale del campione con energie minori rispetto ai BSE (<50 eV). Essi consentono quindi di visualizzare la morfologia superficiale del campione, evidenziandone fratture, inclusioni ed altri particolari.

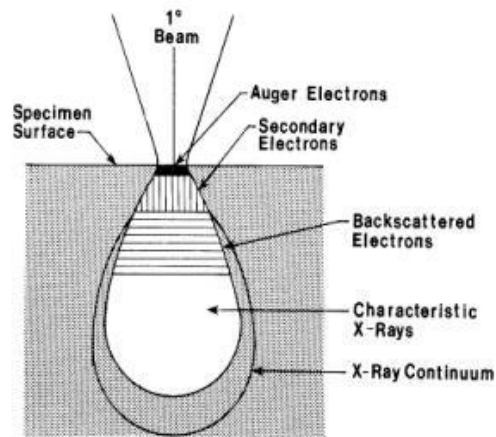
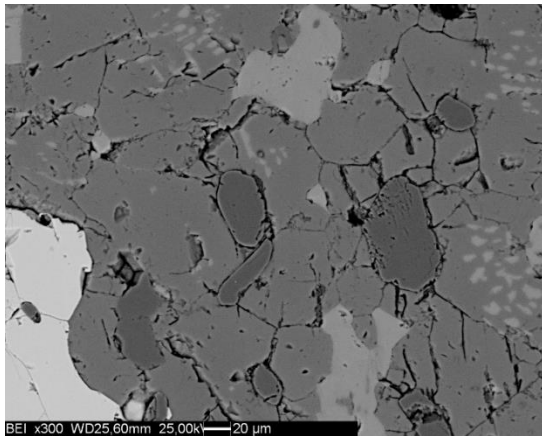


Figura 3.1. A sinistra: immagine rappresentativa acquisita utilizzando gli elettroni BSE. E' possibile notare la variazione in toni di grigio data dalla variazione composizionale del campione analizzato. A destra: immagine schematica dei volumi di emissione delle varie radiazioni come conseguenza del raggio elettronico incidente. Copyright da Google.

Per le analisi al SEM le sezioni sottili devono prima subire un processo di lucidatura seguito dalla copertura di un materiale conduttore (metallizzazione). Viene applicato, mediante l'utilizzo di un apposito strumento, un sottile film (nell'ordine di qualche nanometro) di carbonio mediante un processo di evaporazione termica sotto condizioni di elevato vuoto.

3.2.2 Applicazioni SEM alle inclusioni fluide

Il microscopio a scansione elettronica, in quanto tecnica "non distruttiva", si identifica come strumento appropriato per lo studio di inclusioni racchiuse all'interno di minerali portate alla superficie del cristallo ospite. Le loro dimensioni infatti, limitano le informazioni deducibili mediante il solo utilizzo di un microscopio ottico (Roedder, 1984). L'utilizzo degli elettroni retrodiffusi (BSE) permette di identificare variazioni composizionali all'interno dell'inclusione sulla base delle variazioni dei numeri atomici. Utilizzando gli elettroni secondari invece è possibile studiare la topografia delle inclusioni "aperte" (conseguenza delle fasi di preparazione e lucidatura del campione), riconoscere le eventuali geometrie dei cristalli e di collezionare immagini. Le analisi sono state effettuate utilizzando due diversi modelli di microscopio elettronico a scansione.

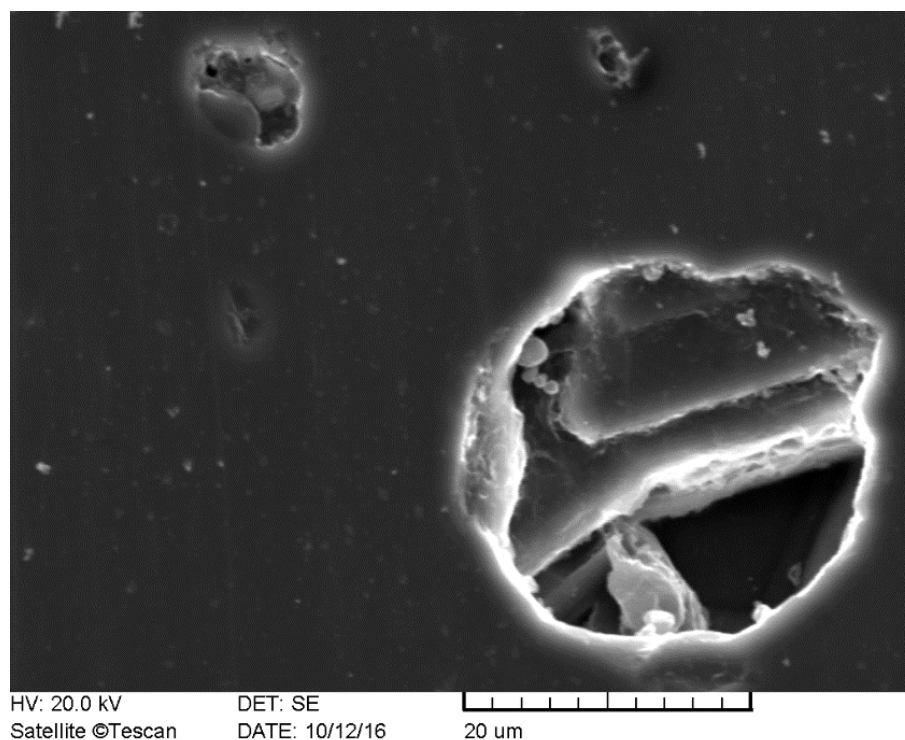


Figura 3.2 Immagine SE di un'inclusione policristallina esposta sulla superficie lucidata di un cristallo di granato.

3.2.3 Lo strumento

Il SEM in dotazione presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova è un Microscopio a Scansione CamScan MX3000 con filamento di tungsteno (W). Lo strumento dispone di un sistema EBSD della Oxford Instruments con EBSD Camera NordlysNano, sistema di microanalisi semi-quantitativo EDAX, rilevatore per immagini da elettroni secondari ed un rilevatore di immagini da elettroni retrodiffusi. Le osservazioni al SEM sono state effettuate utilizzando una corrente di 25 keV. Lo strumento è stato utilizzato con lo scopo di acquisire delle mappe chimiche degli elementi dei granati (Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Ti, Y), e come strumento di indagine sulle sezioni sottili a disposizione.

Il SEM in dotazione presso l'Università ELTE è un AMRAY 1830 I/T6 situato nel Dipartimento di Petrologia e Geochimica (**Figura 3.3**). Lo strumento

utilizza un filamento in tungsteno (W), mentre le analisi sono state effettuate con una corrente del fascio di 20 keV.



Figura 3.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM) presso la Facoltà di Scienze all'Università di Budapest.

3.2.4 *Lo spettrometro a dispersione di energia EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)*

Le analisi chimiche eseguite tramite l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione sono il prodotto della misurazione della distribuzione dell'energia e dell'intensità dei raggi-X generati dal fascio elettronico. In particolare, lo spettrometro a dispersione di energia (EDS o EDX) consiste in un *detector* in grado di raccogliere i raggi-X uscenti dal campione e trasformarli in impulsi elettrici, proporzionali all'energia dei fotoni-X misurati. Questi impulsi in seguito vengono raccolti per formare uno spettro. Normalmente, i microscopi elettronici a scansione sono equipaggiati con uno spettrometro EDS, che possiede minore risoluzione spaziale di uno spettrometro WDS, ma più facile da usare, più veloce ed in grado di mostrare picchi con intensità maggiore. Rappresenta una tecnica qualitativa molto vantaggiosa, in quanto permette di acquisire un spettro completo molto rapidamente (Goldstein, 2003a).

Un'importante applicazione delle misure EDS è la possibilità di effettuare delle mappe composizionali (**Figura 3.4**). Queste permettono di mappare la distribuzione di uno o più elementi sul campione in esame. Le mappe chimiche vengono spesso utilizzate per evidenziare l'eventuale zonatura chimica dei minerali.

Questa modalità di acquisizione di immagini è stata eseguita per ottenere le mappe composizionali di due granati della roccia in studio. In particolare, per il primo granato (A) si è ottenuta una mappa di otto elementi: Ca, Na, Mg, Mn, Fe, Ti, per gli elementi maggiori e Y per gli elementi in traccia, secondo una matrice 512*400 *pixel* ed un *dwell time* di 200 μ s. La mappa del secondo granato (B) è stata acquisita per gli stessi elementi ma utilizzando una matrice 1024*800 *pixel*, *dwell time* di 200 μ s. Attraverso le misurazioni EDS si sono anche ottenute delle mappe composizionali (Mg, Ca, Al, Si, C, P, Fe, O, Zn e S) delle inclusioni, secondo delle matrici variabili da 128*100 a 64*50 *pixel* ed un *dwell time* di 100 μ s.

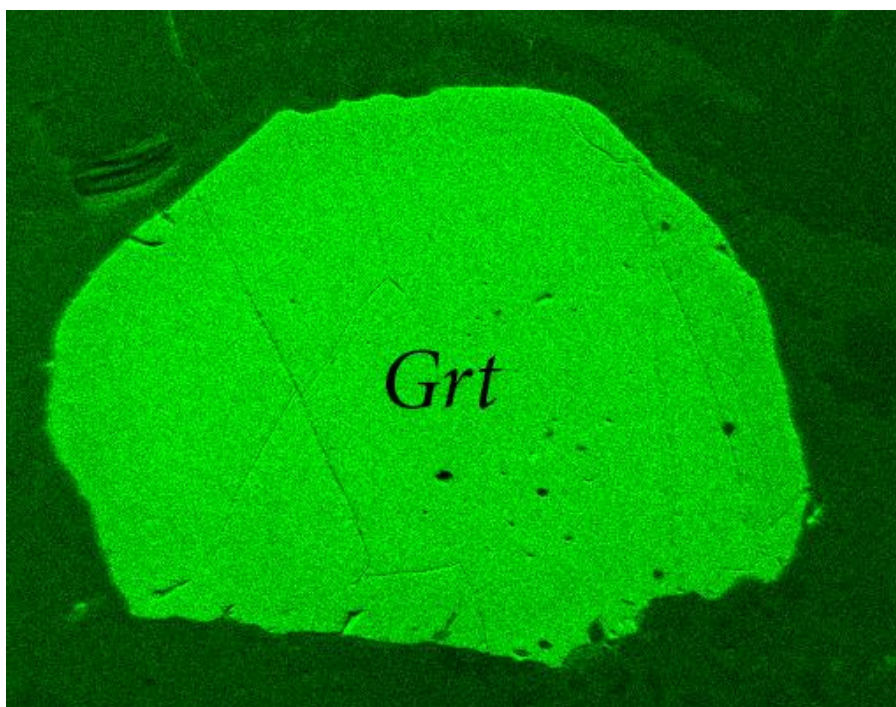


Figura 3.4 Nella figura è riportato un esempio di mappa composizionale acquisibile mediante l'utilizzo di uno spettrometro EDS associato al SEM. In particolare, l'immagine raffigura la distribuzione del Mg all'interno di un'area rettangolare di 512x410 *pixel*, nella quale si osserva un cristallo di granato (Grt) nel quale il Mg è concentrato in quantità superiori rispetto alla matrice circostante. L'analisi è stata effettuata utilizzando il SEM presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova.

3.3 Microsonda Elettronica (EMPA)

3.3.1 La tecnica

La microsonda elettronica (EMPA) è uno strumento analitico che permette di effettuare analisi qualitative e quantitative su volumi estremamente ridotti (nell'ordine di pochi micron) di campioni solidi opportunamente preparati. La tecnica non è distruttiva e permette di studiare elementi con un numero atomico medio $Z \geq 6$, con una precisione nella misura dell'1% per gli elementi maggiori, del 3-5% per gli elementi minori e 10-20% per gli elementi in traccia, con un limite di rilevabilità di circa 200ppm per quest'ultimi. La sezione sottile del campione deve prima essere opportunamente lucidata e metallizzata (Fioretti & Carampin).

L'analisi in microsonda sfrutta i raggi X caratteristici (fotoni) che ogni elemento emette quando è bombardato con elettroni di adeguata energia; nel caso della microsonda l'energia ionizzante è costituita da un fascio di elettroni prodotto per effetto termoionico da un filamento in tungsteno (W), accelerato e collimato, con energia tipica nell'ordine di 10 – 30 keV ed una intensità di corrente in analisi che varia tra 2 e 100 nA. I fotoni che vengono emessi sono di natura elettromagnetica (lunghezza d'onda compresa tra l'ultravioletto e i raggi gamma, $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$). L'analisi della radiazione emessa dal campione consente di individuarne gli elementi presenti (analisi qualitativa) e, tramite confronto con uno standard di composizione nota, misurare la loro abbondanza (analisi quantitativa). Attraverso la misura dell'intensità di queste emissioni, e tenendo presente sia i fenomeni legati alle interazioni degli elettroni incidenti, sia quelli legati alle interazioni dei raggi X con la materia, è possibile risalire alla concentrazione degli elementi emittenti. Lo strumento lavora sotto vuoto di *ca.* 10^{-1} torr, creato da una pompa rotativa.

I sistemi per l'analisi qualitativa possono essere costituiti da due tipi di spettrometro: *i*) spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda WDS (*Wavelength Dispersive System*); *ii*) spettrometro a dispersione di energia EDS (*Energy Dispersive System*). Nel primo caso le radiazioni emesse dal campione sono

separate ed analizzate in funzione della loro lunghezza d'onda, nel secondo caso invece le radiazioni vengono analizzate sulla base della loro energia.

L'analisi quantitativa si basa sulla *relazione di Castaing, 1951*:

$$I_S : C_S = I_X : C_X$$

Dove:

I: intensità; C: concentrazione; S: standard; X: campione ignoto

In aggiunta vengono applicati opportuni programmi di correzione che tengono conto di vari fenomeni legati al numero atomico Z , all'assorbimento A ed alla fluorescenza secondaria F (correzione ZAF).

3.3.2 *Lo strumento*

In questo lavoro di tesi è stata utilizzata la microsonda elettronica in dotazione al CNR presso il Dipartimento di Geoscienze di Padova. Lo strumento è una Microsonda Cameca SX 50 dotata di quattro spettrometri verticali a dispersione (WDS) ai quali sono associati due cristalli analizzatori ciascuno (TAP, 2 PET, 3 LIF e 1 PC1) con rilevatori per SE e BSE. Uno spettrometro a dispersione di energia EDS è dedicato ad acquisire istantaneamente lo spettro di emissione e ad identificare velocemente gli elementi presenti. Una telecamera collegata ad un monitor permette di osservare il campione in luce trasmessa e riflessa. Lo strumento è stato utilizzato per la caratterizzazione chimica dei granati contenenti le inclusioni in esame.

3.4 Spettroscopia Raman

3.4.1 *La tecnica*

Il termine Raman deriva dal fisico indiano Chandrasekhana Venkata Raman (1888-1970), premio Nobel nel 1930, che descrisse nel 1922 per la prima volta questo fenomeno, detto oggi "effetto Raman" (Frezzotti et al., 2012). La spettroscopia Raman si basa sull'effetto di *scattering* anelastico della luce che si

verifica quando un raggio interagisce con le vibrazioni molecolari. Quando un'intensa radiazione monocromatica incide sulla superficie di un campione, essa può essere assorbita, riflessa o diffusa. L'interazione dei fotoni con le particelle del campione produce due tipi di diffusione: (I) diffusione di *Rayleigh* : rappresenta l'evento più frequente e avviene per interazione elastica, ovvero senza variazione di energia, in questo caso i fotoni diffusi avranno la stessa energia di quelli incidenti; (II) Effetto Raman: avviene su di un numero molto limitato di eventi, circa 1 su 10^6 , ed è conseguenza di una interazione anelastica, ovvero con trasferimento di energia dal fotone ad una particella o viceversa, dove il fotone diffuso ha, in genere, minore energia.

In uno spettro Raman viene indicata in ordinata l'intensità di emissione luminosa ed in ascissa lo spostamento Raman, o anche detto *Raman shift*, che corrisponde alla differenza in numeri d'onda tra la radiazione osservata e la radiazione incidente. Questi spostamenti corrispondono a delle frequenze di vibrazione del campione: ogni banda in uno spettro Raman rappresenta una certa vibrazione molecolare, che dipende a sua volta da dimensione, valenza e massa atomica delle specie chimiche che compongono il campione, dalle forze di legame tra atomi e dalla simmetria locale. Questi fattori influenzano inoltre il numero di bande che si osservano, la loro intensità ed ampiezza.

Le vibrazioni molecolari vengono spesso suddivise in "vibrazioni interne", che mostrano bande nella regione spettrale $400-1200\text{ cm}^{-1}$; e "vibrazioni esterne", che corrispondono a movimenti dell'intera unità (ad esempio il movimento dell'interno tetraedro di SiO_4) e mostrano bande a valori inferiori dei 400 cm^{-1} . Queste modalità di vibrazione sono suddivise in maggior dettaglio in vibrazioni di *stretching*, *bending*, di *rotazione* sulla base della tipologia del movimento.

Lo spettro Raman che si ottiene irraggiando una molecola con una luce monocromatica è caratterizzato normalmente da due tipi di segnale: (I) la radiazione di Rayleigh, nettamente la più intensa dello spettro, avente la stessa lunghezza d'onda della radiazione incidente ed una determinata energia ($h\nu_0$); (II) segnali corrispondenti alle interazioni anelastiche in cui sono emessi fotoni ad energia minore di quelli incidenti, chiamate *linee Stokes*, con energia $h\nu_0 - h\nu_1$. Quasi

esclusivamente da queste ultime derivano le informazioni che lo spettro Raman di una molecola può dare. Sono legate ai gruppi funzionali della molecola del campione e ai loro modi di vibrazione e sono quindi sfruttate a scopo diagnostico per identificare qualitativamente le molecole caratterizzanti il campione in studio. Lo studio tramite spettroscopia Raman non richiede nessun particolare tipo di preparazione del campione e permette di studiare direttamente la fase mineralogica di interesse in sezione sottile lucidata.

3.4.2 *Spettroscopia Raman per le inclusioni fluide*

La spettroscopia Raman costituisce una tecnica di indagine non distruttiva che può essere utilizzata nello studio delle inclusioni fluide con lo scopo di investigare i componenti solidi, liquidi o gassosi presenti all'interno (Roedder, 1984). L'utilizzo di un'intensa sorgente monocromatica (*laser*) permette di focalizzare la radiazione a dimensioni micrometriche, permettendo di ottenere analisi in aree a scala molto ridotta nell'ordine dei 1- 2 μm (Burruss, 2003).

Un aspetto molto importante è la possibilità di identificare e di discriminare qualitativamente le componenti fluide (ad esempio : CO_2 , N_2 , H_2S , HS^- , SO_4 , H_2O , CH_4) racchiuse all'interno di un'inclusione (Roedder, 1984; Frezzotti et al., 2012). Permette inoltre di identificare le fasi solide accidentalmente intrappolate e i *crystalli figli* derivanti dalla cristallizzazione del fluido intrappolato (Burruss, 2003).

3.4.3 *Lo strumento*

Lo strumento utilizzato (**Figura 3.5**) per le analisi in spettroscopia Raman si trova presso l'Istituto di Geografia e Scienze della Terra all'università *Eötvös Loránd* (ELTE) di Budapest (HU).

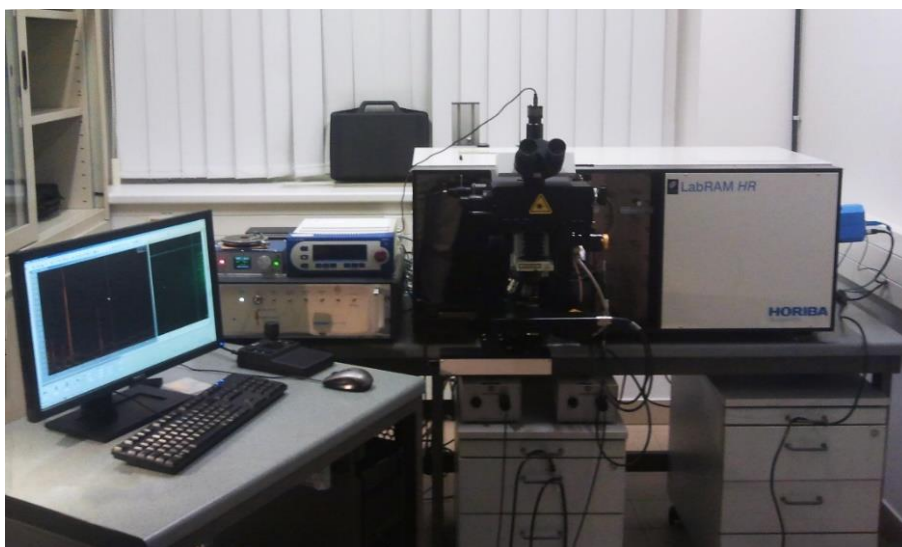


Figura 3.5 Foto dello strumento utilizzato presso il Dipartimento di Geografia e Scienze della Terra, Università Elte di Budapest.

Il modello in dotazione è un HORIBA JobinYvon LabRAM HR UV-VIS-NIR dotato di detector Andor iDUS CCD e microscopio Olympus BXFM. Le analisi sono state effettuate utilizzando un laser con lunghezza d'onda 532 nm (verde). La focalizzazione del laser all'interno delle inclusioni è stata effettuata utilizzando un obiettivo a 50x. Lo strumento è stato utilizzato soprattutto nella fase di caratterizzazione delle fasi solide presenti nelle inclusioni. Le analisi sono state effettuate sia puntualmente sulle singole fasi, sia tramite l'acquisizione di "mappe Raman" di inclusioni poste al di sotto della superficie del minerale.

3.5 FIB-SEM (*Focused Ion Beam*)

3.5.1 *La tecnica*

Negli ultimi anni l'applicazione della tecnica FIB al campo delle geoscienze si è fatta sempre più diffusa. La tecnica utilizza un fascio accelerato ad alta energia di ioni pesanti, generalmente 30keV Ga⁺, in grado di creare delle scanalature all'interno della superficie del campione creando dei sottili (nell'ordine del nanometro) fogli del campione stesso. L'efficienza del processo di "escavazione" è principalmente determinata dalla sorgente ionica, che deve avere determinati

requisiti: (I) massimizzare il *momentum transfer* utilizzando ioni pesanti; (II) la sorgente deve avere un basso punto di fusione e una bassa pressione di vapore. Per questo motivo viene utilizzato il gallio (Ga), in grado di fondere alla temperatura di 29.8 °C, grazie ad un forte campo elettrico (10^8 V/cm) applicato al termine di un ago di tungsteno, collegato alla piccola riserva di Ga. Gli ioni vengono poi accelerati da un campo elettrico (> 30 keV). Un flusso continuo di gallio liquido all'estremità dell'ago rimpiazza il materiale estratto, in modo tale da ottenere una corrente ionica costante (Wirth, 2009).

I nuovi dispositivi, chiamati *Dual Beam*, associano l'utilizzo del fascio ionico ad un fascio elettronico, permettendo così di creare immagini ad alta risoluzione, mentre il fascio ionico consente di "personalizzare" la superficie del campione stesso. In aggiunta possono essere utilizzate tutte le tecniche tradizionali associate al SEM, come le immagini fornite dall'utilizzo di elettroni secondari, elettroni *back-scattered*, ed EBSD. L'utilizzo dello spettrometro EDS permette inoltre, di creare delle ricostruzioni tridimensionali del campione, attraverso un procedimento chiamato "*slice and view*", in grado di consentire il calcolo del volume di ogni singola fase mineralogica e di creare delle mappe di distribuzione tridimensionali (Wirth, 2009). Il vantaggio dell'utilizzo di questa tecnica è che permette di tagliare dei fogli di campione di dimensioni inferiori al micron, nel sito desiderato della superficie del campione, con una piccola perdita di materiale (*ca.* $2300 \mu\text{m}^3$; Lee, 2010).

Questa tecnica viene applicata allo studio delle inclusioni presenti nei minerali, in quanto ne permette di osservare in tempo reale le morfologie interne e, nel caso di inclusioni policristalline, di determinare qualitativamente le fasi presenti, di ricostruirne la distribuzione all'interno dell'inclusione e di stimarne i rispettivi volumi. È necessario che le inclusioni siano collocate molto vicino alla superficie del minerale, in quanto la capacità di penetrazione dello strumento FIB è limitata a *ca.* $10\text{-}20 \mu\text{m}$ (Wirth, 2009).

3.5.2 Lo strumento

Le analisi FIB sono state svolte presso il Dipartimento di Scienze dell'Università *Eötvös Loránd* (ELTE) di Budapest. Lo strumento in dotazione è un microscopio a scansione elettronica FEI Quanta 3D dual beam device, che utilizza quindi una sorgente di elettroni combinata con una sorgente ionica (**Figura 3.6**). Oltre alle convenzionali funzioni SEM questo strumento è in grado di esaminare campioni isolati e biologici senza nessuna particolare preparazione ed in grado di effettuare analisi nell'ordine del nanometro (1 - 100 nm). Lo strumento è dotato di un fascio elettronico *Schottky field emission*, con una corrente di accelerazione che può variare da 100 V fino a 30 keV, detector per elettroni secondari, elettroni retrodiffusi (BSE), spettrometro EDS che permette analisi elementari da Be fino al U, STEM (*Scanning Transmission Detector*), EBSD e telecamera CCD a infrarossi. Il fascio di ioni è dato da una sorgente al gallio (Ga) accelerata fino a > 30keV. Il voltaggio può essere diminuito continuamente fino a 500 V e la corrente ionica può variare in un intervallo di 2 – 70 nA. Il dispositivo è dotato di un detector per immagini da ioni secondari (*CDEM detector*).



Figura 3.6 Laboratorio FIB-SEM presso la Facoltà di Scienze dell'Università di Budapest.

4. Petrografia

4.1 Caratterizzazione petrografica

Le sezioni sottili analizzate in questo lavoro di tesi sono state ricavate da un paragneiss migmatitico interpretato come prodotto residuale della fusione di crosta continentale profonda, avvenuta in condizioni di alto grado metamorfico in facies granulitica, e della successiva estrazione di fuso anatettico.

A livello macroscopico (**Figura 4.1**) il campione è caratterizzato da una anisotropia planare gneissica definita da un'alternanza di livelli a colorazioni più chiare, che rappresentano la parte leucocratica della roccia, costituita prevalentemente da quarzo in cristalli allungati e feldspati che ne sottolineano la foliazione principale S_1 (**Figura 2.6**). All'interno di questa matrice nastriforme si osservano cristalli di biotite di ridotte dimensioni, mentre risaltano in particolar modo abbondanti cristalli millimetrici di granato, dal colore rosaceo che compongono la porzione più scura della roccia. Essi talvolta si ritrovano in strutture a *boudinage* avvolti da cristalli di quarzo dall'abito allungato che mettono in evidenza il carattere gneissico della roccia.

Le sezioni sottili sono state ricavate applicando un taglio perpendicolare alla foliazione principale della roccia ed osservata al microscopio ottico per una descrizione petrografica e mineralogica. Lo studio si è focalizzato nell'osservazione di quattro sezioni sottili, nominate rispettivamente 05G019B-YZ01, 05G019B-YZ02, dello spessore di 30 μm ; 05G019B-YZ03, 05G019B-YZ04 dello spessore di ca. 115 μm . La struttura granoblastica è costituita principalmente da una matrice inequigranulare di quarzo associato a feldspati ternari, all'interno della quale si distingue un'associazione mineralogica composta da granato, cianite, sillimanite, minore plagioclasio e rara biotite. Le fasi accessorie sono rappresentate da rutilo, zirconio, apatite, monazite e grafite.

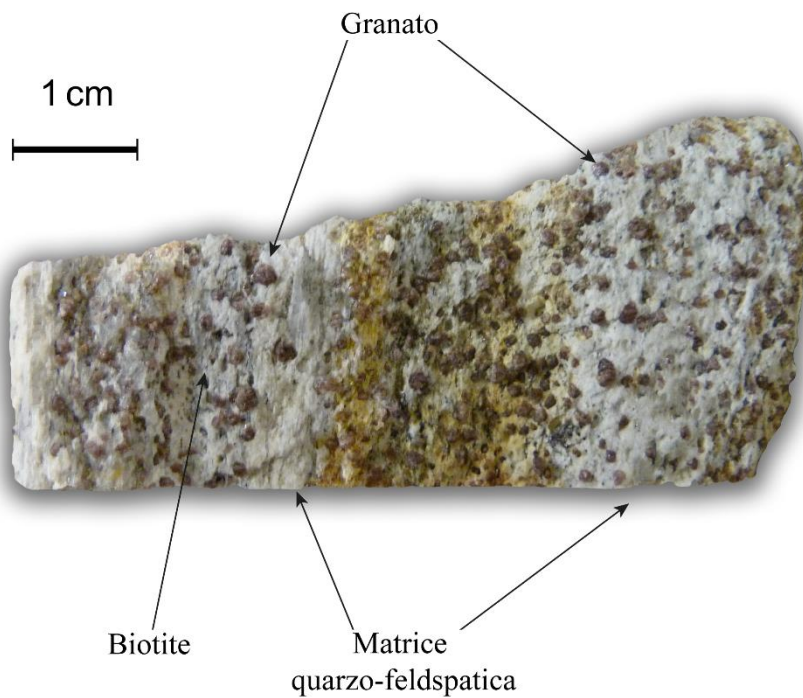


Figura 4.1 Campione rappresentativo della roccia in esame. Si osserva la colorazione chiara delle zone più leucocratiche e i porfiroblasti di granato di dimensioni millimetriche che ne conferiscono una struttura gneissica.

4.1.1 Layering

Nella maggior parte delle rocce metamorfiche è possibile osservare una orientazione preferenziale dei granuli che le costituiscono, risultando in una tessitura planare chiamata *foliazione* od in una tessitura lineare chiamata *lineazione* come. Quest'ultima generalmente giace all'interno del piano della foliazione ad indicare la direzione di massimo allungamento dello *strain* (Barker, 1998).

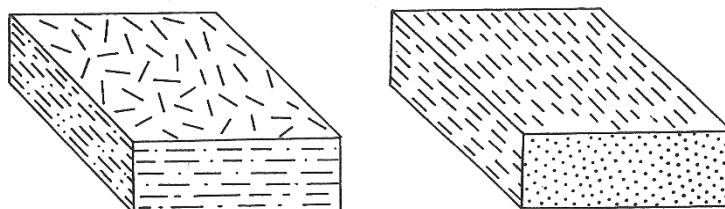


Figura 4.2 Rappresentazione schematica di una roccia caratterizzata da: a destra, intensa foliazione (tessitura planare); a sinistra, intensa lineazione (tessitura lineare). Immagine modificata da Barker, (1998).

Come già descritto nei capitoli precedenti la roccia in esame è caratterizzata da riconoscibili tessiture planari come una foliazione (S_1 e S_2) e lineari come delle lineazioni (L_1 e L_2), rispettivamente denominate in precedenza (Dumond et al., 2015). L'osservazione al microscopio ottico ha permesso di riconoscere il *fabric* S_1 con andamento sub-orizzontale, reso visibile da *ribbons* di quarzo allungato e feldspati ternari da ricristallizzazione, assieme ad aggregati di granato (**Figura 4.3 a,b**). La foliazione S_2 si sviluppa in direzione verticale localmente definita da granati fratturati con cristalli di cianite, sillimanite, quarzo e rutilo come materiale di riempimento (Dumond et al., 2015).

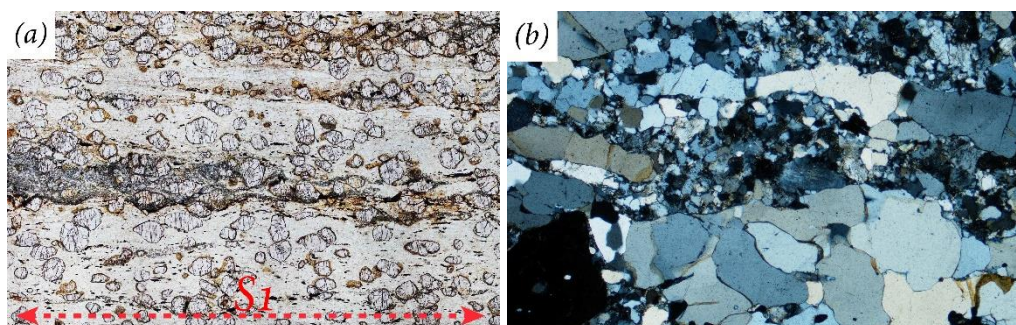


Figura 4.3 (a) Panoramica della sezione sottile 05G019B-YZ03. In rosso è indicata la direzione della foliazione S_1 della roccia. (b) Ribbons di quarzo, osservati nella stessa sezione sottile, che definiscono l'andamento della foliazione principale osservata.

➤ *Quarzo*

Il quarzo rappresenta il costituente principale della matrice, ed assieme ai granati, la fase mineralogica più abbondante della roccia. I suoi cristalli di forma anedrale allungata si dispongono a formare *ribbons* che mettono in evidenza la foliazione principale della roccia. La loro disposizione è ben osservabile a *nicol* incrociati grazie all'estinzione ondulata e al contrasto di colore creato dal granato in estinzione. Il quarzo si presenta anche sotto forma di aggregati cristallini a grana fine (**Figura 4.4a**), i quali rappresentano, in associazione con i feldspati ternari, i

prodotti dell'ultima fase di ricristallizzazione della roccia. Questo minerale è inoltre comunemente osservato come inclusione all'interno dei granati (**Figura 4.4**). In questo caso si presenta spesso con dimensioni nell'ordine dei 100 μm e con forma arrotondata. Le dimensioni dei cristalli di quarzo inclusi tendono ad essere minori quando sono posizionati vicino al bordo del cristallo ospite, mentre aumentano di dimensione verso il centro.

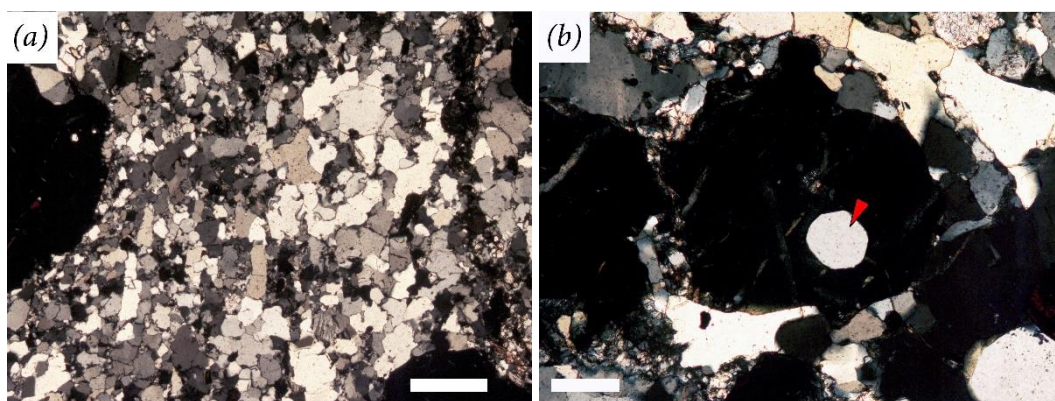


Figura 4.4 (a) Aggregati di quarzo a grana fine presenti nella matrice della roccia. Scala 500 μm . (b) Quarzo arrotondato incluso in granato. Scala 200 μm .

➤ *Granato*

Il granato costituisce *ca.* il 20-30 % in volume della roccia e ne rappresenta la porzione porfiroblastica. I cristalli sono generalmente subedrali con dimensioni variabili da *ca.* 0.5 fino a *ca.* 1.5 mm di diametro. La forma irregolare dei cristalli è enfatizzata dalla presenza di corone di ricristallizzazione costituite da plagioclasio, quarzo e feldspati ternari, e da fratture con riempimenti di cianite, sillimanite, quarzo e rutilo (**Figura 4.5a**). La maggior parte dei granati presenta una struttura peciloblastica (**Figura 4.5b**), definita da numerose inclusioni di dimensioni eterogenee (Passchier & Trouw, 2005). Si tratta di inclusioni monofasiche e polifasiche di minerali come: quarzo, generalmente di forma arrotondata, rutilo, sillimanite, cianite, monazite, apatite, zircone, minore grafite e

più rara biotite. In alcuni casi si osservano delle inclusioni posizionate ai bordi del cristallo costituite da cianite, K-feldspato, plagioclasio, quarzo, rutilo e zirconio.

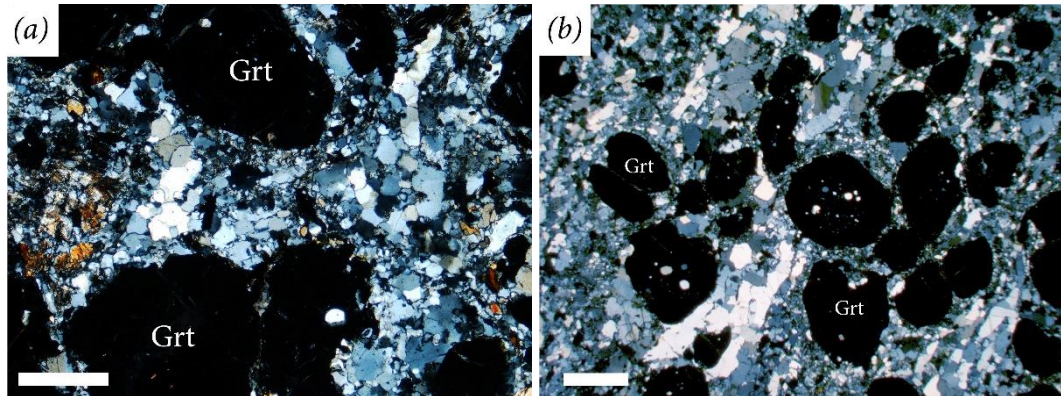


Figura 4.5 (a) Bordi irregolari dei cristalli di granato con corona di ricristallizzazione costituita da quarzo e feldspati a grana fine. Scala 500 μm . (b) Microstruttura peritectica dei granati costituita da numerose inclusioni mono e polifasiche. Scala 1 cm. Nicols incrociati. Abbreviazioni in accordo con Kretz (1983).

➤ *Feldspati*

I feldspati presenti all'interno della sezione sono essenzialmente feldspati ternari di alta temperatura. Il plagioclasio è raro e generalmente presente attorno ai cristalli di granato oppure all'interno della matrice. Essendo incolore e con basso rilievo è reso visibile grazie alla caratteristica geminazione polisintetica secondo la legge dell'albite, ed ha un contenuto in anortite del 27 % circa, stimato statisticamente tramite l'utilizzo degli angoli massimi di estinzione in zona simmetrica dei geminati di albite.

I feldspati potassici presenti all'interno della sezione si distribuiscono anch'essi nella matrice, e sono evidenziati micro-strutturalmente da strutture meso-pertitiche, visibili sia grazie alle differenze di rilievo delle fasi che le compongono, sia grazie ai differenti toni di grigio che si osservano tra plagioclasio e feldspato alcalino una volta inserito l'analizzatore. Queste strutture pertitiche sono presenti anche all'interno dei cristalli di granato sotto forma di inclusioni policristalline. La loro formazione è tendenzialmente correlata ad una fase di metamorfismo tardivo post-progrado.

➤ *Sillimanite*

La sillimanite si ritrova in porzioni isolate della sezione spesso come inclusione all'interno del granato. Il suo alto rilievo in luce parallela e gli alti colori di interferenza del secondo ordine a *nicol* incrociati, permettono di distinguerla nel granato in estinzione (**Figura 4.6a**).

Nella matrice della roccia la sillimanite si presenta spesso fratturata e sempre in associazione con granato o cianite, suo polimorfo di alta pressione. All'interno del granato invece, i cristalli sono di dimensioni molto ridotte, tra i 50-60 μm , euedrali con forma allungata, talvolta aciculare, spesso posizionati in prossimità della parte centrale del minerale ospite. Questa differenza è interpretata come risultato di intrappolamento all'interno del granato durante la sua fase di crescita, che ne ha protetto i cristalli durante le fasi metamorfiche successive (Dumond et al., 2015; Baldwin et al., 2006).

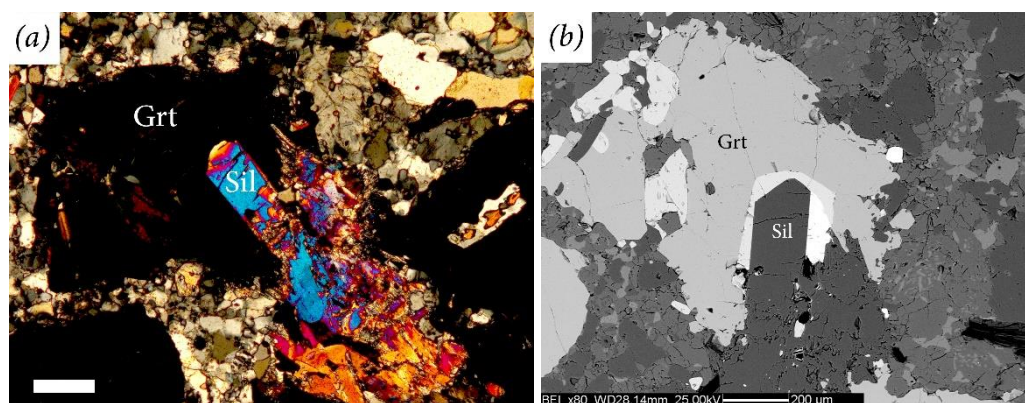


Figura 4.6 (a) Cristallo subedrale di sillimanite parzialmente incluso all'interno di granato. Scala 200 μm . Nicols incrociati. (b) Immagine SEM-BSE dello stesso cristallo di sillimanite. Si osservano le numerose inclusioni polifasiche presenti all'interno del granato.

➤ *Cianite*

La cianite è riconoscibile grazie al suo alto rilievo a luce parallela, mentre a *nicol* incrociati se ne osservano colori di interferenza del primo ordine, estinzione ondulata e la geminazione (**Figura 4.7a**). I suoi cristalli spesso fratturati ed

inequidimensionali, si ritrovano in frequente associazione con sillimanite e granato, e talvolta inclusi in quest'ultimo (**Figura 4.7b**).

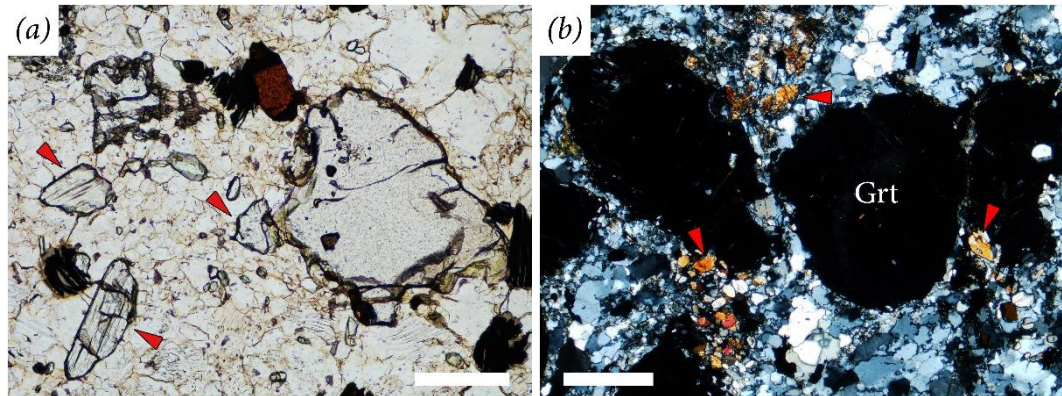


Figura 4.7 (a) Cristalli di cianite fratturati (freccia rossa). Sono osservabili le tracce di sfaldatura e l'alto rilievo rispetto alla matrice. Scala 200 μm . (b) Piccoli cristalli di cianite (freccie rosse) in associazione con granato. Scala 500 μm . Nicols incrociati

➤ Biotite

La biotite è generalmente rara all'interno della roccia. Essa è presente come inclusione all'interno del granato (**Figura 4.8a, b**). Nella matrice essa è scarsa o assente, e distinguibile in luce parallela grazie al classico pleocroismo e tracce di sfaldatura nella direzione dell'allungamento. A *nicol* incrociati presenta colori di interferenza del terzo ordine ed estinzione retta.

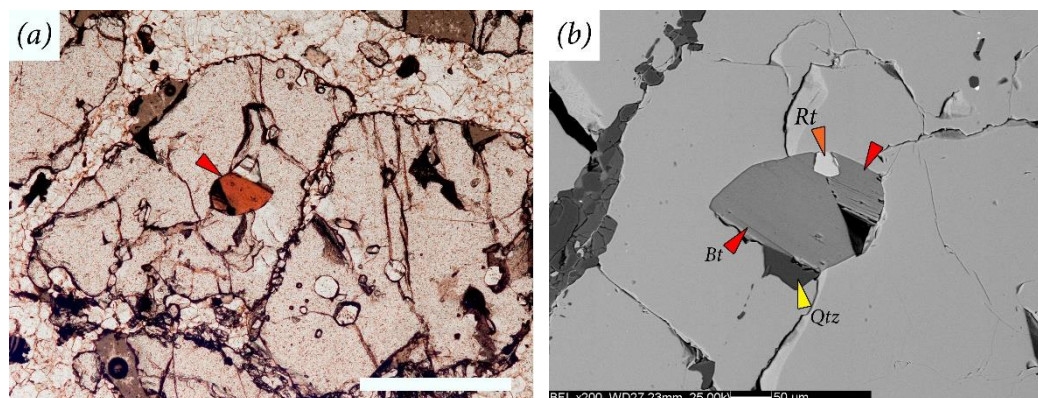


Figura 4.8 (a) Biotite (freccia rossa) inclusa all'interno di un granato. Scala 500 μm . (b) Immagine SEM-BSE dello stesso cristallo (freccia rossa). Freccia arancione: un cristallo di rutilo; freccia gialla: cristallo di quarzo.

➤ *Rutilo*

Il rutilo è minerale accessorio della roccia. Si osserva nella matrice ed all'interno del granato. I cristalli sono di forma arrotondata con dimensioni di *ca.* 150 μm , distinguibili per il loro colore rosso-bruno e l'alto rilievo a luce parallela (**Figura 4.9a**). Una caratteristica peculiare di alcuni cristalli all'interno del granato è la loro forma aciculare orientata, interpretati come risultato di essoluzioni da un granato più fortemente ricco in Ti (**Figura 4.9b**) (Snoeyenbos et al., 1995).

➤ *Apatite*

I cristalli di apatite non sono presenti all'interno della matrice rocciosa, ma osservati come inclusione in granato. Essi sono riconoscibili per la loro forma allungata ed i bassi colori di interferenza a *nicol* incrociati, tendenzialmente grigi (**Figura 4.9c**).

➤ *Monazite*

Come l'apatite, i cristalli di monazite si presentano esclusivamente all'interno del granato (**Figura 4.9d**). È riconoscibile in luce parallela grazie ad un alto rilievo ed alti colori di interferenza. La forma è tendenzialmente arrotondata e circondata da un alone di colore brunastro non-pleocroico che si diffonde nel minerale ospite. Secondo Snoeyenbos et al. (1995) questa caratteristica è dovuta ad un danneggiamento da radiazioni probabilmente facilitato dall'alto contenuto in Th della monazite.

➤ *Zircone*

Lo zircone è riconoscibile in luce parallela grazie ad un alto rilievo ed alti colori di interferenza a *nicol* incrociati (**Figura 4.9f**). La forma è tendenzialmente allungata ed arrotondata, da subedrale a tendenzialmente euedrale in alcuni casi. Si ritrova all'interno del granato e all'interno della matrice.

➤ *Grafite*

Questa fase mineralogica è abbastanza comune ed abbondante all'interno delle sezioni sottili analizzate. Essa si presenta con il caratteristico abito filamentoso e la

colorazione nera (**Figura 4.9e**). È facilmente individuabile con solo polarizzatore inserito poiché contrasta con i minerali incolori dai quali è circondata. La sua natura è stata verificata in microscopia a luce riflessa

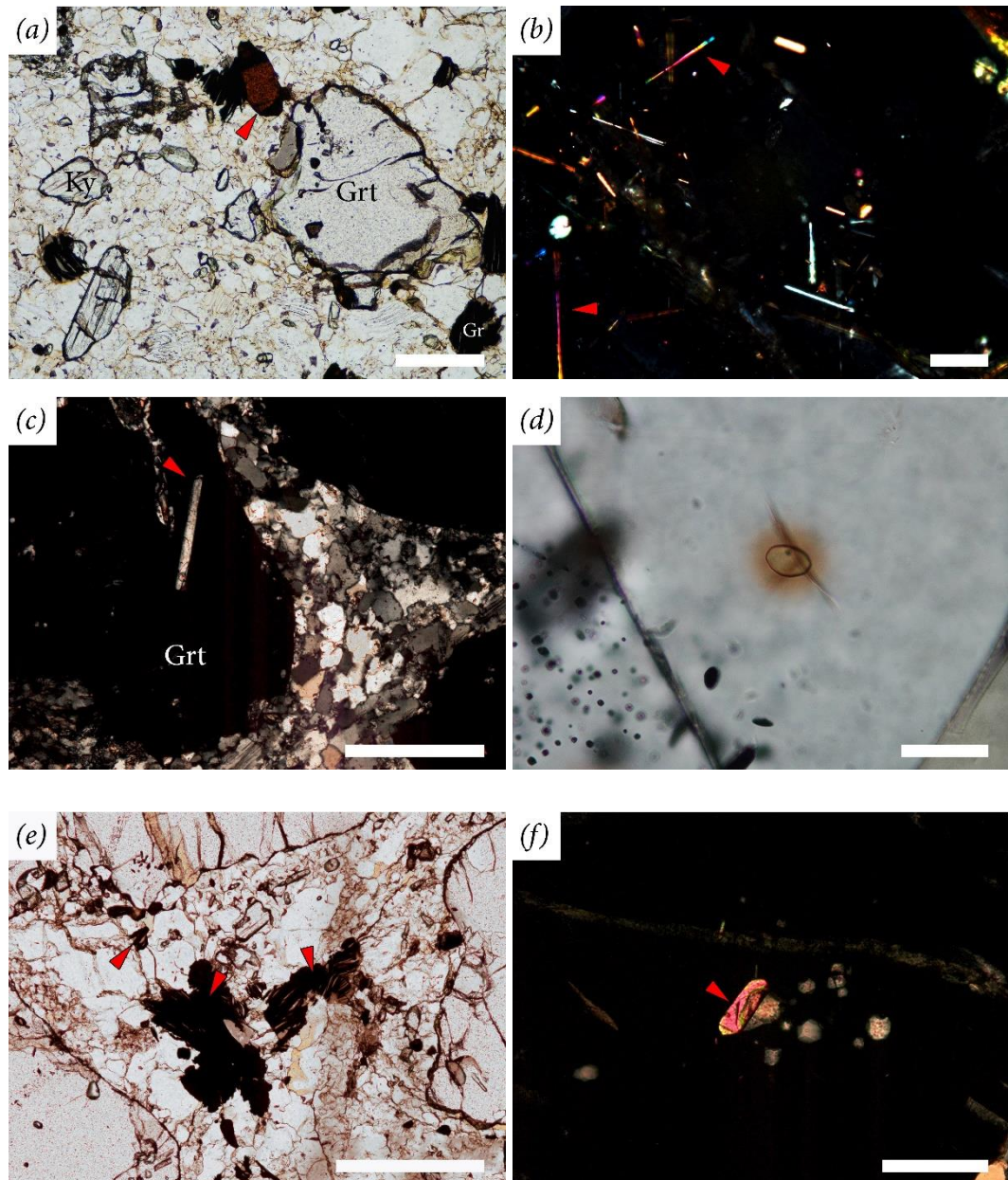


Figura 4.9 (a) Cristallo di rutilo (freccia rossa) osservato al microscopio ottico a luce parallela. Scala 500 μm . (b) Aghi di rutilo (freccie rosse) inclusi in granato. Scala 100 μm . (c) Cristallo di apatite (freccia rossa) incluso all'interno del granato. Si osserva l'abito allungato ed i bassi colori di interferenza a nicol incrociati. Scala 500 μm . (d) Cristallo di monazite incluso all'interno del granato. Si osserva l'alone non-pleocroico brunoattorno ai bordi dell'inclusione. Scala 20 μm . (e) Cristalli di grafite (freccie rosse). Si osserva il caratteristico aspetto filamentoso del minerale. Scala 500 μm . (f) Inclusione di zircone all'interno di granato. Scala 200 μm .

4.1.2 Limiti granulari

La matrice della roccia è generalmente inequigranulare a grana fine, con cristalli interlobati. Queste forme sono riconducibili ad un meccanismo di *grain boundary migration*, generalmente attivo in condizioni metamorfiche con temperature elevate di deformazione (Passchier & Trouw, 2005). Lo sviluppo di estinzioni ondulate nei cristalli di quarzo, la variazione delle dimensioni e la formazione di *subgrains* sono consistenti con l'assunzione che la roccia abbia subito metamorfismo di alta temperatura in facies granulitica (Snoeyenbos et al., 1995; Baldwin et al., 2006; Dumond et al., 2015).



Figura 4.10 Immagine a nicol incrociati della matrice della roccia. Si osservano estinzioni dei cristalli a grana fine di quarzo con bordi granulari interlobati. Scala 100 μm .

4.1.3 Porfiroblasti ed inclusioni

La roccia è caratterizzata da porfiroblasti millimetrici di granato immersi in una matrice quarzo-feldspatica a grana fine. La formazione di questa microstruttura è il risultato di alcuni fattori che concorrono durante il processo metamorfico come temperatura, pressione, presenza di fluidi, chimica della roccia nonché dalla disponibilità di siti di nucleazione e dai tassi di crescita dei nuovi cristalli (Barker, 1998; Vernon, 2004; Passchier & Trouw, 2005). Tipicamente associato a questo meccanismo è la formazione di inclusioni solide all'interno dei porfiroblasti.

Come descritto in precedenza i cristalli di granato contengono numerose inclusioni di minerali. Durante la crescita dei porfiroblasti infatti, vi è la possibilità che fasi solide, generalmente appartenenti alla stessa paragenesi ed accresciute quindi contemporaneamente al minerale ospite, vengano inglobate all'interno della sua struttura. Le inclusioni tendono a non reagire chimicamente con il cristallo ospite, ma modificano la loro forma in modo tale da minimizzare l'energia libera di interfaccia dei propri bordi granulari (Vernon, 2004).

Alcune delle inclusioni presenti sono invece relative ad una fase retrograda della roccia, in quanto caratterizzate da forma anedrale e di dimensioni maggiori rispetto a quelle descritte in precedenza. Esse si ritrovano come riempimento di fratture del minerale ospite e rappresentati da minerali di ricristallizzazione (**Figura 4.6**) come quarzo, biotite, plagioclasio rutilo e feldspato alcalino.

4.1.4 Strutture pertitiche

I feldspati ternari da ricristallizzazione sono caratterizzati da comuni strutture di essoluzione formate in questo caso da plagioclasio e feldspato alcalino. Il fenomeno è identificativo di meccanismi di isomorfismo in alcune soluzioni solide, che tendono a divenire sempre più limitati alla diminuzione della temperatura (**Figura 4.11**).

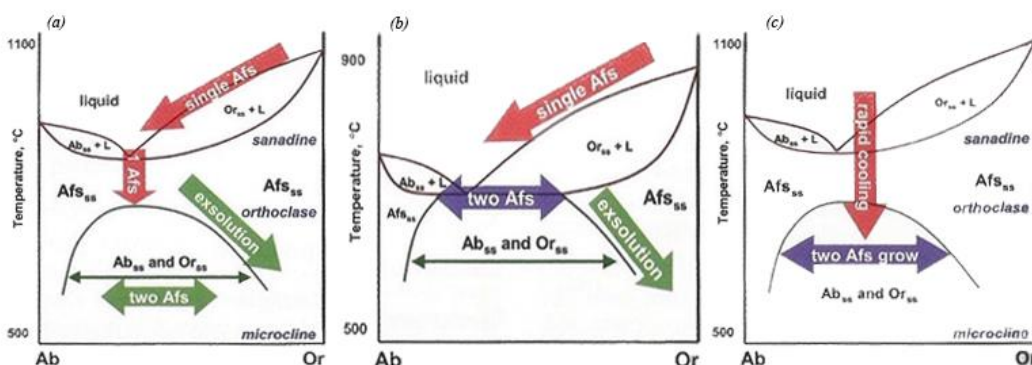


Figura 4.11 Relazioni liquidus, solidus e subsolidus tra i feldspati alcalini nel sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$. L: liquido silicatico; Ab_{ss} : soluzione solida di feldspato alcalino ricco in albite; Or_{ss} : soluzione solida di feldspato alcalino ricco in ortoclasio; Afs_{ss} : singolo feldspato alcalino. Sopra sono rappresentate le curve di liquidus e solidus mentre sotto vi è la curva di solvus. Immagine modificata da London, (2008)

Nel caso del plagioclasio e del K-feldspato, al di sotto di una determinata temperatura, chiamata temperatura di *solvus*, non vi è più una soluzione solida omogenea stabile tra le due fasi. Conseguenza di ciò è la formazione di due minerali, i quali generalmente intercrescono in maniera lamelliforme (**Figura 4.12a,b**), formando delle strutture chiamate *perititi* nelle quali il plagioclasio è contenuto all'interno di cristalli di feldspato potassico (Barker, 1998; Vernon, 2004; Winter, 2014). Dallo studio del rilievo, effettuato al microscopio petrografico in luce parallela, e dalle differenze tonali e composizionali visibili al SEM, nel nostro caso si tratta invece di strutture *anti-perititiche*, in quanto si ha la presenza di lamelle di K-feldspato incluse all'interno del plagioclasio albitico.

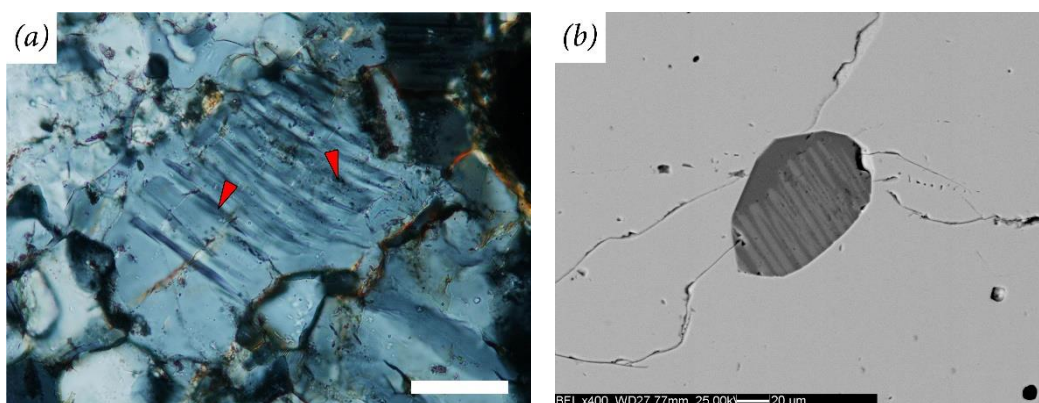
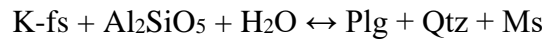


Figura 4.12 (a) Feldspato anti-perititico. Freccie rosse: lamelle di essoluzione di K-feldspato all'interno di plagioclasio albitico. Scala 20 μm. (b) Immagine SEM-BSE di un feldspato perititico. La variazione nei toni di grigio è dovuta alla differenza composizionale tra le due fasi. In grigio più chiaro appare il K-feldspato rispetto al plagioclasio più scuro.

4.1.5 Simplectiti

In generale sono delle strutture di intercrescita vermiforme di minerali che si accrescono simultaneamente in una reazione allo stato solido (Vernon, 2004). La maggior parte delle strutture simplectitiche è associata ad un metamorfismo di alto grado, comuni specialmente in gneiss di alto grado e granuliti. Una specifica tipologia è rappresentata dall'intercrescita di cristalli di quarzo e di plagioclasio,

chiamate *mirmechiti*. Dalle molteplici origini, esse possono essere prodotte anche durante il metamorfismo retrogrado, in associazione con la perdita di K-feldspato e il *breakdown* della sillimanite o cianite tramite la reazione (Barker, 1998) :



mirmechite

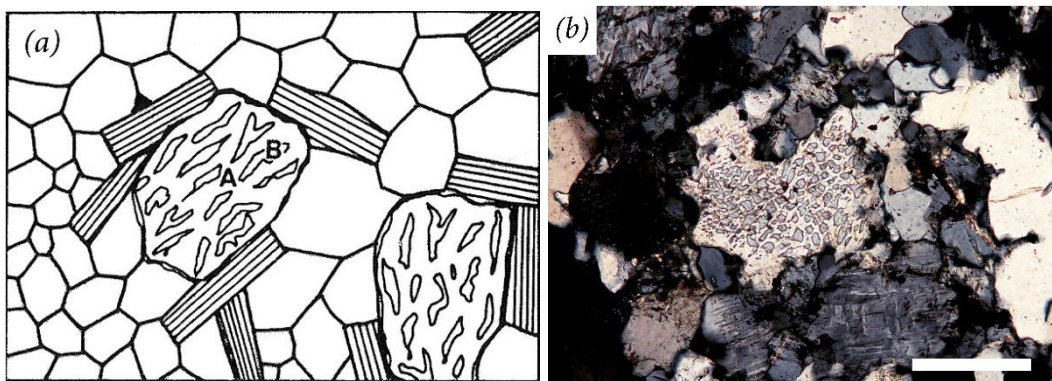


Figura 4.13 (a) Illustrazione schematica di intercrescita simplectitica di arbitrarie fase A e B. Immagine e didascalia da Barker, (1998); (b) mirmechite a nicol incrociati, si osserva l'intercrescita di feldspato e quarzo. Scala 200 μm .

4.2 Evidenze microstrutturali di anatessi

4.2.1 Pseudomorfofosi di minerali su melt films/pools

Nelle rocce crostali residuali (cioè quelle che hanno subito fusione ed estrazione di fuso) è possibile ritrovare evidenze microstrutturali di anatessi. In particolare, una chiara evidenza di anatessi nella roccia in esame è data dalla presenza di sottili *film* di minerali e di minerali di forma lobata cristallizzati in

posizione interstiziale tra altri cristalli (*Figura 4.14a,b*). Queste microstrutture sono interpretate come il risultato della pseudomorfosi di minerali su originali *melt films/pools* (Cesare et al., 2011; Holness et al., 2011).

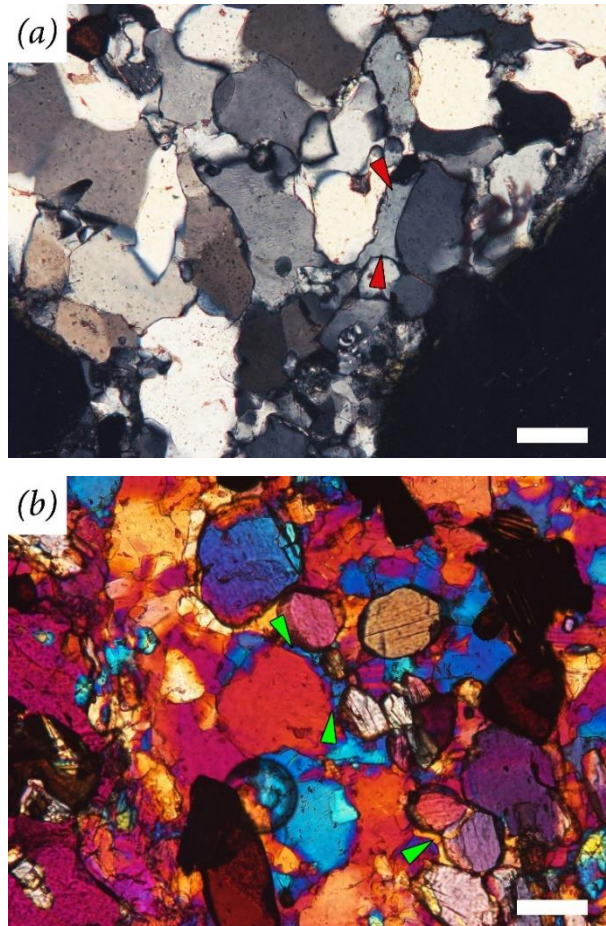


Figura 4.14 Evidenze microstrutturali di anatessi. (a) Pseudomorfosi da parte di quarzo di melt films (freccia in rosso) cristallizzato tra i bordi intergranulari della matrice. Scala 100 μm . (b) Pseudomorfosi di melt films tra cristalli di cianite, quarzo e feldspato (freccia verde). L'immagine è stata acquisita inserendo nel microscopio una lamina a ritardo fisso per risaltare queste microstrutture. Scala 100 μm .

4.2.2 Aggregati di inclusioni policristalline in granato

Come descritto in precedenza all'interno del granato peritettico sono presenti numerose inclusioni solide appartenenti alla stessa associazione mineralogica della roccia. Di notevole interesse è l'osservazione di una ulteriore

tipologia di inclusioni, di dimensioni comprese tra 4 e 15 μm , distribuite in zone concentriche al nucleo dei granati (**Figura 4.15a,b**). Una loro preliminare osservazione al microscopio ottico sembra ricondurre ad una possibile struttura interna policristallina, simili alle inclusioni di nanogranito o di nanogranitoide descritte in diversi basamenti migmatitici e granulitici (e.g., Cesare et al., 2009; Cesare et al., 2015; Bartoli et al., 2016; Acosta-Vigil et al., 2016), che rappresentano il prodotto della cristallizzazione di un fuso anatettico intrappolato durante le fasi di crescita del minerale peritettico (i.e., durante l'evoluzione progradata della roccia). La descrizione nel dettaglio di queste inclusioni viene riportata nel capitolo 8.

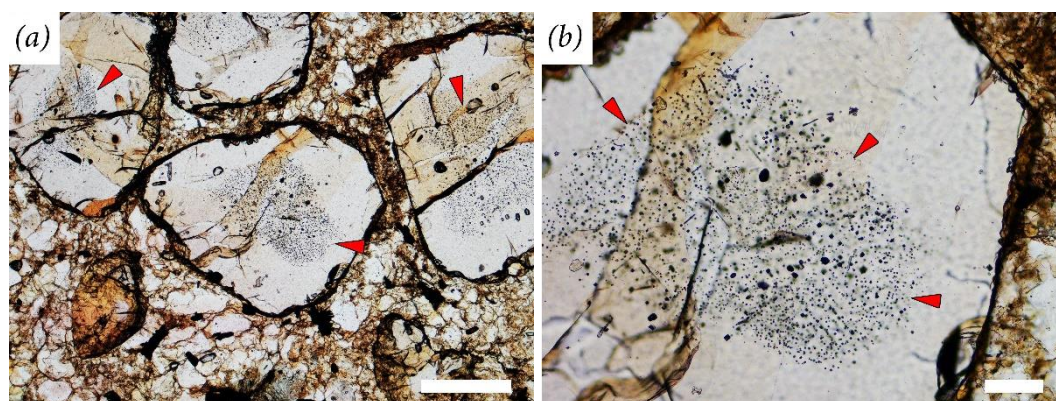


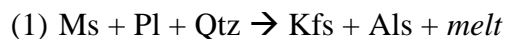
Figura 4.15 (a) Immagine in luce parallela al microscopio ottico di granati caratterizzati da inclusioni concentrati al centro del granulo (indicati dalle frecce). Scala 500 μm ; (b) ingrandimento 10x dello stesso granulo nella zona di concentrazione. Si osserva con maggior dettaglio l'arrangiamento concentrico al nucleo. Scala 100 μm .

4.3 Interpretazione delle microstrutture

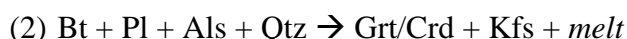
Sulla base delle associazioni mineralogiche e delle microstrutture osservate, assieme ad un confronto diretto con la letteratura, è possibile ipotizzare l'evoluzione generale pressione-temperatura della roccia.

La maggior parte delle reazioni responsabili della fusione parziale delle rocce cristalline in condizioni di facies granulitica (800-1000 $^{\circ}\text{C}$) avviene in assenza di una fase fluida libera. Queste reazioni sono definite come “*dehydration-melting reactions*” o “*vapour-absent melting reactions*” (Vernon & Clarke, 2008).

Nella sezione di roccia in esame l'assenza di muscovite indica il superamento, durante il metamorfismo progrado, dell'equilibrio:



La reazione, chiamata “*muscovite out*” (**Figura 4.16**), è comunemente osservabile nel metamorfismo di medio grado nelle rocce meta-pelitiche ed avviene in un intervallo di temperature tra 650 e 800 °C circa con pressioni stimate tra 0.5-1.5 GPa, nel campo di stabilità di sillimanite o cianite (Spear & Peacock, 1989; Vernon & Clarke, 2008). Al progredire del grado metamorfico la successiva fase idrata a diventare instabile nelle metapeliti è la biotite, secondo la reazione “*biotite out*” (**Figura 4.16**):



oppure



La formazione di granato si verifica a pressioni medio alte, mentre a condizioni barometriche inferiori si ha la comparsa della cordierite (Vernon & Clarke, 2008; Winter, 2014).

Nella roccia studiata la biotite risulta molto rara, presente unicamente inclusa in granato, mentre nella matrice della roccia risulta assente. Il suo contenuto in titanio (> 5.4 wt%; stimato da Dumond et al., 2015), ne suggerisce un'origine progradata e di alta temperatura (Cesare et al., 2008). La roccia in esame avrebbe quindi raggiunto condizioni di alta temperatura durante il metamorfismo progrado, raggiungendo e forse oltrepassando la reazione “*biotite out*” (800-900 °C alle pressioni di interesse). In aggiunta, in riferimento a Dumond et al. (2015), questa evoluzione è testimoniata anche dalla presenza di pirosseni all'interno delle granuliti mafiche, che si rinvencono come intercalazione e sotto forma di *sill* intrusi negli gneiss felsici.

In secondo luogo si osserva la coesistenza di cianite e sillimanite all'interno della roccia. Entrambe le fasi sono presenti sotto forma di cristalli anedrali all'interno della matrice. Cristalli subedrali di sillimanite sono osservati come

inclusione solida al nucleo dei granati, mentre la cianite inclusa è tendenzialmente posizionata al bordo di esso. Questa coesistenza microstrutturale è attribuita ad un percorso P-T antiorario all'interno del campo di stabilità della sillimanite seguito da successivo passaggio nel campo di stabilità della cianite dato da un aumento di pressione ed un leggero aumento di temperatura legato ad una fase compressiva.

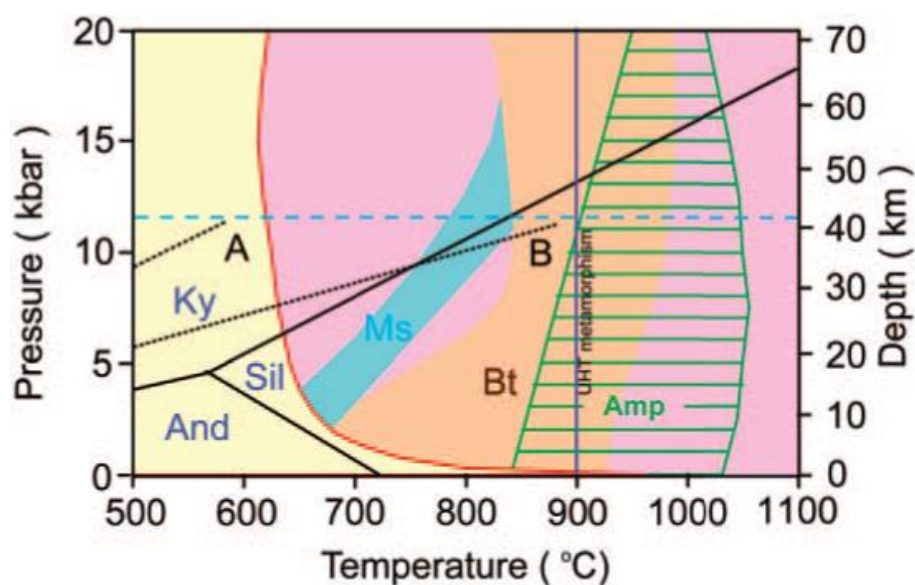


Figura 4.16 Rappresentazione schematica delle tipologie dei processi di fusione per la crosta continentale, metapelitica. La base della crosta è rappresentata dalla linea blu tratteggiata che corrisponde a circa 41 km. La linea rossa rappresenta la curva di solidus in presenza di acqua. Il campo del subsolidus è di colore giallo. I processi di fusione parziale possono avvenire all'interno del campo di colore rosa. I campi che si distinguono in blu, arancio e verde rappresentano i processi di fusione parziale per deidratazione di fasi idrate, come muscovite, biotite e anfibolo. Con la linea viola si segna il passaggio alle condizioni metamorfiche di ultra-alta temperatura. Immagine e didascalia modificate da Sawyer et al. (2011).

L'abbondante presenza di rutilo sia nella matrice che come inclusione solida all'interno del granato, suggerisce delle condizioni di alta pressione e temperatura del sistema. Secondo la modellizzazione termodinamica di Dumond et al. (2015), la formazione di rutilo è avvenuta ad una pressione minima di 1.3 GPa per temperature $> 950^{\circ}\text{C}$.

Infine, l'evidenza di un equilibrio microstrutturale tra feldspati ternari e cianite è congruente con le condizioni metamorfiche sopra citate. La loro coesistenza definisce un limite minimo di pressione di ca. 1.5 GPa ed un intervallo di temperatura tra 1000° e 1100°C (Snoeyenbos et al., 1995).

5. Inclusioni fluide *sensu lato*

5.1 Cenni teorici

All'interno dei minerali costituenti una roccia è possibile osservare la presenza di fasi incluse. Queste inclusioni possono essere di natura solida, liquida, gassosa o di fluido supercritico. Il termine "inclusione fluida *s.l.*" si riferisce ad una qualsiasi inclusione che contenga una fase che è stata fluida alle condizioni di temperatura e pressione della sua formazione (Roedder, 1984; Bodnar, 2003; Goldstein, 2003b).

In particolare, le inclusioni fluide *s.l.*, possono essere costituite da sola H₂O, soluzioni saline, misture di fluidi COH, fusi silicatici o carbonatici (Bodnar, 2003). Fatta eccezione per i minerali delle rocce metamorfiche che possono essersi formati allo stato solido, tutti i cristalli terrestri o extra-terrestri si sono generalmente formati da un qualsiasi tipo di fluido (Roedder, 1984).

Durante i processi di crescita, ricristallizzazione o di fratturazione in presenza di una fase fluida, piccole quantità di essa possono rimanere intrappolate all'interno della struttura del minerale portando alla formazione di una *inclusione fluida (fluid inclusion, FI)*. Il cristallo ospitante l'inclusione viene detto minerale ospite (*host mineral*) (Roedder, 1984), comunemente rappresentato da quarzo e plagioclasio nelle rocce ignee felsiche, olivina, pirosseno e plagioclasio nelle rocce ignee (ultra)mafiche, e più comunemente da granato nelle rocce metamorfiche ed anatettiche (Cesare et al., 2015).

Lo studio di queste inclusioni permette di dedurre importanti informazioni riguardo il passato geologico della roccia come le condizioni di temperatura, pressione, densità e composizione del fluido da cui si è generata o dal quale è stata attraversata (e.g., Webster, 2006).

5.1.1 Classificazione delle inclusioni fluide s.l.

La classificazione genetica delle inclusioni fluide è basata sulla loro origine, ed è stata riassunta da Roedder (1971; 1984) in *inclusioni primarie, pseudo-secondarie, secondarie*.

Le inclusioni primarie (**Figura 5.1**) si formano contemporaneamente e come risultato diretto della crescita del cristallo ospite (Roedder, 1984; Goldstein, 2003a; Bodnar, 2003). La loro genesi può derivare da una qualsiasi imperfezione del minerale durante la sua crescita dalla fase fluida (o dal fuso), come ad esempio una frattura, un tasso di crescita troppo elevato, una differente orientazione del cristallo, una temporanea mancanza di materiale in una faccia del minerale che ne causa una crescita disorganizzata. Lo studio di queste inclusioni primarie fornisce importanti informazioni petrologiche in quanto la presenza di un particolare tipo di fluido può essere legato direttamente alla fase ospite o all'associazione mineralogica della roccia (Cesare et al., 2011).

Le inclusioni secondarie (**Figura 5.1, 5.2**) sono quelle intrappolate in un momento successivo al processo di crescita del cristallo ospite. Ad esempio, la formazione di una frattura con una seguente iniezione di fluido, può generare dissoluzione e ricristallizzazione della fase ospitante. Parte del fluido può venire così intrappolato una volta sigillata la frattura. Le inclusioni secondarie possono formarsi anche a seguito di meccanismi deformativi plastici (deformazione lamellare e *slipbands*, processi di *recovery*) o da fenomeni di deformazione fragile.

Fanno parte della categoria delle inclusioni pseudo-secondarie (**Figura 5.1**) quelle che sono rimaste intrappolate durante la crescita del cristallo ospite, ma non necessariamente come diretto risultato di essa. Sono infatti simili alle inclusioni secondarie in quanto, generalmente, esse vengono intrappolate lungo microfratture, ma allo stesso tempo differiscono da esse in quanto che si formano durante la fase di crescita del cristallo ospite (Goldstein, 2003b).

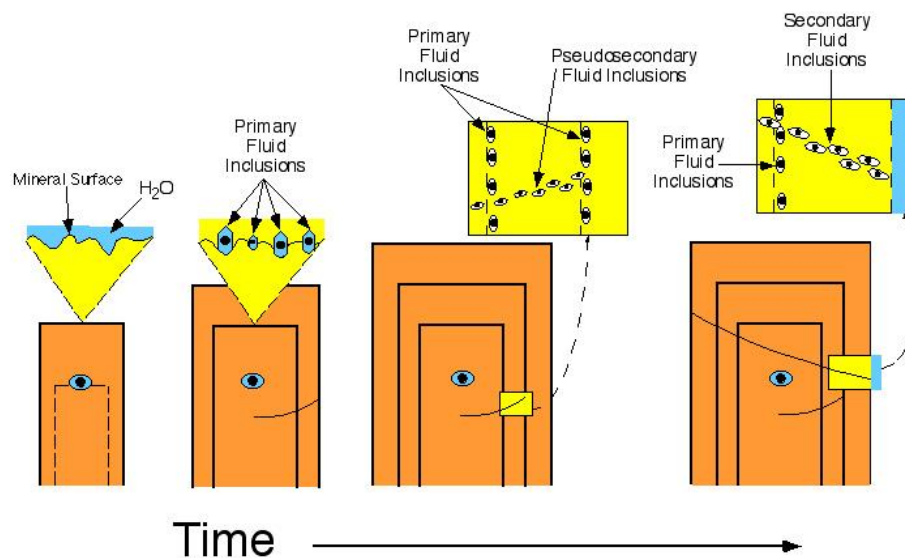


Figura 5.1 Rappresentazione schematica della classificazione delle inclusioni fluide primarie, secondarie e pseudo-secondarie all'interno del cristallo ospite durante la sua fase di crescita. Immagine tratta da Bodnar (2003).

5.1.2 Criteri per il riconoscimento dell'origine dell'inclusione fluida

Il riconoscimento della tipologia di un'inclusione risiede nelle relazioni petrografiche che essa possiede con il minerale ospite. In primo luogo sono la forma e l'orientazione. Le inclusioni primarie tendono spesso a disporsi in maniera arbitraria all'interno della fase che le contiene, in posizioni isolate od in aggregati (*clusters*). L'osservazione di una sistematica distribuzione spaziale viene detta "*zonal arrangement*" (Sobolev & Kostyuk, 1975; Roedder, 1979), secondo la quale le inclusioni tendono a disporsi all'interno di una singola zona di crescita, come ad esempio la concentrazione al nucleo o al bordo del cristallo, generalmente interpretata come evidenza di intrappolamento primario (e.g. Cesare et al., 2011) (**Figura 4.15** del capitolo 4). La disposizione concentrica in alcuni fenocristalli di rocce effusive è un tipico esempio di intrappolamento primario e testimonia la crescita progressiva del minerale ospite (si veda la Figura 4 in Cesare et al., 2015).

Le inclusioni secondarie, si distinguono in quanto non si dispongono in modo arbitrario all'interno del cristallo ospite, ma bensì lungo piani o superfici curve. In particolare, esse tendono a troncare le direzioni di crescita del cristallo ospite (**Figura 5.2**).

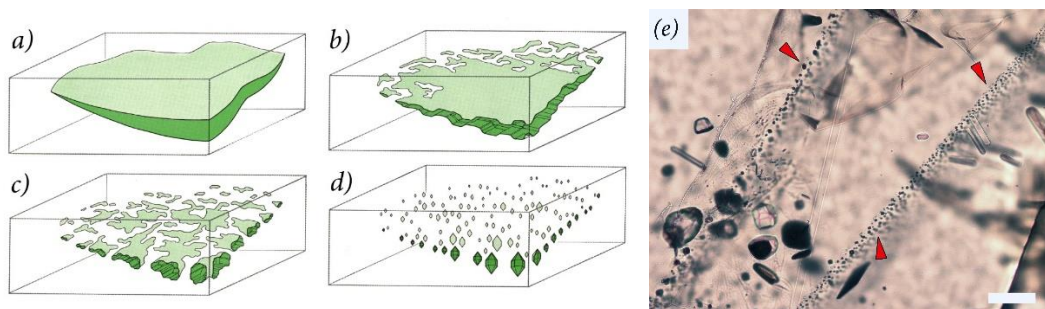


Figura 5.2 (a-d) Rappresentazione schematica degli stadi di riempimento di una frattura all'interno di un cristallo, risultando nella formazione di inclusioni secondarie. Lo schema è anche rappresentativo del fenomeno di "necking down". Immagine e didascalia modificate da Roedder, (1984). (d) Inclusioni secondarie all'interno di granato. È possibile osservare la loro disposizione lungo una specifica direzione non coincidente con le direzioni di crescita del minerale ospite. Scala 50 μm .

5.1.3 Relazioni tra la composizione dell'inclusione ed il fluido "genitore"

Come visto in precedenza, l'intrappolamento di un'inclusione all'interno di un minerale necessita la presenza di una fase fluida la quale può possedere una composizione *omogenea*, od essere costituita da una *soluzione eterogenea*.

Lo studio della composizione di un'inclusione primaria di fluido omogeneo permetterà la determinazione delle caratteristiche del fluido genitore, rappresentativo quindi della fase fluida presente nel sistema durante la formazione del minerale ospite. Una soluzione eterogenea invece, non fornisce dati certi sulla composizione del sistema, in quanto le informazioni deducibili si limitano esclusivamente all'inclusione in esame. La non-rappresentatività può essere generata da alcuni fattori, come la variazione della composizione del fluido nel tempo dopo l'intrappolamento o fenomeni di *boundary-layer effects*, durante i quali la variazione della composizione è legata a fenomeni di interazione tra il cristallo ospite e il fluido intrappolato, o variazioni composizionali legati al processo di *necking down* (**Figura 5.3**) descritto nel paragrafo successivo.

5.1.4 Minerali "figli"

Il raffreddamento del sistema che contiene l'inclusione genera una saturazione dell'originario fluido intrappolato. In base alla sua composizione e alle modalità di raffreddamento, sono possibili fenomeni di nucleazione di nuovi cristalli che si

accregono all'interno dell'inclusione stessa. Queste particolari fasi cristalline vengono chiamate *daughter minerals* o *daughter crystals*. La rifusione delle inclusioni in laboratorio permette di identificarne l'effettiva provenienza. In genere, se la fase cristallina presente all'interno dell'inclusione si è formata dal fluido intrappolato, essa tende a dissolversi completamente una volta raggiunta la temperatura di fusione o di completa dissoluzione (anche detta *melting temperature*, T_m). In caso contrario se il cristallo non si dissolve, esso è probabilmente legato a fenomeni di intrappolamento accidentale (inclusione solida o “*trapped mineral*”) o a processi deformativi dell'inclusione stessa. La maggior parte delle inclusioni fluide che si osservano non conservano la forma originale posseduta al momento del loro intrappolamento nel minerale (Bodnar, 2003). Un fenomeno comune che può accompagnare le variazioni di forma è chiamato *necking down* (**Figura 5.2**, **Figura 5.3**). Tale processo riduce l'area di superficie totale dell'inclusione, attraverso locale dissoluzione e riprecipitazione della fase ospite (Bodnar, 2003), formando così una serie di inclusioni di minore dimensione e potendo generare una differenziazione del fluido, qualora esso sia smescolato in due o più fasi. Se il fenomeno si verifica in presenza di una fase di vapore o di una fase solida, l'inclusione mostrerà delle relazioni di fase e temperature di omogeneizzazione variabili (Roedder, 1984).

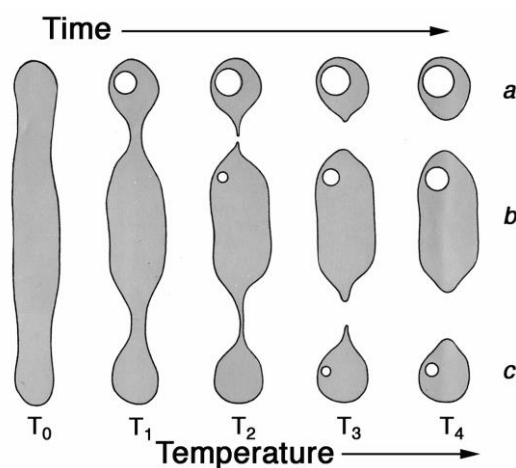


Figura 5.3 Rappresentazione schematica del fenomeno di “*necking down*” di un'inclusione di forma tubolare. L'originaria inclusione viene intrappolata a T_0 per poi suddividersi durante un processo di lento raffreddamento fino a T_4 , dove le temperature di omogeneizzazione in (a),(b),(c) saranno tra loro differenti. Immagine modificata da Roedder, (1984).

5.2 Inclusioni di fuso silicatico

Le inclusioni di fuso, anche dette *melt inclusions* (MI) sono piccole goccioline di liquido silicatico (o carbonatitico) intrappolate all'interno dei minerali ospiti, e osservate come vetro o come aggregato policristallino dopo i processi di raffreddamento del sistema (Sorby, 1858; Roedder, 1984; Cesare et al., 2011, 2015). I processi responsabili della loro formazione vengono associati alla cristallizzazione di magma, che viene intrappolato durante la fase di raffreddamento della roccia, oppure a processi di fusione incongruente (**Figura 5.4**). In questo ultimo caso il minerale ospite ed il fuso si formano nello stesso momento durante la fase prograd del sistema, permettendo al cristallo peritettico di intrappolare la fase fluida e di accrescersi con essa (Cesare et al., 2015; Bartoli et al., 2016). Solamente le inclusioni intrappolate durante questa fase possiedono la composizione del fuso anatettico primario (**Figura 5.4**). Questo processo è comune e viene sempre più frequentemente associato in rocce anatettiche come le granuliti qui studiate. Essendo principalmente di origine primaria, le inclusioni di fuso silicatico intrappolate in minerali peritettici hanno la particolare caratteristica di preservare informazioni sulla composizione del fuso anatettico primario, prima di essere coinvolte in altri processi geologici (Cesare et al., 2009; Bartoli et al., 2013).

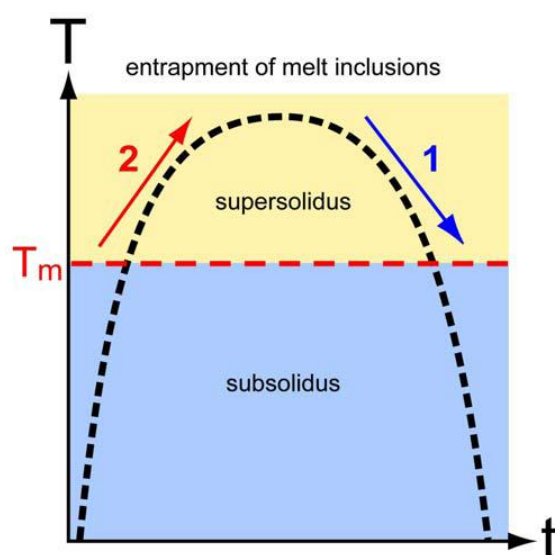


Figura 5.4 Illustrazione schematica dei due principali processi di intrappolamento di una inclusioni primaria di fuso silicatico. In (2) il fenomeno si verifica durante l'anatessi crostale e la formazione di fuso anatettico. In (1) durante la cristallizzazione del magma. Immagine e didascalia modificata da Cesare et al. (2011).

5.2.1 “Nanograniti”

L'evidenza della possibilità che porzioni di fuso anatettico vengano conservate all'interno di inclusioni ha incrementato l'interesse per lo studio di quelle rocce formatesi a seguito di processi di fusione parziale (migmatiti e granuliti). Il lento raffreddamento del fuso silicatico intrappolato, garantito da processi che si svolgono spesso sulla scala dei milioni di anni, alla quale queste rocce metamorfosate e parzialmente fuse vengono sottoposte, permette la formazione di aggregati policristallini.

Queste inclusioni vengono chiamate “nanograniti” o “nanogranitoidi” (**Figura 5.5**) (Cesare et al., 2009; Cesare et al., 2015) e sono generalmente caratterizzate da associazioni granitiche/granitoidi di minerali come: quarzo, feldspati e miche, che possono avere dimensioni variabili da qualche decina di micrometro a pochi micrometri.

La rifusione sperimentale dei nanograniti ha dimostrato che queste inclusioni rappresentano un fuso anatettico (Bartoli et al., 2013b). Lo studio di queste inclusioni permette di ottenere precise informazioni sulla composizione del fuso così come è stato generato in natura durante la fusione della crosta continentale (Cesare et al., 1997, 2003, Acosta-Vigil et al., 2007, 2010, 2012).

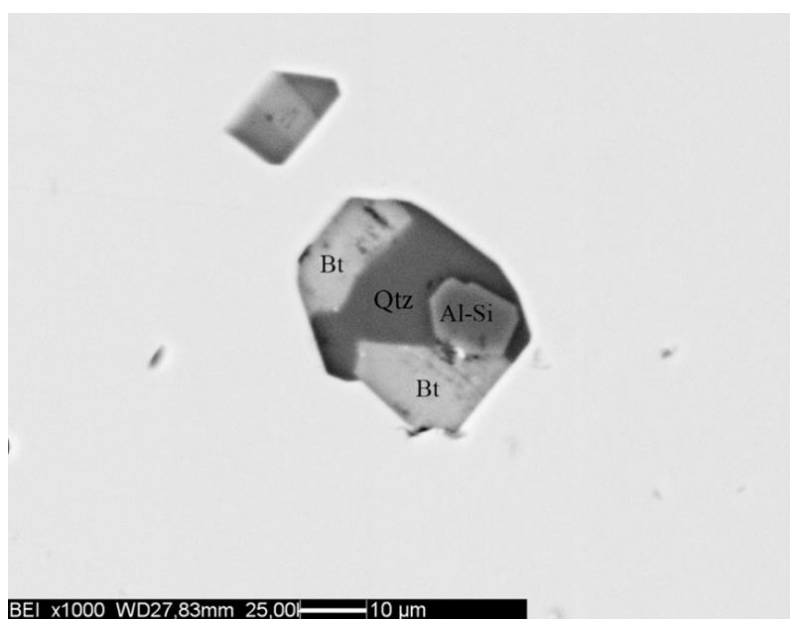


Figura 5.5 Immagine SEM-BSE di un nanogranito osservato all'interno della roccia in studio.

6. Risultati

In questo capitolo sono riportati tutti i risultati ottenuti a seguito delle analisi svolte per questo lavoro di tesi.

6.1 Caratterizzazione chimica del granato

6.1.1 Mappe composizionali EDS

Presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova, sono state eseguite due “mappe composizionali” di due granati ritenuti rappresentativi all'interno della sezione **05G019B-YZ03** (*Figura 6.1*).

In *Figura 6.2 e 6.3* sono riportate le mappe ottenute. La differente concentrazione dell'elemento di interesse è definita da una variazione nell'intensità del colore; in particolare toni più intensi indicano un arricchimento dell'elemento considerato.

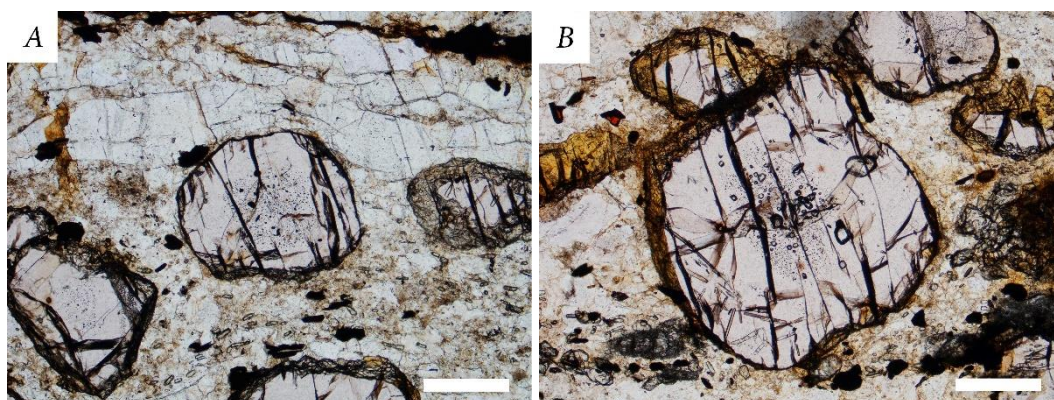


Figura 6.1 Granati caratterizzati chimicamente. A: diametro di 1.05 mm; B: diametro di 1.55 mm. Scala pari a 500 µm in entrambi i casi.

I risultati mostrano un'evidente zonatura in calcio del granato. Si può osservare, infatti un nucleo con una colorazione più scura (quindi a più bassa concentrazione) rispetto ad un bordo dai toni più chiari. In particolare è evidente un anello circolare (*annulus*) a più alto contenuto in calcio verso il bordo dei cristalli. Il bordo più esterno del granato risulta però ulteriormente impoverito in questo

elemento, e dalla sua colorazione si può dedurre una concentrazione di calcio simile a quella del nucleo. Gli altri elementi considerati non mostrano particolari zonature, ma sono utili per osservare locali arricchimenti in Ca e Na al di fuori del granato, che indicano la presenza di plagioclasio e feldspato alcalino. All'interno dei granati o vicino al bordo si distinguono alcune fasi accessorie come rutilo ed apatite, indicati in *Figure 6.2, 6.3*.

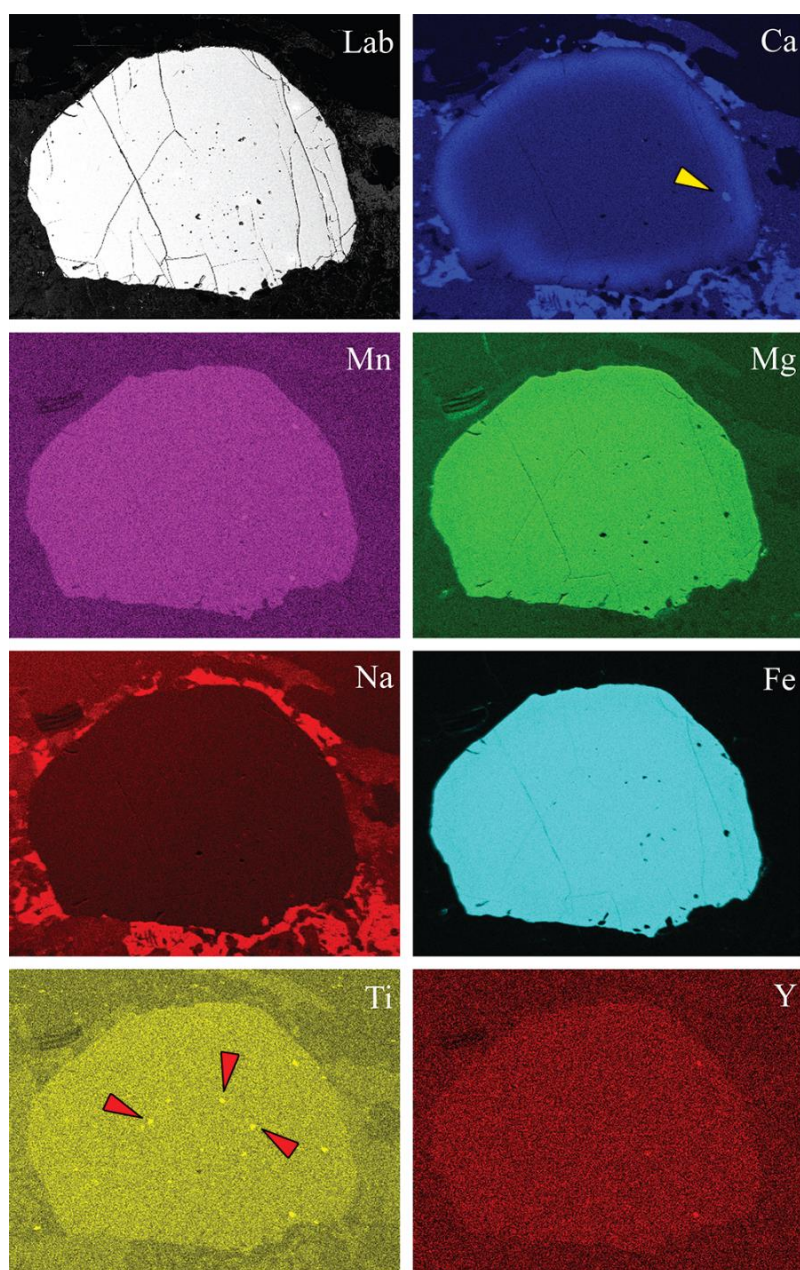


Figura 6.2 Mappa composizionale del granato A. Si osserva la zonatura del calcio e la presenza di fasi accessorie incluse in esso indicate dalle frecce: rutilo (frecce rosse), apatite (freccia gialla).

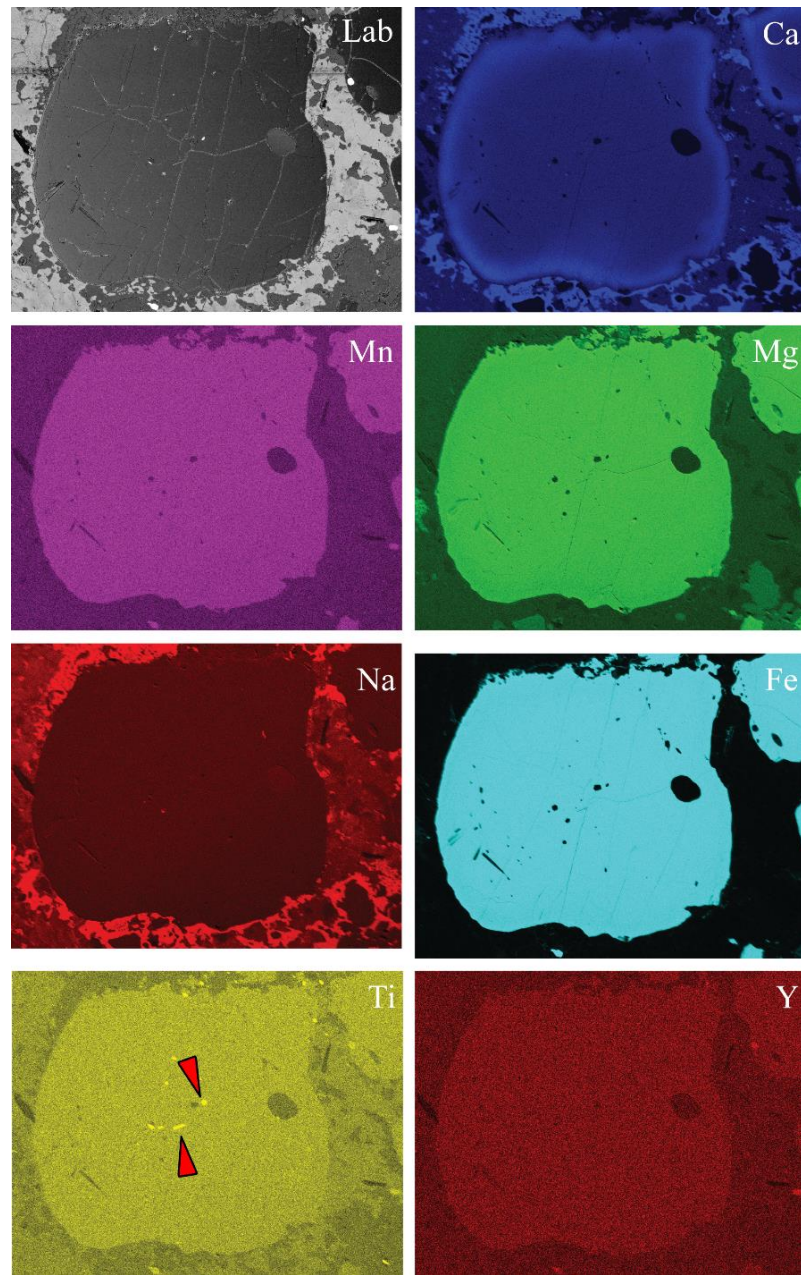


Figura 6.3 Mappa composizionale del granato B. Si osserva la zonatura del calcio e la presenza di fasi accessorie incluse in esso o nella matrice; rutilo (freccie rosse).

6.1.2 Profili composizionali (EMPA)

Le analisi in microsonda elettronica sono state effettuate con lo scopo di quantificare le concentrazioni degli elementi principali dei granati precedentemente studiati qualitativamente con le mappe composizionali.

Attraverso l'utilizzo di un portacampioni motorizzato a controllo micrometrico, lo strumento è in grado di eseguire delle analisi composizionali puntuali seguendo dei percorsi prestabiliti dall'operatore ottenendo così non solo dei dati relativi alla composizione del granato in ogni suo punto, ma anche alla sua variazione nello spazio. È importante ricordare che l'analisi EMP non consente l'acquisizione di dati diretti sul contenuto di H₂O nel minerale in esame, né fornisce dati sulla presenza di elementi leggeri, sulla maggior parte degli elementi in traccia e neppure sulla quantità di ferro trivalente presente, in quanto non è in grado di effettuare una discriminazione sugli stati di ossidazione degli elementi.

Per il primo granato (A) sono stati raccolti 245 dati puntuali lungo una serie di transetti paralleli per una distanza totale di 785 μm (**Figura 6.4**), mentre per il secondo granato sono stati ottenuti 156 dati puntuali lungo un percorso radiale partendo dal nucleo del cristallo per una distanza totale di analisi di 750 μm (**Figura 6.5**). Le analisi sono state acquisite per un totale di 9 elementi (O, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, Mn, Fe) e normalizzate sulla base di 12 ossigeni e 8 cationi equivalenti per unità di formula.

I risultati ottenuti sono stati rielaborati utilizzando *Microsoft Excel* in fogli elettronici standardizzati al calcolo delle composizioni del granato disponibili gratuitamente nel sito della microsonda del CNR-IGG di Padova. In primo luogo si sono verificate le chiusure delle percentuali in ossidi in modo da eliminare eventuali analisi non affidabili, dovute per esempio alla presenza di fratture sulla superficie analizzata. Successivamente le analisi sono state controllate per la qualità della formula cristallografica risultante. In **Tabella 6.1** sono riassunte le composizioni relative ad entrambi i granati. Il set completo di dati è riportato in Appendice (**Tabelle 6.5 e 6.6**).

Il granato della roccia possiede una composizione particolarmente ricca nella componente almandino e praticamente priva di spessartina (rispettivamente Alm₆₀₋₆₃Sps₁Grs₃₋₁₀Prp₂₉₋₃₃ e Alm₆₁₋₆₄Sps₁Grs₃₋₈Prp₃₀₋₃₅ per il granato A e B, rispettivamente).

Tabella 6.1 Composizione chimica dei granati ottenuta mediante analisi puntuali alla microsonda elettronica. Le composizioni riportate sono il risultato della media dei valori acquisiti durante i transetti. Con rim1 e rim2 si intende il bordo interno e più esterno rispettivamente.

Campione	05G019B-03					
	Grt _A core	Grt _A rim1	Grt _A rim2	Grt _B core	Grt _B rim1	Grt _B rim2
N° analisi	154	60	16	111	34	13
<i>Ossidi (Wt%)</i>						
SiO ₂	38.58	38.55	38.63	38.57	38.39	37.62
TiO ₂	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	22.12	21.96	21.98	22.07	21.86	21.89
FeO	30.32	28.78	29.43	29.84	29.30	30.61
MnO	0.30	0.26	0.27	0.28	0.29	0.28
MgO	8.68	7.82	8.59	8.64	8.04	8.13
CaO	1.45	3.32	1.44	1.39	3.03	1.79
Totale	101.48	100.73	100.37	100.82	100.92	100.33
<i>Cationi</i>						
Si	2.96	2.98	2.98	2.97	2.96	2.93
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	2.01
Fe	1.95	1.86	1.90	1.92	1.89	2.00
Mn	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Mg	0.99	0.90	0.99	0.99	0.93	0.95
Ca	0.12	0.27	0.12	0.11	0.25	0.15
Totale	8.04	8.02	8.01	8.02	8.04	8.06
<i>End members</i>						
Alm	0.63	0.61	0.63	0.63	0.61	0.64
Prp	0.32	0.30	0.33	0.33	0.30	0.30
Sps	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Grs	0.04	0.09	0.04	0.04	0.08	0.05

La **Tabella 6.1** mostra variazioni in calcio da un valore di *ca.* 1.5 wt% al nucleo fino a valori massimi di *ca.* 3.5 wt% verso il bordo interno del cristallo. Nel bordo più esterno il contenuto di CaO approssima quello del nucleo (< 2 wt%). Contrariamente, FeO e MgO diminuiscono sensibilmente dal nucleo al bordo interno, per poi aumentare nuovamente verso il limite esterno dei cristalli. Questi

stessi dati sono stati poi utilizzati per costruire dei profili composizionali delle componenti almandino $[\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$, spessartina $[\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$, piropo $[\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ e grossularia $[\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3]$. I grafici ottenuti sono stati costruiti plottando lungo l'asse delle ascisse la lunghezza del transetto totale ed in ordinata le composizioni in mol%.

I profili mostrano che, come osservato nelle mappe del Ca, la concentrazione in grossularia aumenta verso il bordo dei granati, per poi diminuire nuovamente al margine esterno. Le componenti piropo ed almandino, invece, diminuiscono verso il bordo interno per poi aumentare verso il bordo esterno. Non si osserva una corrispondenza tra i pattern di zonatura chimica del granato e la distribuzione delle inclusioni policristalline al suo interno.

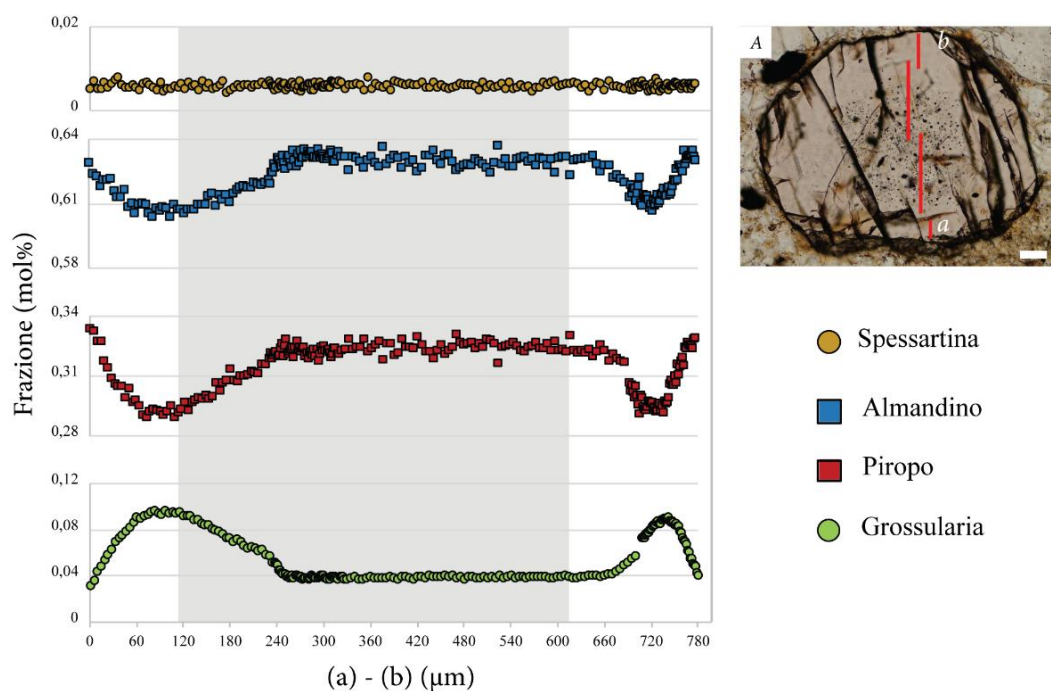


Figura 6.4 Profilo composizionale del granato A. Scala $100 \mu\text{m}$. Nel grafico la scala delle composizioni è differente per ogni componente considerata, in modo da meglio evidenziare le variazioni. Resta invece costante lo spostamento lungo il profilo; la linea rossa indica il transetto lungo il quale è stata effettuata l'analisi in microsonda; in grigio è evidenziata la regione del granato in cui si trovano la maggior parte delle inclusioni policristalline.

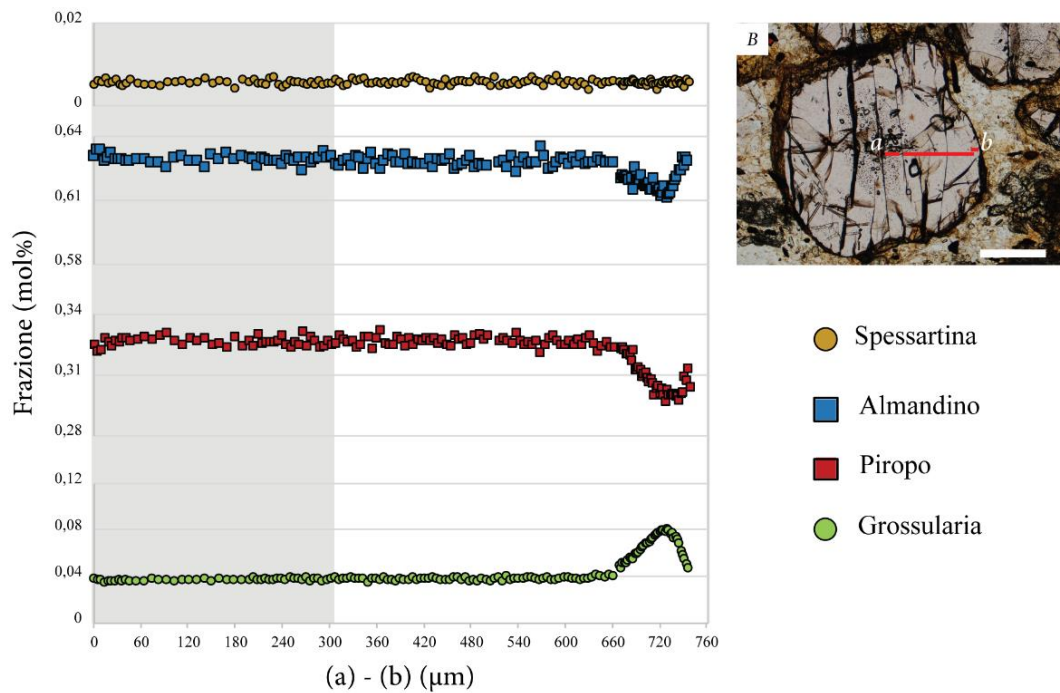


Figura 6.5 Profilo composizionale del granato B. Scala 500 μm . Nel grafico la scala delle composizioni è differente per ogni componente considerata in modo da meglio evidenziare le variazioni, resta invece costante lo spostamento lungo il profilo; la linea rossa indica il transetto lungo il quale è stata effettuata l'analisi in microsonda; in grigio è evidenziata la regione del granato in cui si trovano la maggior parte delle inclusioni policristalline.

6.2 Caratterizzazione delle inclusioni

6.2.1 Osservazioni al microscopio ottico

Le sezioni sottili sono state osservate al microscopio ottico allo scopo di identificare e classificare la tipologia delle inclusioni presenti all'interno del granato. Come già descritto in precedenza la maggior parte dei granati contenuti nella roccia è particolarmente ricca di inclusioni policristalline, ma l'attenzione si è focalizzata su di una particolare tipologia. Queste ultime possiedono delle caratteristiche comuni, come la concentrazione in aggregati (*cluster*) al nucleo del cristallo, una forma a cristallo negativo o più generalmente arrotondata e delle dimensioni molto ridotte, generalmente $\leq 10\text{-}15 \mu\text{m}$. Le inclusioni solo raramente

presentano evidenze di decrepitazione come fratture radiali. Queste inclusioni mostrano tutti i requisiti per essere classificate come inclusioni fluide *s.l.* di tipo primario (vedi capitolo 5). Sono evidenti anche delle inclusioni fluide di tipo secondario, caratterizzate da una disposizione lungo piani che rappresentano delle precedenti fratture ora sigillate.

Se osservate in luce trasmessa a nicol paralleli, le inclusioni si presentano di colore scuro a profondità variabile rispetto alla superficie del minerale ospite (**Figura 6.6**). A *nicol* incrociati si osserva al loro interno la presenza di deboli ma visibili colori di interferenza e differenti angoli di estinzione, suggerendo una possibile struttura interna policristallina (i.e. le inclusioni sembrano contenere più cristalli di natura/orientazione diversa).

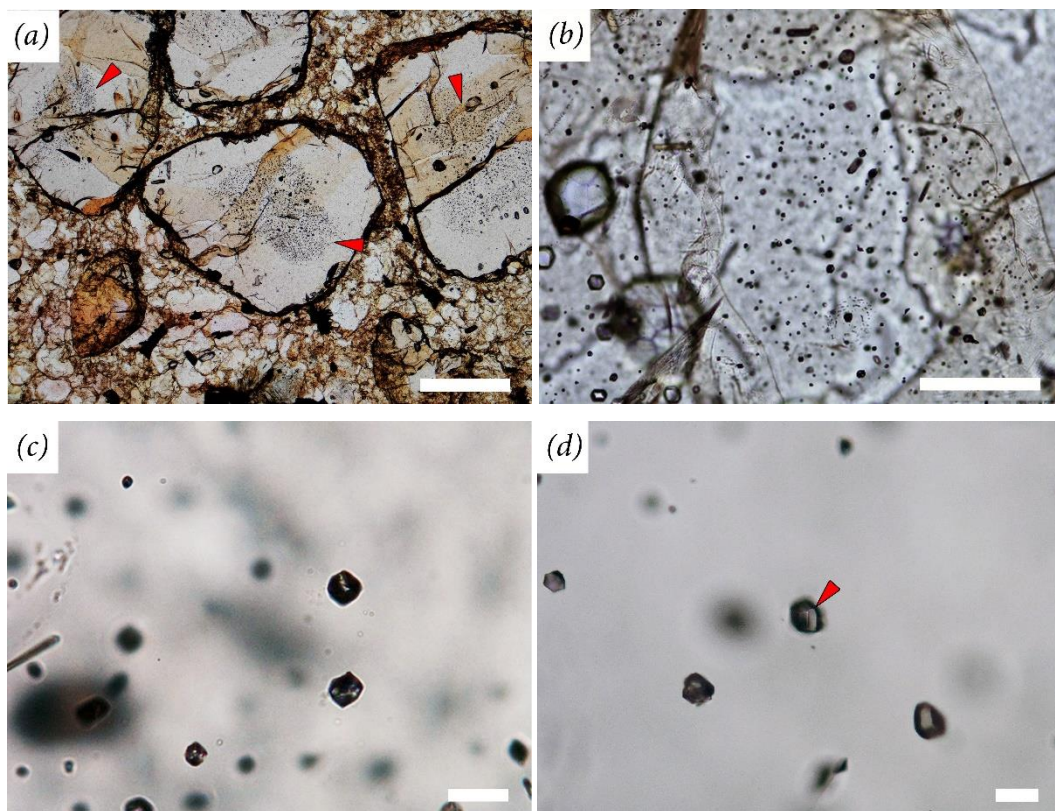


Figura 6.6 Immagini in luce trasmessa di inclusioni fluide *s.l.* presenti all'interno del granato. In (a, b) esempio di cristalli di granato contenenti cluster di inclusione (freccie rosse). Scala (a) = 500 μm . Scala (b) = 100 μm . In (c, d) è possibile osservare come le loro dimensioni siano spesso inferiori a 10 micron. Scala = 10 μm ; A cristallo negativo (d). Scala = 10 μm .

6.2.2 Risultati delle analisi SEM

In primo luogo è stata effettuata una mappa digitale di ogni sezione al microscopio ottico, sia in luce trasmessa che in luce riflessa, in modo tale da avere a disposizione un riferimento digitale sul quale potessero essere indicati i granati selezionati. I minerali sono stati selezionati mediante un uso combinato di luce riflessa e trasmessa che ha permesso di individuare le inclusioni più promettenti presenti sulla superficie del granato. Nonostante le modeste dimensioni in alcuni casi è stato possibile osservare già al microscopio ottico la presenza di più fasi cristalline o facce di cristalli all'interno della stessa inclusione (**Figura 6.7**). Sono state scartate eventuali inclusioni primarie con evidenti segni di decrepitazione o fratturazione.

Al termine delle osservazioni sono stati selezionati 60 granati:

- 15 granati dalla sezione 05G019B-YZ01;
- 17 granati dalla sezione 05G019B-YZ02;
- 22 granati dalla sezione 05G019B-YZ03;
- 6 granati dalla sezione 05G019B-YZ04.

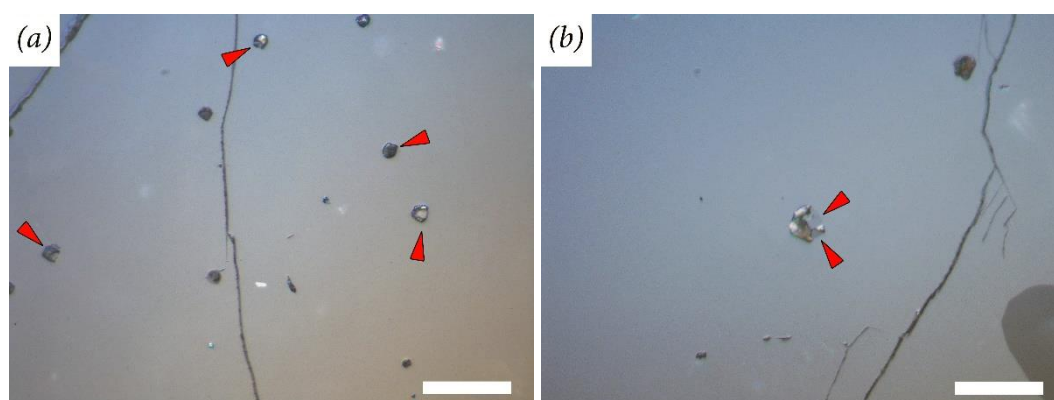


Figura 6.7 (a) Immagine in luce riflessa di inclusioni fluide s.l. analizzate (freccie rosse), posizionate sulla superficie del granato. Scala 20 μm . (b) Si osserva chiaramente la presenza di fasi cristalline racchiuse all'interno della struttura individuabili grazie a contorni regolari e distinti (freccie rosse). Scala 20 μm .

➤ Osservazioni in modalità SE e BSE

Dopo la metallizzazione delle sezioni mediante l'applicazione di un sottile film di grafite sulla superficie del campione, i granati selezionati sono stati riesaminati ad alti ingrandimenti utilizzando sia gli elettroni secondari (SE) che gli elettroni retrodiffusi (BSE) per ottenere indicazioni geometriche e composizionali. Questa prima parte di analisi al SEM è stata effettuata presso il Dipartimento di Petrologia e Geochimica dell'Università *Eötvös Loránd* di Budapest.

Per ogni granato osservato è stato acquisito uno spettro EDS (*Figura 6.8*) in modo da poterlo utilizzare come riferimento nel caso la misurazione degli elementi fosse contaminata dalle fasi vicine o dal bordo dell'inclusione.

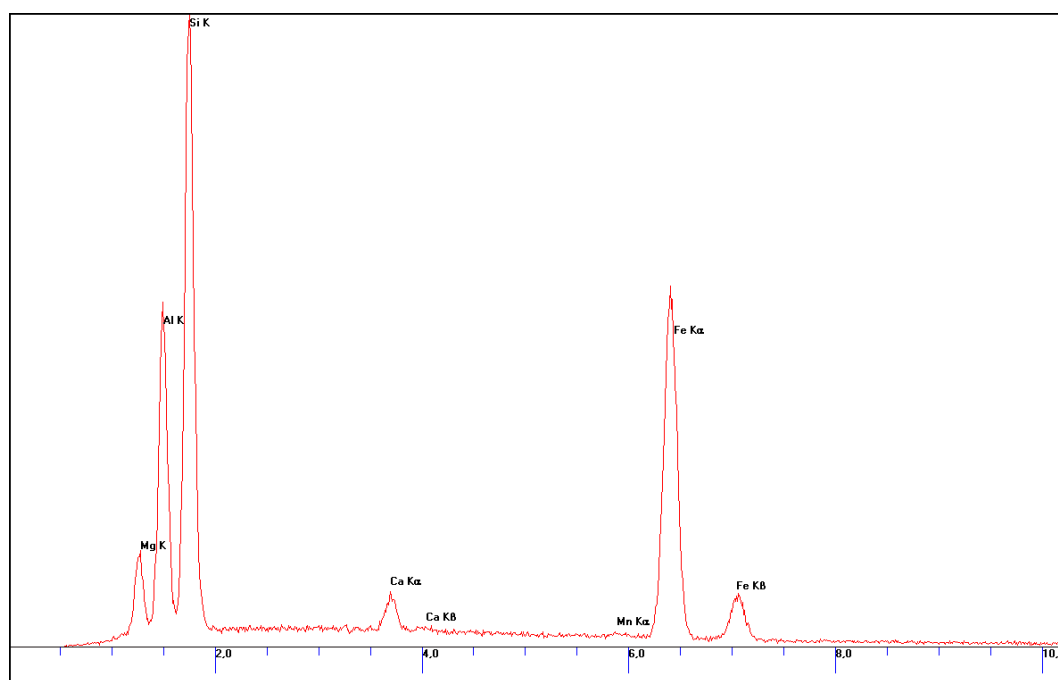


Figura 6.8 Immagine di uno spettro EDS del granato ospite (sezione 05G019BYZ-03). La componente principale sembra essere quella ricca in Fe (almandino) come verificato dall'analisi in microsonda. Sono presenti minori contenuti di Ca e Mg. Il Mn è quasi assente.

Decine di inclusioni policristalline sono poi state osservate, le cui dimensioni sono generalmente comprese tra i 5 e i 15 μm di diametro. Essendo inclusioni non integre e poste sulla superficie del minerale talvolta appaiono totalmente o parzialmente svuotate del loro contenuto e talvolta riempite di

materiale proveniente dai processi di preparazione della sezione sottile.

Le analisi hanno permesso di raccogliere molti spettri composizionali delle fasi presenti nelle inclusioni e, in alcuni casi, identificare la fase analizzata. Tuttavia, un successivo studio in spettroscopia Raman è stato poi necessario per poter identificare in modo certo la maggior parte delle fasi mineralogiche osservate nelle inclusioni.

Di seguito sono presentate le immagini delle fasi solide osservate ed i relativi spettri composizionali EDS associati.

→ *Quarzo*

La maggior parte delle inclusioni contiene una fase solida il cui spettro EDS è caratterizzato dal picco molto evidente del Si. Le quantità molto ridotte di Mg, Al e Fe sono da imputare alla contaminazione del granato ospite (*Figura 6.10*). Questa fase è quasi certamente quarzo.

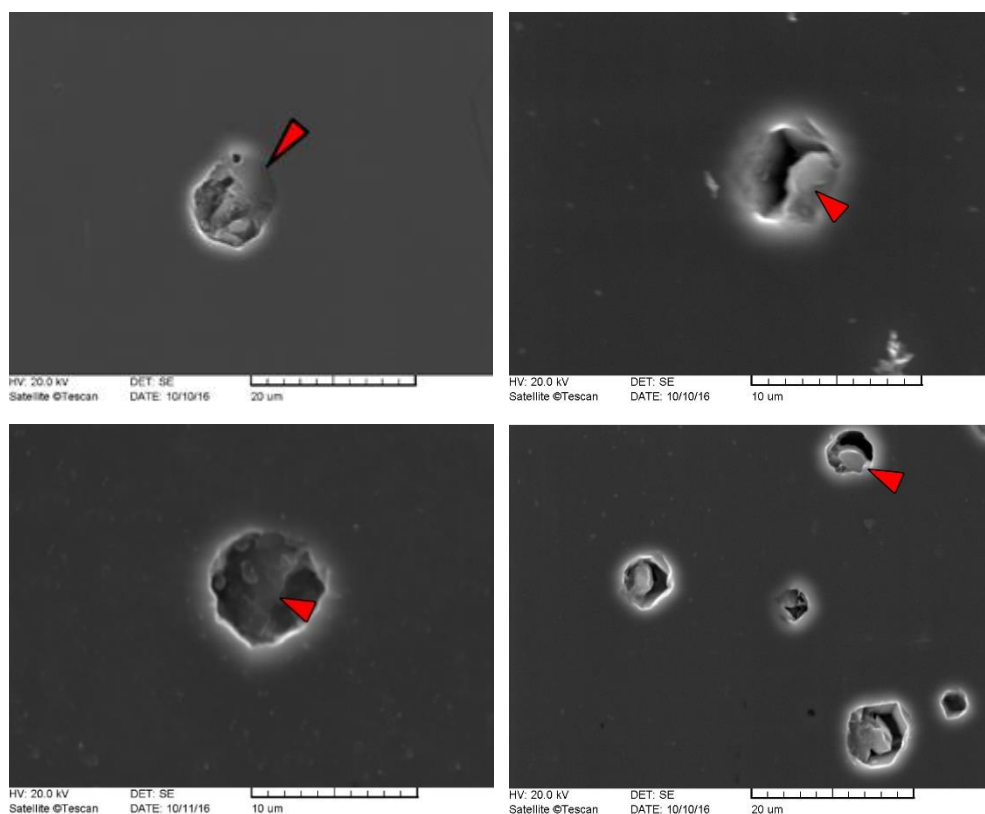


Figura 6.9 Immagini SEM-SE di inclusioni policristalline. La freccia rossa è riferita alla fase solida costituita in prevalenza da silicio (quarzo).

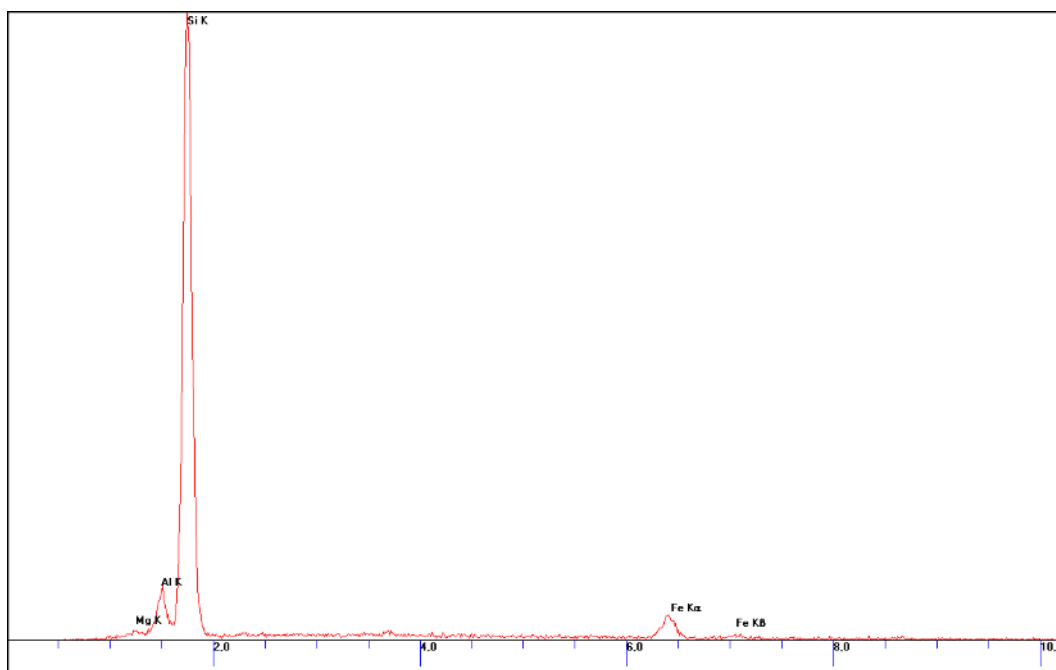


Figura 6.10 Immagine di uno spettro EDS di una delle fasi cristalline evidenziate dalle frecce rosse in **Figura 6.9**.

→ *Fasi solide (non silicatiche) ricche in Fe e Mg*

All'interno delle inclusioni sono molto ricorrenti delle fasi solide il cui spettro EDS è caratterizzato dall'abbondanza di Fe e Mg (**Figura 6.12**). La presenza di altri elementi è quasi certamente dovuta alla contaminazione del granato (**Figura 6.8**). Un particolare arricchimento in Fe è sempre visibile in prossimità dei bordi dell'inclusione e nelle cavità di esse. Se il picco del Si dovesse essere associato interamente al granato, le fasi in **Figura 6.11** potrebbero rappresentare minerali non silicatici, probabilmente carbonati, ricchi in Fe e Mg.

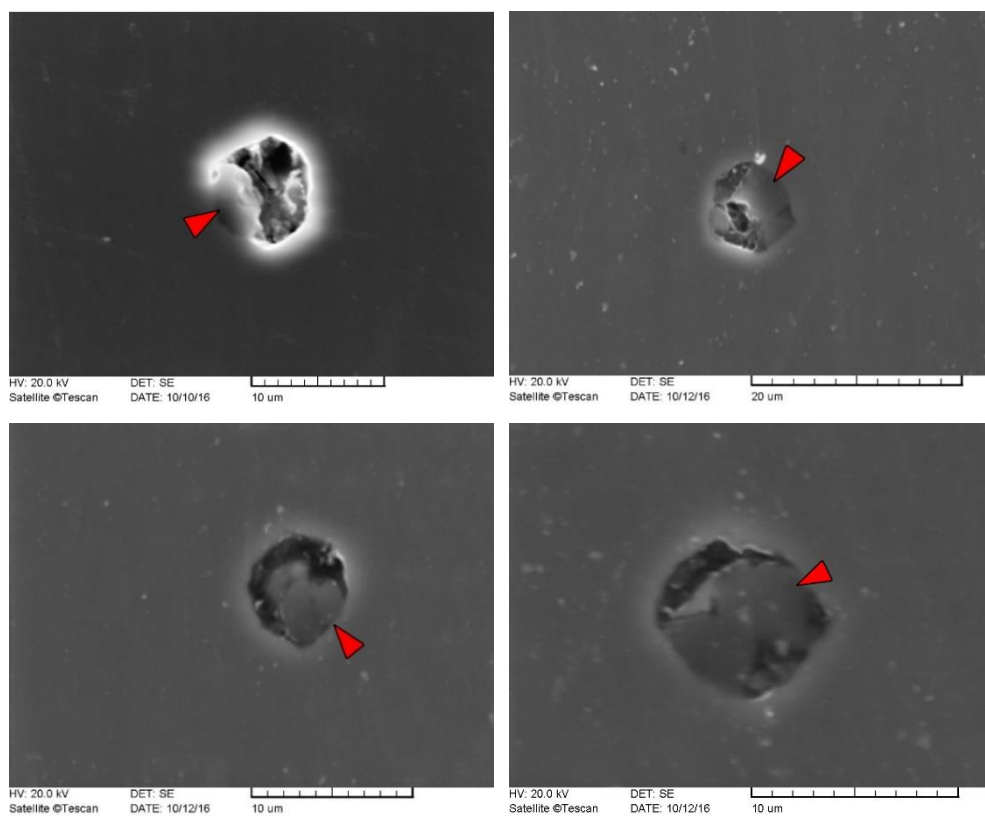


Figura 6.11 Immagini SEM-SE di inclusioni policristalline. La freccia rossa è riferita alle fasi solide costituite in prevalenza da Fe e Mg.

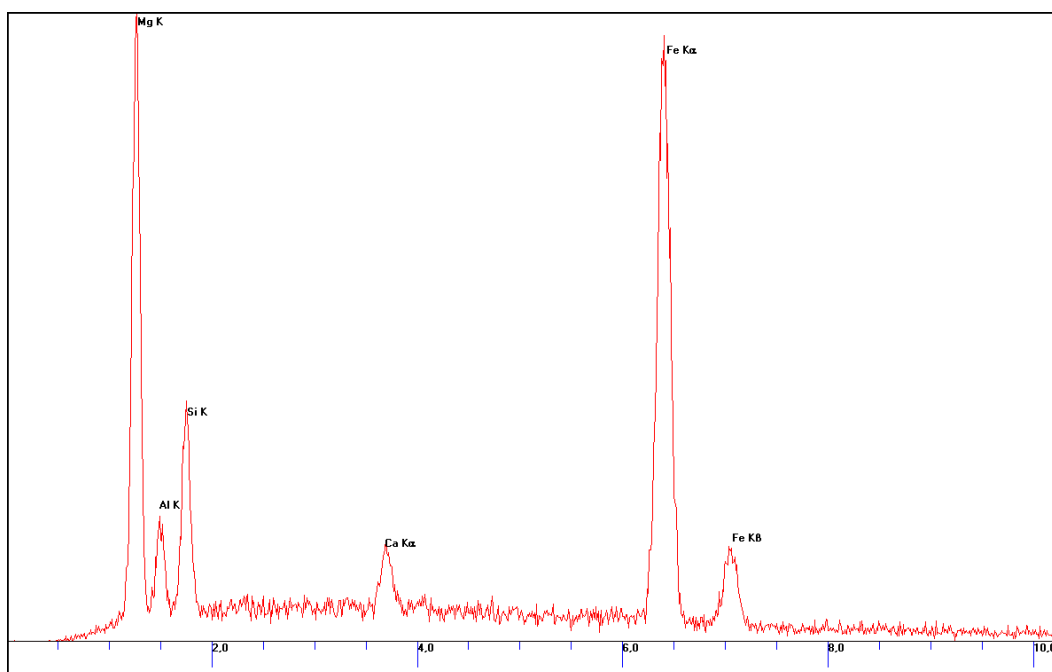


Figura 6.12 Immagine di uno spettro EDS rappresentativo delle fasi cristalline contenenti in prevalenza Fe e Mg (freccie rosse in Figura 6.11).

→ *Calcio*

Alcune delle fasi solide osservate presentano uno spettro EDS caratterizzato da una particolare abbondanza in Ca. Tenendo conto del contributo del granato ospite nello spettro analizzato la fase cristallina potrebbe rappresentare anche in questo caso, un minerale non silicatico, probabilmente un carbonato.

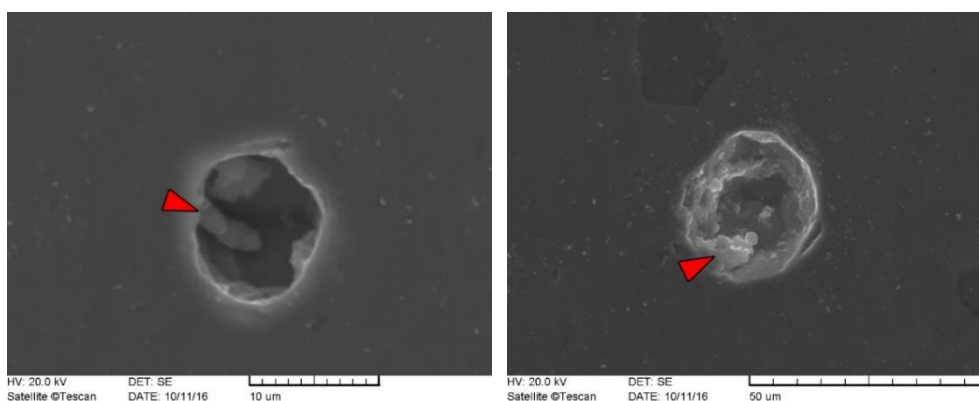


Figura 6.13 Immagini SEM-SE di inclusioni policristalline. La freccia rossa è riferita alle fasi solide costituite in prevalenza da Ca.

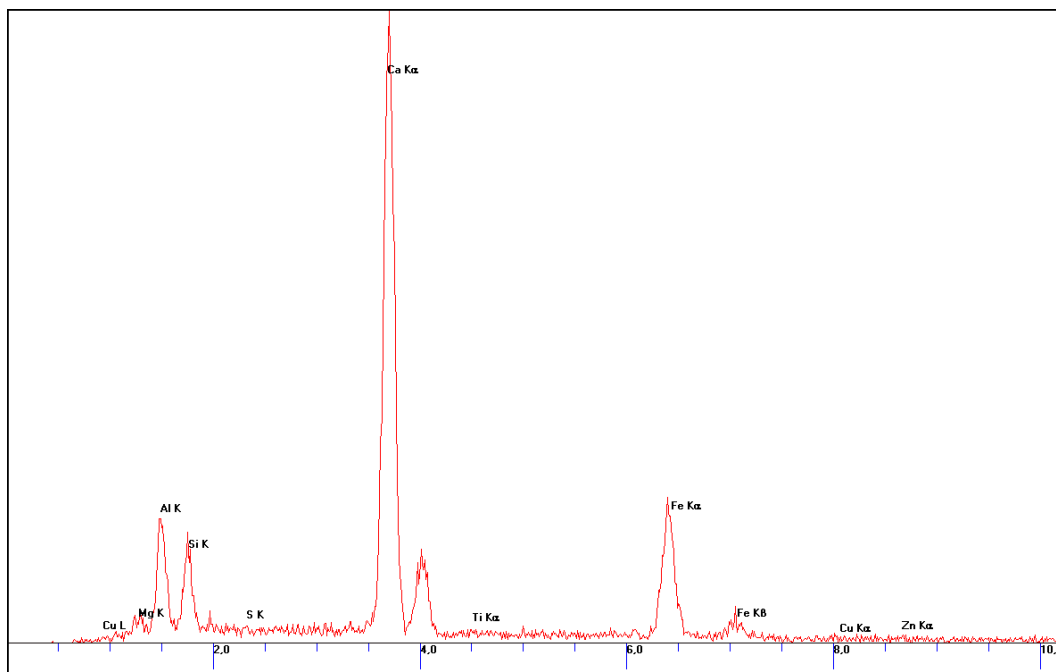


Figura 6.14 Immagine di uno spettro EDS rappresentativo delle analisi su fasi cristalline contenenti in prevalenza Ca.

→ Altre fasi minori

All'interno delle inclusioni analizzate sono state trovate anche fasi minori, identificate come zirconio (**Figura 6.15**), biotite (**Figura 6.16**), plagioclasio (**Figura 6.17**) staurolite (**Figura 6.18**) e fasi solide contenenti in prevalenza Al (**Figura 6.19**), probabilmente corindone.

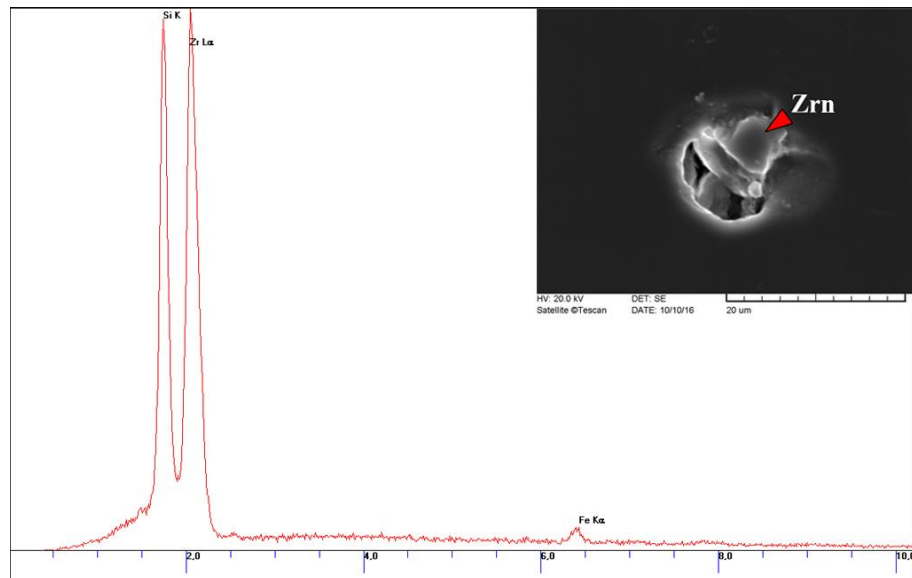


Figura 6.15 A destra immagine SE di un'inclusione contenente zirconio (Zrn). A sinistra il suo relativo spettro EDS; Abbreviazione in accordo con Kretz (1983).

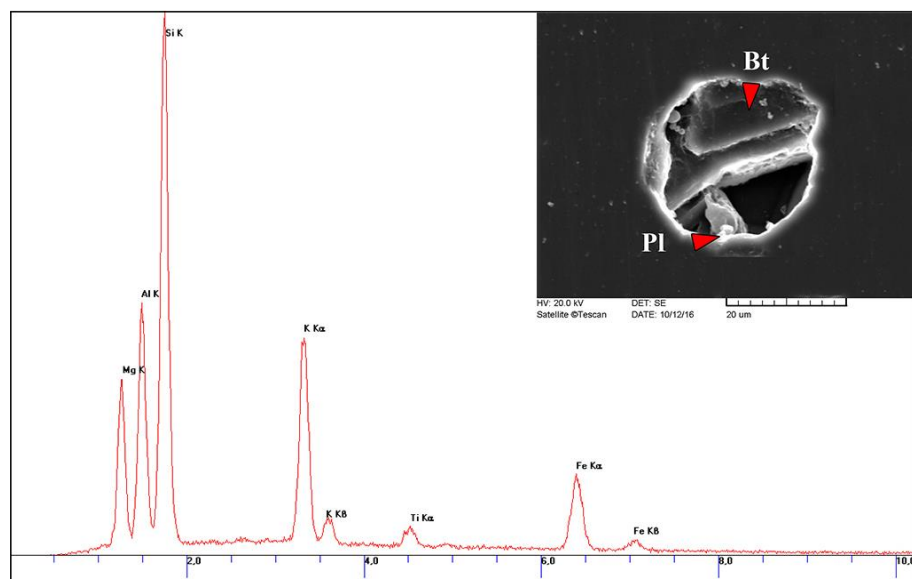


Figura 6.16 A destra immagine SE di un'inclusione contenente biotite (Bt). A sinistra il suo relativo spettro EDS.

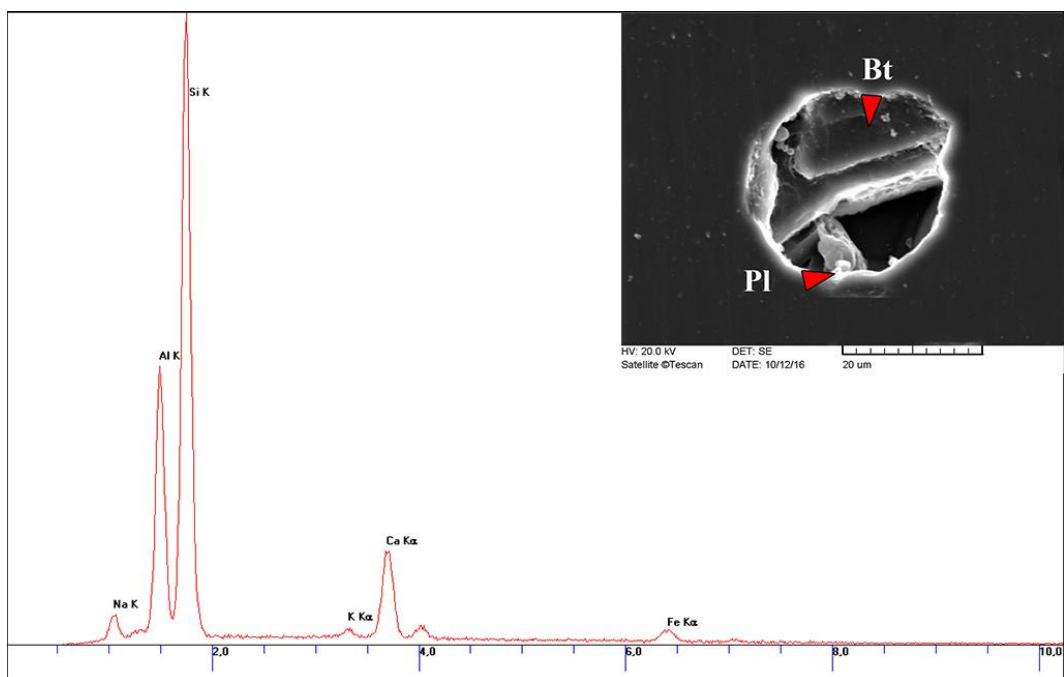


Figura 6.17 A destra immagine SE di un'inclusione contenente plagioclasio (Pl). A sinistra il suo relativo spettro EDS.

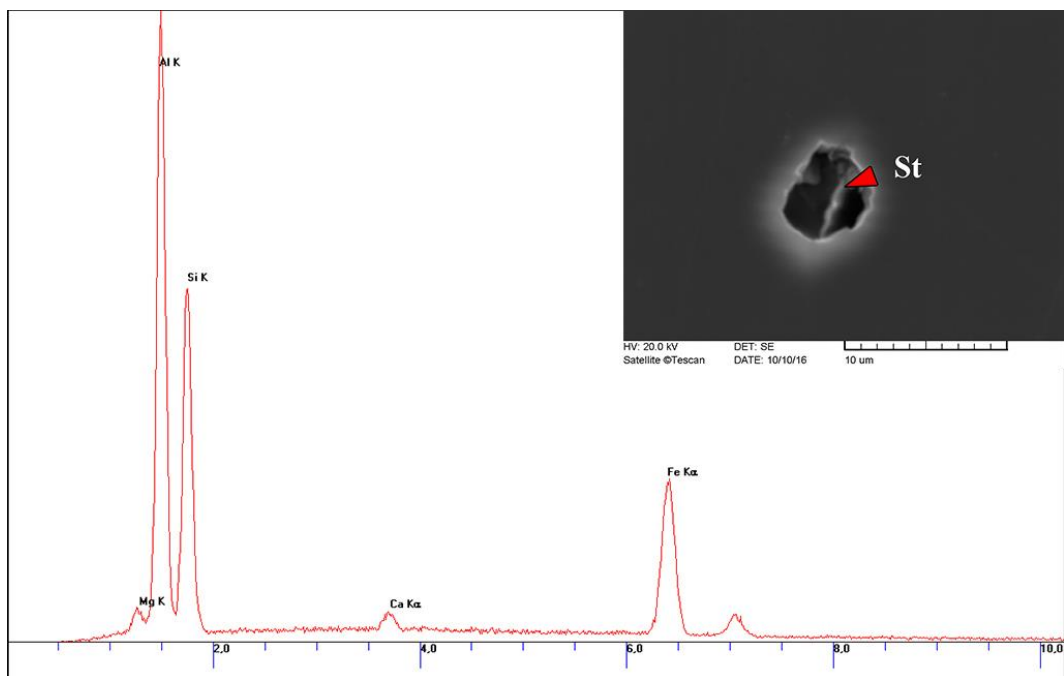


Figura 6.18 A destra immagine SE di un'inclusione contenente staurolite (St). A sinistra il suo relativo spettro EDS.

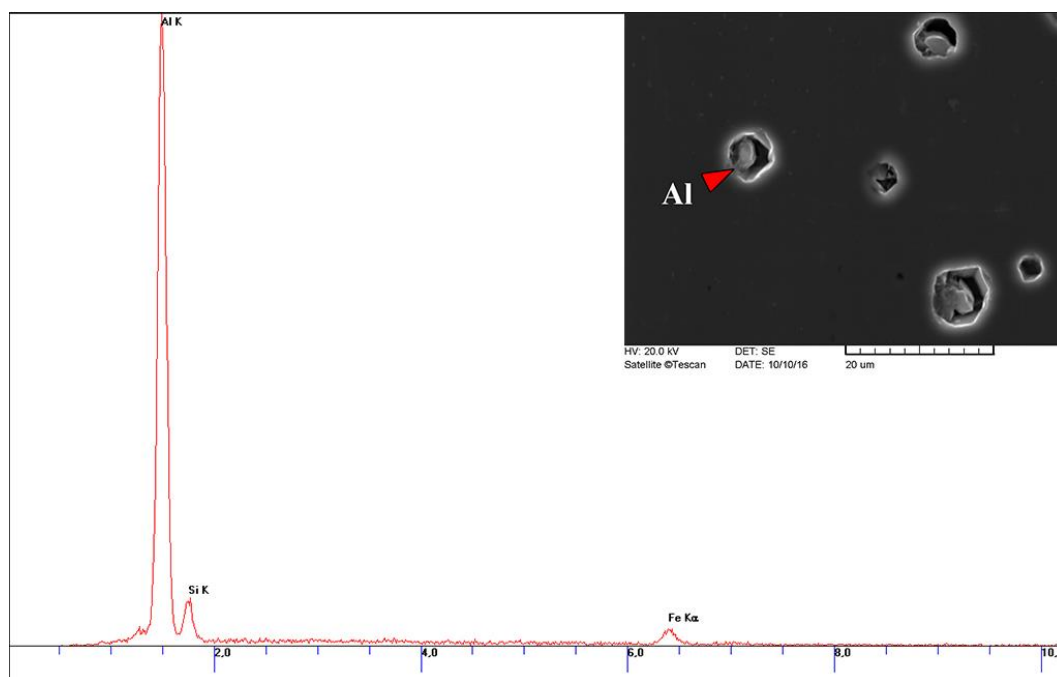


Figura 6.19 A destra immagine SE di un'inclusione contenente in prevalenza alluminio (Al). A sinistra il suo relativo spettro EDS.

Nelle inclusioni in cui il materiale è stato quasi completamente rimosso durante la preparazione del campione si osserva una forma a cristallo negativo sul fondo dell'inclusione (**Figura 6.20 a,b**).

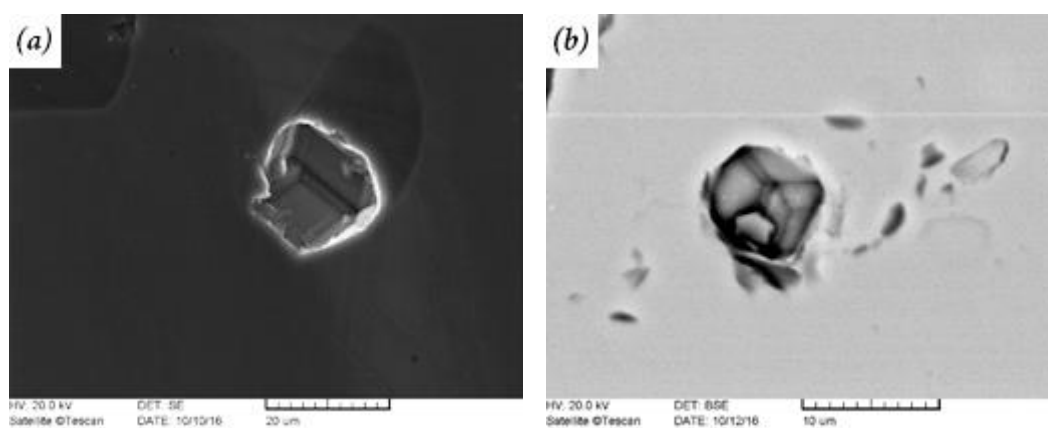


Figura 6.20 (a) Immagine SEM-SE di un'inclusione con forma a cristallo negativo. In (b) immagine SEM-BSE di un'inclusione svuotata del suo contenuto con forma a cristallo negativo sul fondo.

Presso il Dipartimento di Geoscienze di Padova le sezioni **05G019B-YZ01** e **05G019B-YZ02** sono state nuovamente esaminate con lo scopo di verificare l'eventuale presenza di cristalli di carbonato nella matrice della roccia, che tuttavia sono risultati assenti. In tale occasione sono state acquisite immagini BSE di microstrutture della roccia, mostrate nel capitolo 4. Durante questa fase si sono osservate delle inclusioni policristalline contenenti quarzo, biotite e silicati di alluminio. Queste inclusioni sono di dimensioni maggiori ($> 20 \mu\text{m}$) rispetto a quelle caratterizzate precedentemente e coesistono nello stesso cluster (**Figura 4.15 a,b**). Potrebbe trattarsi di “nanograniti” o “nanogranitoidi” in accordo con Cesare et al. (2015) e Bartoli et al. (2016).

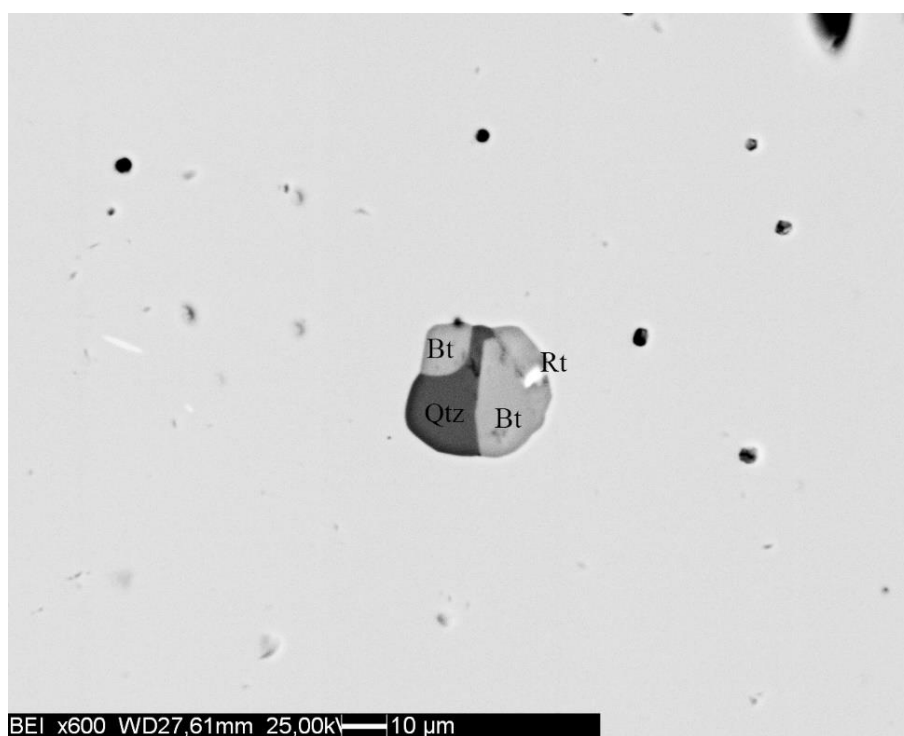


Figura 6.21 (a) immagine SEM-BSE di “nanogranito” con associazione di biotite, quarzo e rutilo, quest’ultimo reso visibile dalla sua chiara colorazione nell’immagine a BSE.

6.2.3 Risultati delle analisi in spettroscopia Raman

Tra le inclusioni precedentemente studiate al SEM le più rappresentative (e.g., **Figura 6.22a,b**) sono state selezionate per studio tramite spettroscopia Raman per identificare le fasi cristalline Raman-attive presenti. Prima di procedere con l'analisi la metallizzazione è stata rimossa.

Al termine di questa sessione analitica sono stati acquisiti un totale di:

- 23 spettri dalla sezione 05G019B-01;
- 18 spettri dalla sezione 05G019B-02;
- 29 spettri dalla sezione 05G019B-03;
- 12 spettri dalla sezione 05G019B-04;

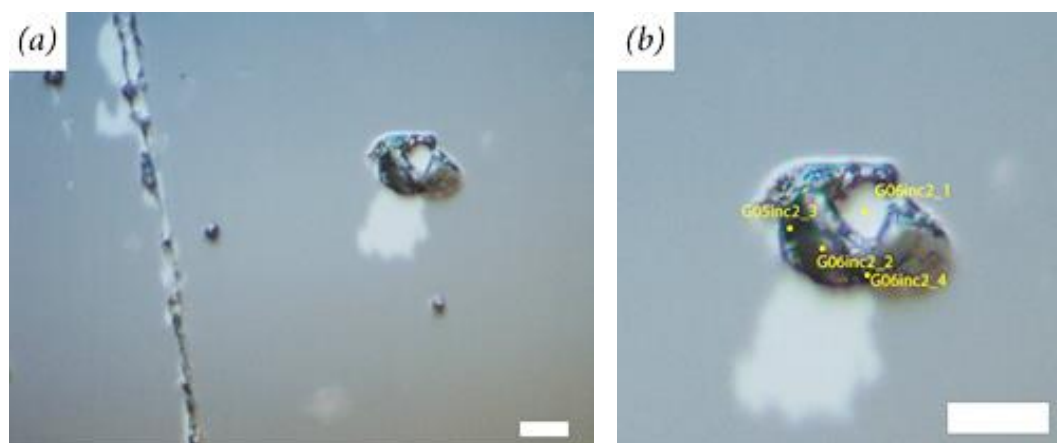


Figura 6.22 (a) *inclusione policristallina superficiale. Si osserva la presenza di una superficie distinta all'interno di essa determinata dalla presenza di una fase solida. Scala = 10 μm .* (b) *Ingrandimento della stessa inclusione. In giallo sono indicati come esempio i punti analisi effettuati alla Raman.*

La visualizzazione degli spettri Raman acquisiti è stata effettuata mediante l'utilizzo del *software Omnic for Dispersive Raman*, di produzione della *Thermo Fisher Scientific*, e del *software LabSpec Version 5.41.15* prodotto dalla *Horiba Scientific*. I vari spettri acquisiti sono stati esaminati e comparati tramite l'utilizzo di alcuni database di spettri disponibili in rete: *Ruff project database* (Lafuente et al., 2015), e *Hand book of Minerals Raman Spectra* reso disponibile in rete da *Laboratoire de Géologie de Lyon* e mediante confronto con materiale bibliografico.

Per ogni spettro Raman è stata effettuata una correzione polinomiale automatica del fondo, il grado di equazione polinomiale è variato tra 4 e 6. La maggior parte delle fasi mineralogiche determinate appartiene alla famiglia dei silicati, carbonati ed ossidi, in aggiunta alla grafite come elemento nativo (**Figura 6.23**). Nelle figure, i valori delle posizioni dei picchi negli spettri delle fasi sono espressi in cm^{-1} .

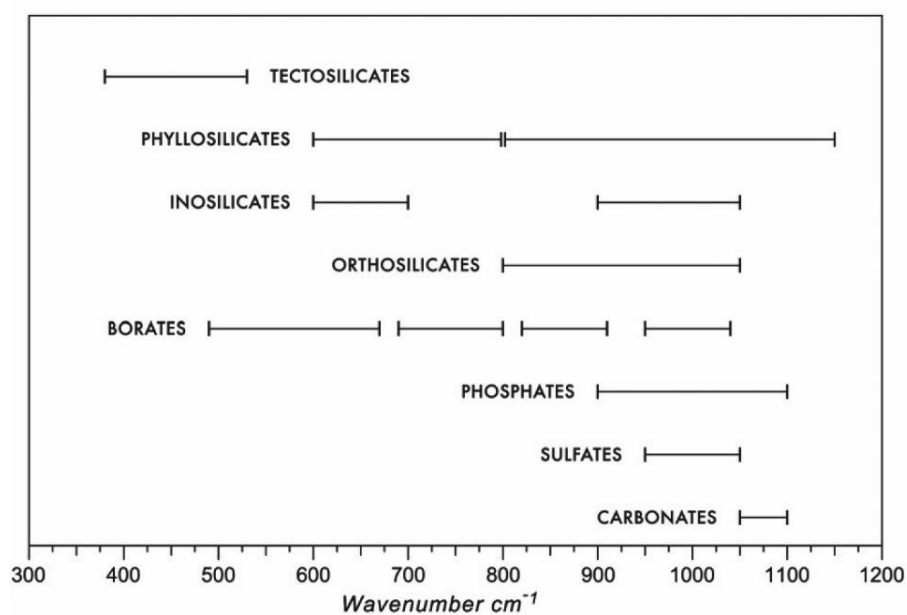


Figura 6.23 Immagine rappresentativa dei modi vibrazionali Raman per le classi di silicati, borati, fosfati, solfati e carbonati. Da Frezzotti et al. (2012)

➤ Determinazione delle fasi solide

→ *Granato*

La caratterizzazione dei picchi Raman caratteristici della fase ospite rappresenta un passaggio importante e da effettuare prima dell'analisi delle fasi nelle inclusioni, poiché rappresenta un termine di paragone per discriminare eventuali segnali provenienti da fasi differenti incluse in questo minerale (Frezzotti et al., 2012).

Lo spettro Raman del granato è generalmente costituito da tre intensi picchi posizionati rispettivamente a circa 350 cm^{-1} (dovuto a vibrazioni rotazionali del tetraedro SiO_4) ed a circa 550 e 900 cm^{-1} rispettivamente, dovuti a vibrazioni di *bending e stretching* interno dei tetraedri SiO_4 (**Figura 6.24**) (Kolesov & Geiger, 1998). Bande ad intensità minore sono individuabili nella regione dello spettro compresa tra 100 e 400 cm^{-1} . Le variazioni in soluzione solida possono comportare degli spostamenti nella posizione dei relativi picchi di maggiore intensità.

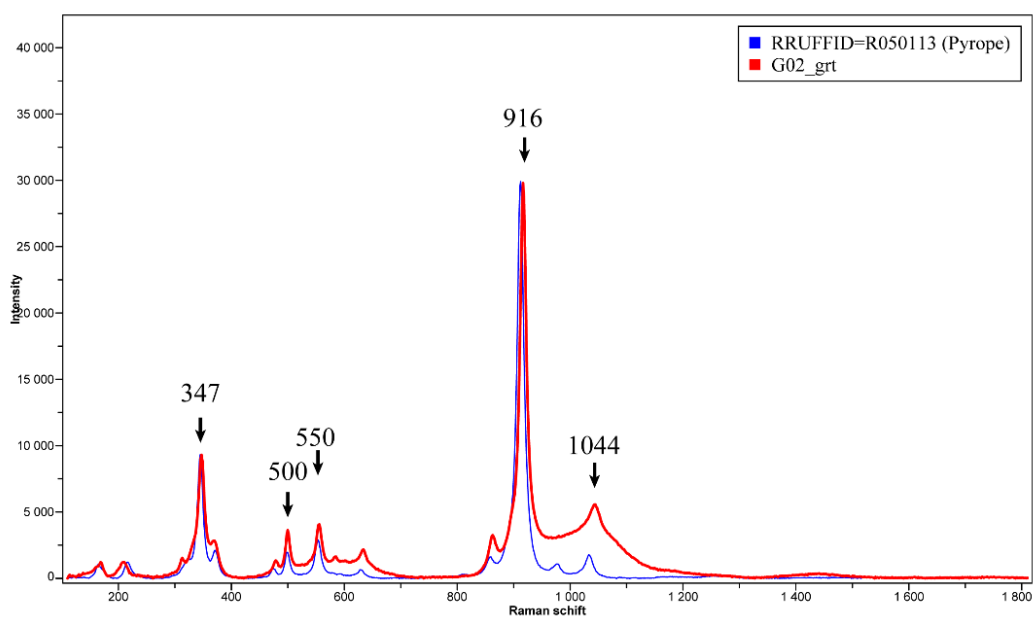


Figura 6.24 In rosso lo spettro Raman del granato misurato. In blu lo spettro Raman del piropo pubblicato da Lafuente et al. (2015).

→ *Quarzo*

In spettroscopia Raman il quarzo è caratterizzato da 10 picchi principali che appaiono in un intervallo compreso tra i 100 e 1250 cm^{-1} (**Figura 6.25**). Il suo picco più intenso, dovuto a vibrazioni di *bending* degli angoli O-Si-O oppure Si-O-Si, interni al tetraedro, è collocato a 464 cm^{-1} con delle bande sussidiarie secondarie a 128, 205, 355 e 394 cm^{-1} (Enami et al., 2007). Alcuni picchi sono inoltre visibili a *ca.* 1000 e 1150 cm^{-1} se sono dovuti a movimenti rispettivamente di *stretching* e di compressione (Etchepare et al., 1974).

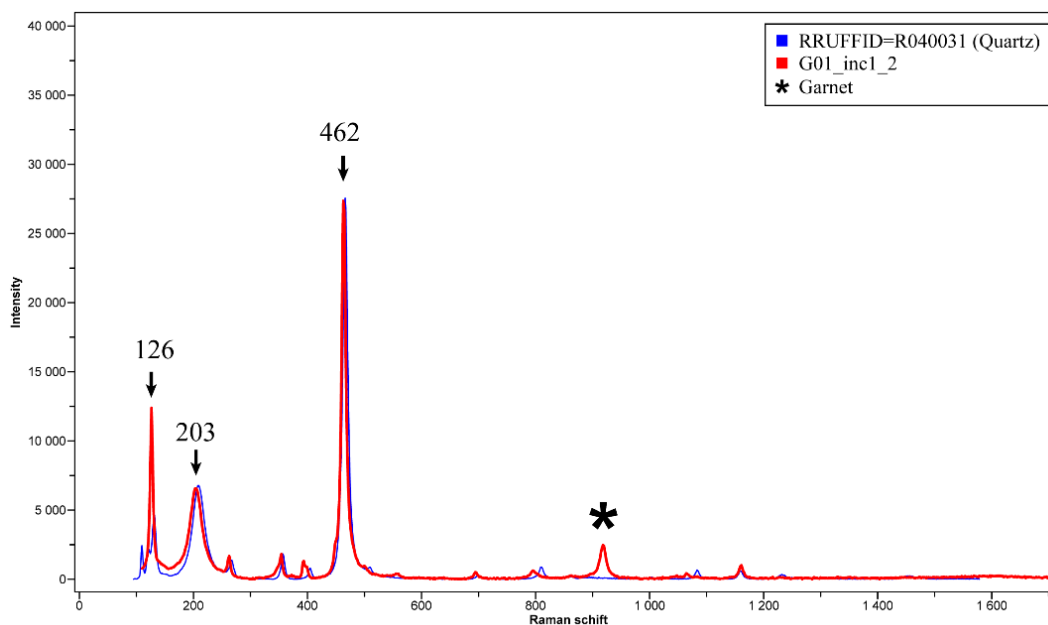


Figura 6.25 In rosso lo spettro Raman del quarzo analizzato. In blu lo spettro Raman del quarzo pubblicato da Lafuente et al. (2015).

→ Grafite

Lo spettro Raman dei materiali carbonacei consiste di due regioni spettrali distinte principali, una compresa tra 1200 e 1700 cm^{-1} , ed una seconda compresa tra 2300 e 3300 cm^{-1} (Tuinstra & Koenig, 1970). Un cristallo di grafite ben cristallizzato mostra una banda Raman molto intensa a *ca.* 1580 cm^{-1} (Cesare & Maineri, 1999; Frezzotti et al., 2012). Nella grafite microcristallina, a bassa cristallinità, la presenza di difetti comporta la comparsa di un picco a *ca.* 1350 cm^{-1} la cui intensità è inversamente proporzionale alla dimensione della porzione cristallizzata di materiale (Tuinstra & Koenig, 1970) (**Figura 6.26**). Un'ulteriore banda può essere osservata a *ca.* 1662 cm^{-1} , risultante anch'essa dalla diminuzione nell'ordine strutturale (Cesare & Maineri, 1999; Frezzotti et al., 2012).

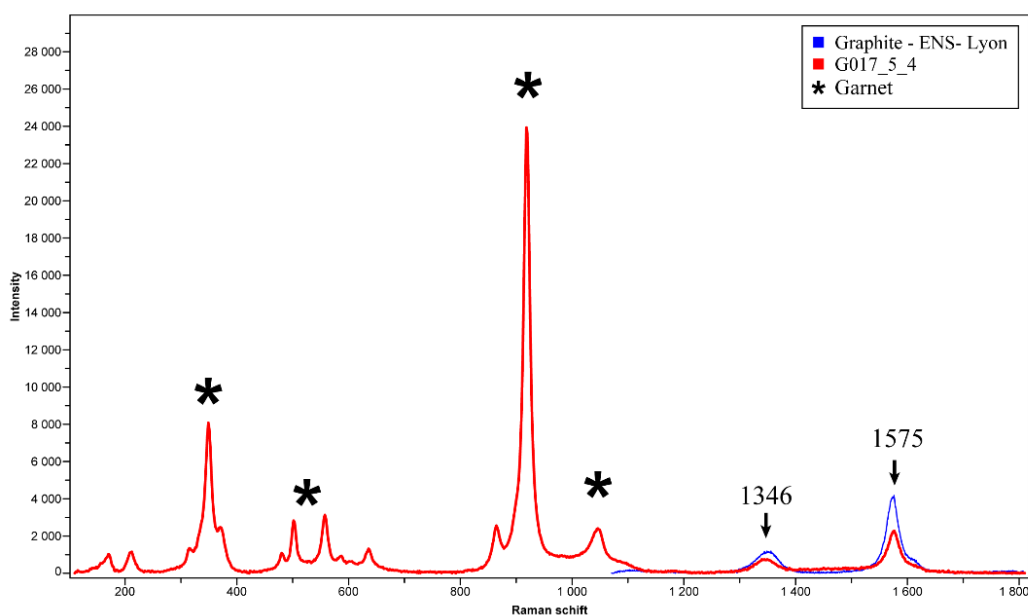


Figura 6.26 In rosso lo spettro Raman della grafite misurata. In blu lo spettro Raman della grafite pubblicato in *Handbook of Minerals Raman Spectra, (2000-2017)*. Si osserva la presenza di un picco posto a 1346 cm^{-1} indice di una grafite a bassa cristallinità.

→ *Rutilo*

Il rutilo presenta quattro principali modi Raman attivi: A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g che corrispondono alle vibrazioni degli atomi di ossigeno (Frank et al., 2012). I picchi di maggiore intensità sono visibili a 609, 444 e 238 cm^{-1} mentre picchi più deboli a 920, 696 e 139 cm^{-1} (Frezzotti et al., 2012) (**Figura 6.27**).

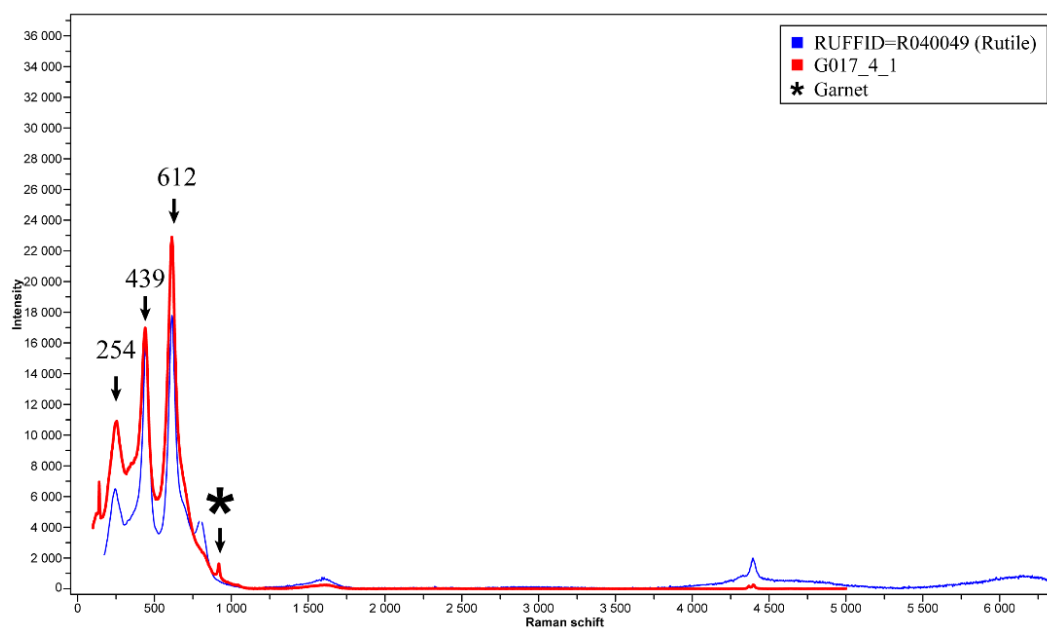


Figura 6.27 In rosso lo spettro Raman del rutilo misurato. In blu lo spettro Raman del rutilo pubblicato da Lafuente et al. (2015).

→ *Corindone*

Il corindone presenta sette modi vibrazionali attivi in spettroscopia Raman ($2 A_{1g}$ e $5 E_g$). Il suo spettro è caratterizzato da picco di maggiore intensità a 417 cm^{-1} . Picchi meno intensi si osservano a 750 , 644 e 378 cm^{-1} (Frezzotti et al., 2012) (**Figura 6.28**).

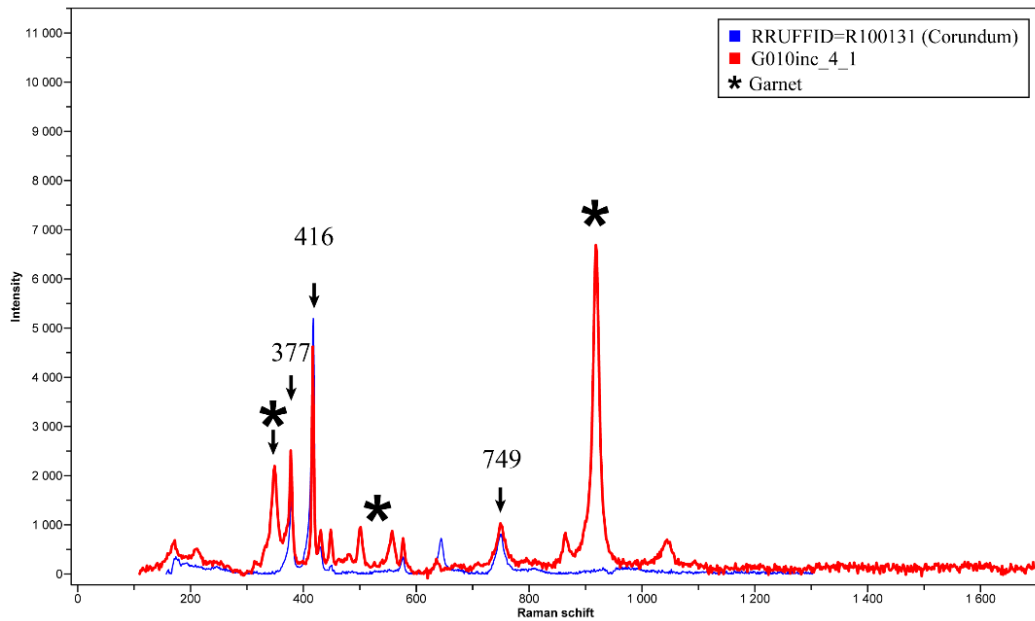


Figura 6.28 In rosso lo spettro Raman del corindone misurato. In blu lo spettro Raman del corindone pubblicato da Lafuente et al. (2015).

➤ Carbonati

In spettroscopia Raman lo ione carbonato $[\text{CO}_3]^{2-}$ è caratterizzato da tre principali modi vibrazionali interni distinti e visibili nell'intervallo tra i 400 e 1400 cm^{-1} . Generalmente i picchi più intensi compaiono a *ca.* 1050-1100 cm^{-1} e sono dovuti alle vibrazioni di *stretching* simmetriche del gruppo carbonato. Picchi di più debole intensità sono osservati in prossimità di 700 e 1400 cm^{-1} e sono dovuti rispettivamente ai movimenti di *in-plane bending* e *stretching* asimmetrico dello ione CO_3 . I differenti carbonati mostrano alcune similarità nei modi vibrazionali, specialmente nelle regioni prossime a 1100 cm^{-1} , mentre evidenti differenze sono osservabili nella regione compresa tra i 100-300 cm^{-1} (Frezzotti et al., 2012).

La rielaborazione degli spettri Raman acquisiti ha permesso di determinare differenti tipologie di carbonati presenti nelle inclusioni policristalline come: magnesite (MgCO_3) e siderite (FeCO_3), generalmente dominanti, e più rare calcite (CaCO_3) e dolomite (CaMgCO_3) (**Figura 6.29; Figura 6.30; Figura 6.31; Figura 6.32**).

→ Siderite

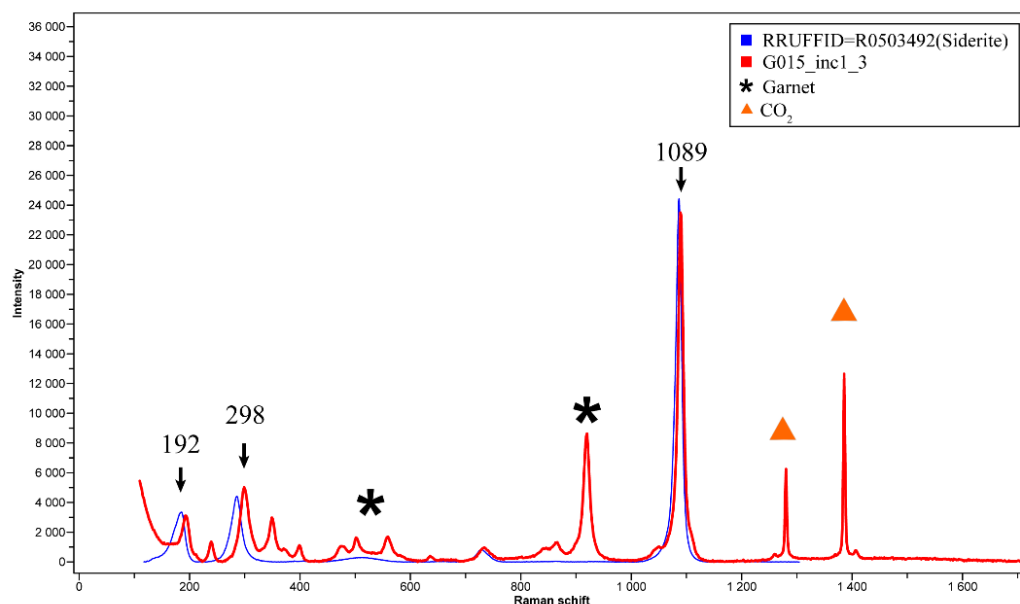


Figura 6.29 In rosso lo spettro Raman della siderite analizzata. In blu lo spettro Raman della siderite pubblicata da Lafuente et al. (2015). Si osserva il picco a *ca.* 900 cm^{-1} proveniente dal granato ospite.

→ *Magnesite*

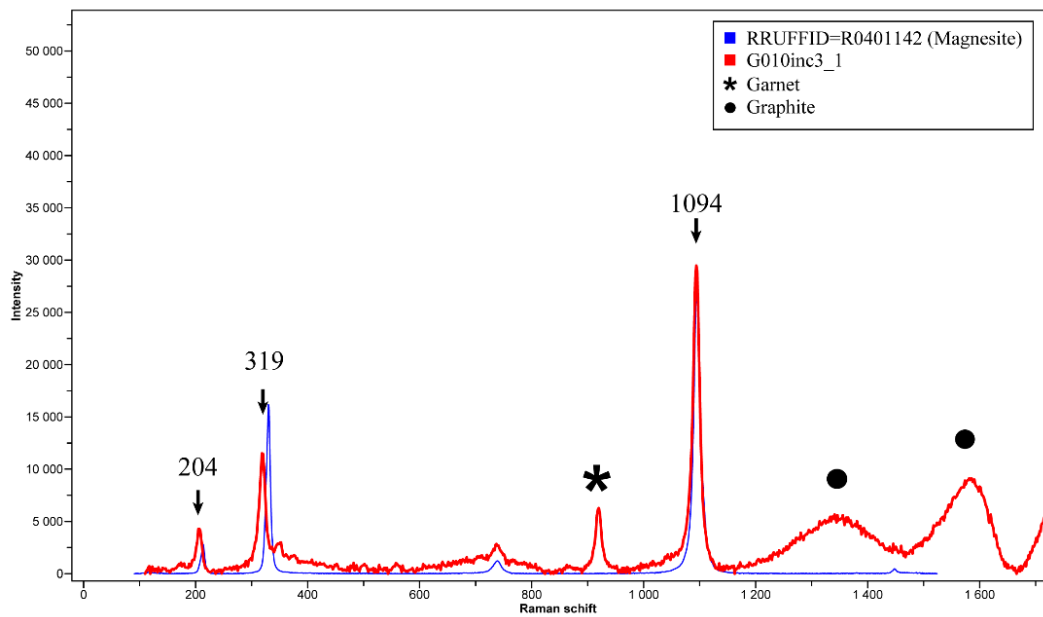


Figura 6.30 In rosso lo spettro Raman della magnesite analizzata. In blu lo spettro Raman della magnesite pubblicato da Lafuente et al. (2015).

→ *Calcite*

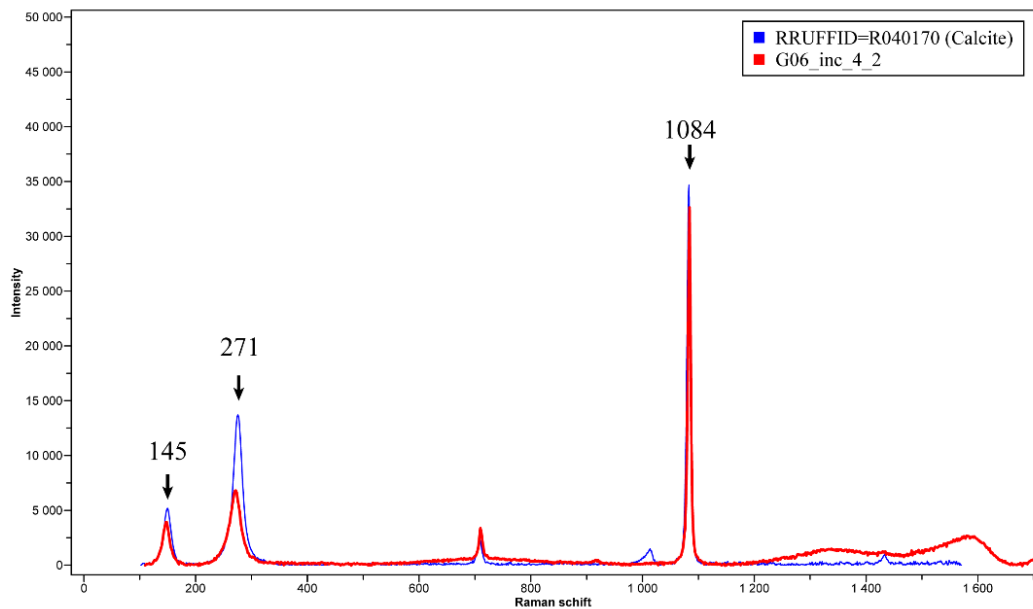


Figura 6.31 In rosso lo spettro Raman della calcite analizzata. In blu lo spettro Raman della calcite pubblicato da Lafuente et al. (2015).

→ *Dolomite*

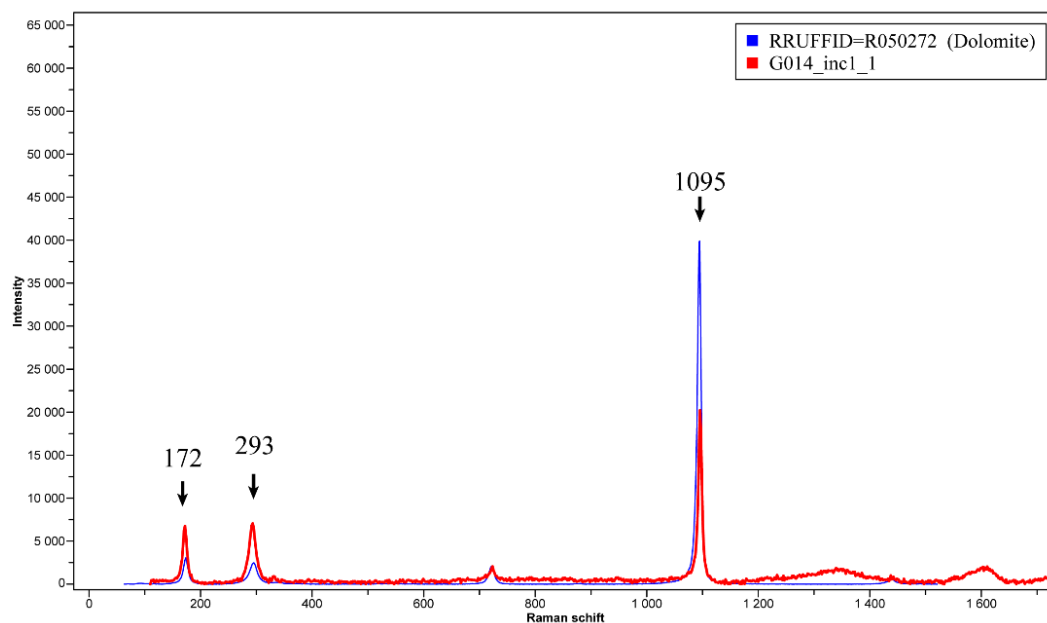


Figura 6.32 In rosso lo spettro Raman della dolomite analizzata. In blu lo spettro Raman della dolomite pubblicato da Lafuente et al. (2015).

➤ Caratterizzazione della soluzione solida Magnesite-Siderite

Lo spettro Raman di una fase mineralogica è strettamente legato alla sua struttura cristallina. Per la stessa struttura un cambiamento nella natura degli atomi comporta una variazione della resistenza dei legami chimici e nella massa atomica, con conseguenze nelle frequenze di vibrazione e quindi nella posizione dei picchi Raman.

Nei carbonati, la sostituzione di Fe^{2+} e Mg^{2+} all'interno della soluzione solida tra FeCO_3 (siderite) e MgCO_3 (magnesite) induce delle leggere variazioni nella posizione dei picchi Raman. I vari spettri ottenuti dall'analisi dei carbonati all'interno delle inclusioni caratterizzate in questa tesi sono stati plottati all'interno di un unico grafico insieme agli spettri della siderite e magnesite pura pubblicati in letteratura. (**Figura 6.33**).

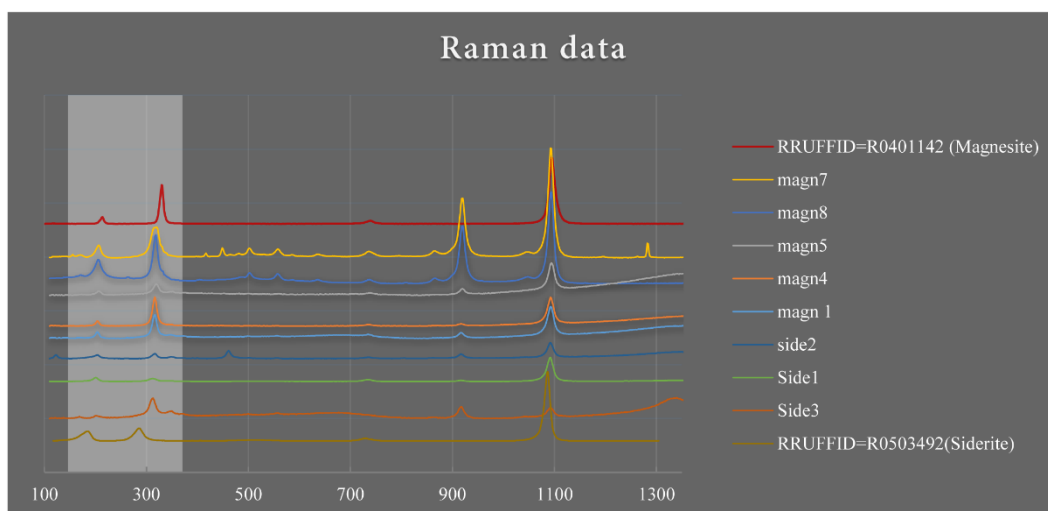


Figura 6.33 L'immagine mette a confronto gli spettri Raman ottenuti per i carbonati di Fe e Mg con gli spettri di siderite e magnesite pura pubblicati da Lafuente et al. (2015). In grigio chiaro è evidenziata la regione dello spettro in cui si notano le maggiori variazioni nella posizione dei picchi delle fasi a confronto.

Si osserva una variazione della posizione dei picchi soprattutto nella regione spettrale compresa tra 100 e 300 cm^{-1} , mentre differenze di minore entità sono visibili nella regione prossima a 1100 cm^{-1} . Boulard et al. (2012) descrivono come la variazione delle posizioni dei picchi Raman in una soluzione solida tra magnesite e siderite sia funzione della composizione, ovvero del relativo contenuto di Fe e Mg. I loro risultati mostrano che una siderite povera in magnesio ($\text{Fe}\# = 85.5$) presenta dei picchi a 186 e 289 cm^{-1} mentre per una magnesite virtualmente pura ($\text{Mg}\# = 99.9$) sono osservate le medesime bande in posizione 211 e 323 cm^{-1} . Assumendo che lo spostamento dei picchi sia funzione lineare della composizione, dalla **Figura 6.33** si può dedurre che i carbonati presenti nelle inclusioni siano arricchiti nella componente magnesite ed esibiscano un contenuto variabile di Fe. In particolare in **Figura 6.34**, la zona evidenziata in grigio suggerisce la presenza di una soluzione solida tra il carbonato di ferro ed il carbonato di magnesio. Essendo le posizioni dei picchi più prossime a quelle della magnesite pura, possiamo concludere di essere in presenza di cristalli di magnesite a contenuto variabile in Fe, quest'ultimo responsabile della variazione della posizione dei picchi.

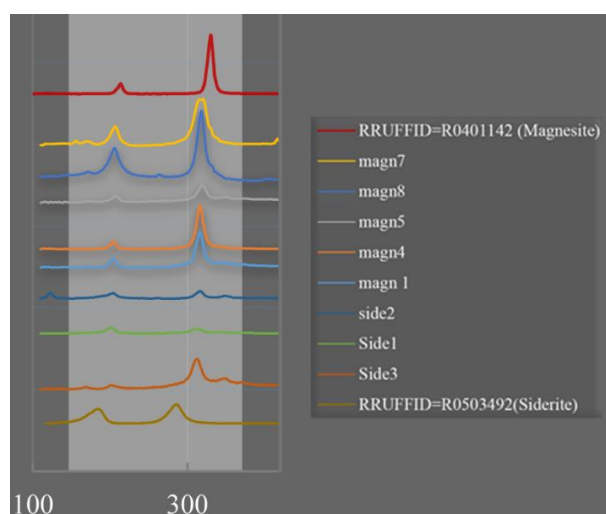


Figura 6.34 Ingrandimento del grafico proposto in Figura 6.33. In particolare è messa in evidenza la regione dello spettro in cui si notano le maggiori variazioni nella posizione dei picchi delle fasi poste a confronto.

Per vincolare le quantità di Fe nelle soluzioni solide magnesite-siderite all'interno delle inclusioni ho utilizzato il metodo proposto da Boulard et al. (2012) (**Figura 6.35-6.36**). Il contenuto in ferro, definito come $Fe\# = 100 * Fe / (Fe + Mg + Mn + Ca + Al)$, si determina graficamente in base alla posizione dei due picchi sopra discussi. Diagrammando i valori delle posizioni a più alta e più bassa frequenza si ottiene un intervallo di $Fe\#$ tra 20 e 35 circa. Si può pertanto concludere che i carbonati all'interno delle inclusioni sono delle magnesiti ferrifere con un contenuto in siderite tra il 20 e il 35%.

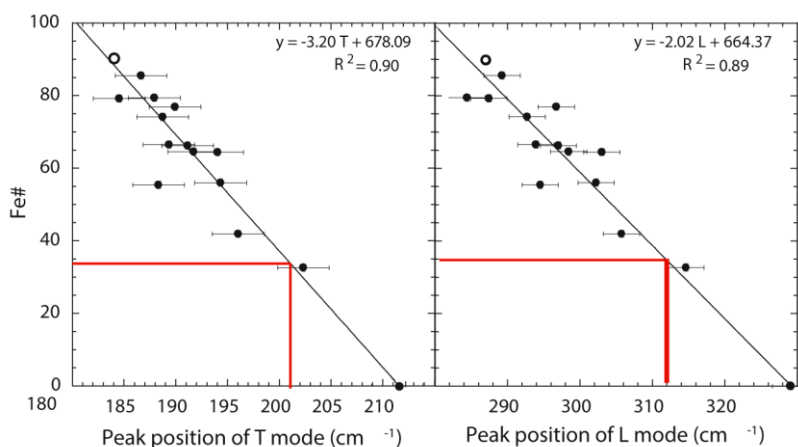


Figura 6.35 Contenuto in ferro (espresso come $Fe\#$) della magnesite analizzata ottenuto mediante interpolazione grafica secondo il metodo proposto da Boulard et al. (2012); il valore di $Fe\#$ è relativo al rapporto in percentuale $Fe\# = 100 * Fe / (Fe + Mg + Mn + Ca + Al)$. Immagine modificata da Boulard et al. (2012).

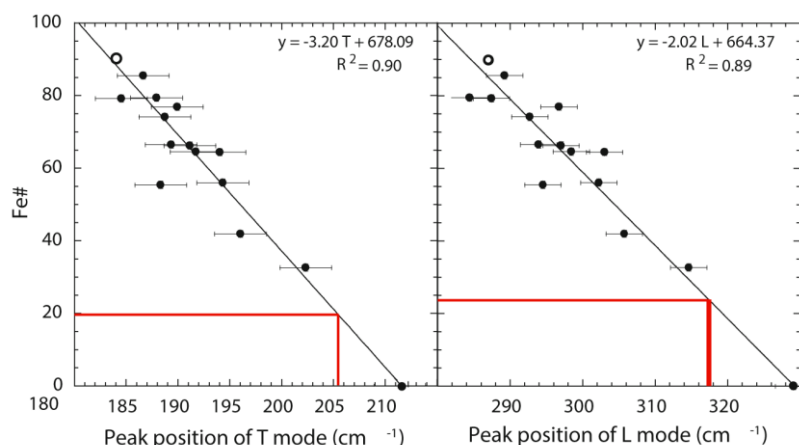


Figura 6.36 Contenuto in ferro (espresso come Fe#) della magnesite analizzata ottenuto mediante interpolazione grafica secondo il metodo proposto da Boulard et al. (2012); il valore di Fe# è relativo al rapporto in percentuale $Fe\# = 100 * Fe / (Fe + Mg + Mn + Ca + Al)$. Immagine modificata da Boulard et al. (2012).

➤ Mappe Raman

La spettroscopia Raman può anche essere utilizzata per acquisire spettri Raman lungo transetti o lungo superfici. In particolare le mappe Raman permettono di ricostruire la distribuzione delle fasi in aggregati polifasici sulla base dei diversi spettri acquisiti lungo la superficie da mappare. Durante lo sviluppo di una mappa uno spettro completo viene acquisito per ogni pixel dell'immagine per poi essere rielaborato in modo da generare un'immagine a falsi colori basata sulla composizione del materiale e della sua struttura. La risoluzione spettrale dipende da alcuni parametri utilizzati al momento dell'acquisizione dei dati come: la lunghezza d'onda del laser utilizzato, l'ampiezza dell'apertura confocale, l'ampiezza della regione spettrale analizzata ed il reticolo ottico utilizzato (*optical grating*).

Presso l'Università di Budapest sono state acquisite 5 mappe Raman, volte ad indagare la composizione e le caratteristiche delle inclusioni selezionate prima della loro analisi tramite FIB-SEM. La lunghezza d'onda del laser utilizzato per ogni mappa è di 532.07 nm. Prima e dopo l'analisi è stato acquisito uno spettro di luce neon da utilizzare come standard di riferimento per la misurazione.

Le inclusioni sono state selezionate secondo i medesimi criteri utilizzati in precedenza prestando in questo caso attenzione alla profondità dell'inclusione rispetto alla superficie del minerale. All'aumentare di questa infatti, si riduce la qualità del segnale Raman che può essere acquisito e si rende più laboriosa la successiva preparazione del campione per le analisi FIB-SEM. Le distanze ottimali sono comprese tra i 5 e 7 μm dalla superficie.

La prima mappa (A) è stata effettuata con un *optical grating* di 600 gr/mm ed una larghezza confocale di 50 μm (**Figura 6.37**). L'inclusione studiata ha le dimensioni di ca. 12 μm ed è stata nominata *FI.1*.

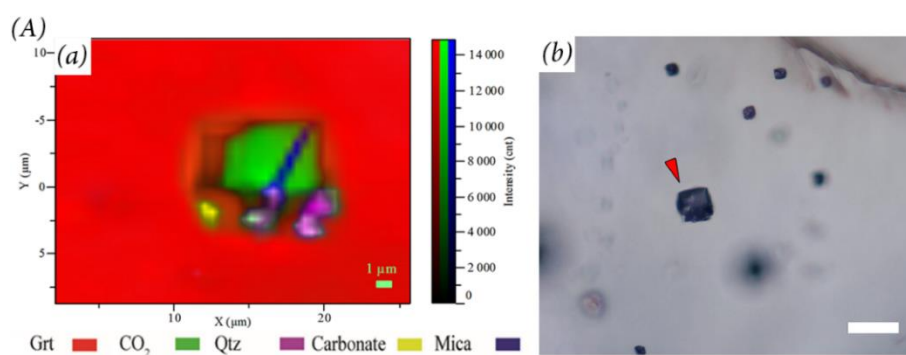


Figura 6.37 Mappa (A). (a): mappa Raman dell'inclusione *FI.1* ottenuta tramite la funzione "modelling" del programma LabSpec Version 5.41.15; (b): immagine a luce parallela dell'inclusione in esame. Scala= 10 μm .

La seconda mappa (B) ha coinvolto tre inclusioni nominate rispettivamente *FI.2*, *FI.3*, *FI.4*, con dimensioni comprese tra i 6 e 5 μm di diametro posizionate all'incirca alla stessa distanza dalla superficie (**Figura 6.38**).

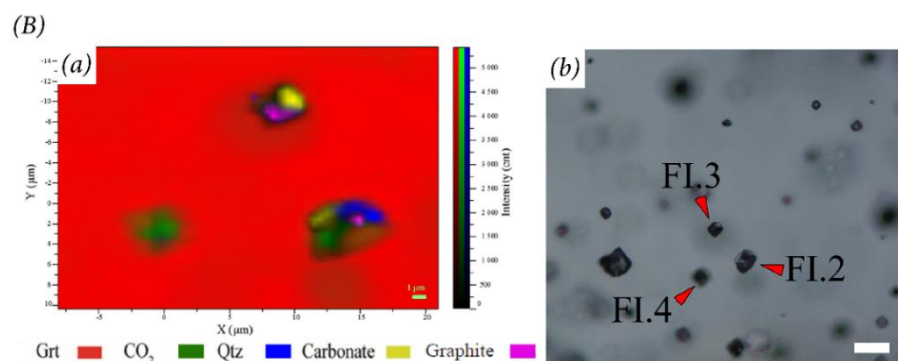


Figura 6.38 Mappa (B). (a): mappa Raman dell'inclusione *FI.2*, *FI.3*, *FI.4* ottenuta tramite la funzione "modelling" del programma LabSpec Version 5.41.15; (b): immagine a luce parallela dell'inclusione in esame. Scala= 10 μm .

La terza mappa (C) è stata effettuata su quattro inclusioni denominate *FI.5*, *FI.6*, *FI.7*, *FI.9* (quest'ultima analizzata solamente alla Raman e non al FIB-SEM) posizionate alla stessa profondità rispetto alla superficie del campione (**Figura 6.39**). L'immagine finale risulta leggermente spostata rispetto all'originale posizione a seguito di accidentali spostamenti meccanici dello *stage* avvenuti durante la fase di acquisizione dei dati.

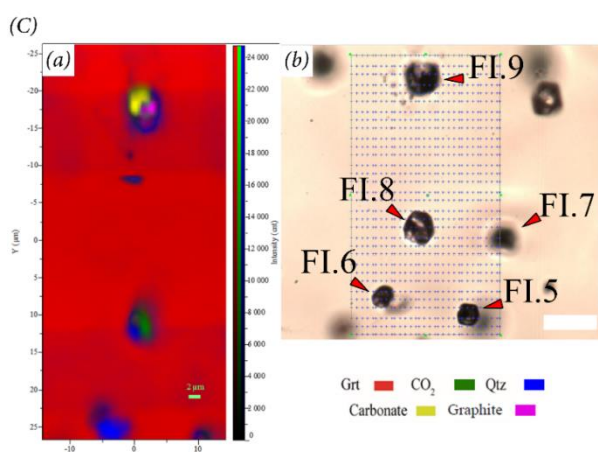


Figura 6.39 Mappa (C). (a): mappa Raman dell'inclusione *FI.5*, *FI.6*, *FI.8*, *FI.9*, ottenuta tramite la funzione "modelling" del programma LabSpec Version 5.41.15; (b): immagine a luce parallela delle inclusioni in esame. Scala= 10 µm.

Le principali fasi solide identificate a seguito dell'elaborazione delle mappe Raman sono rappresentate da: quarzo, carbonato e grafite, coerentemente con le osservazioni precedenti effettuate tramite SEM-EDS sulle inclusioni posizionate sulla superficie del campione. Nella mappa (A) si nota una fase differente non osservata in precedenza, descritta qui di seguito.

→ *Pirofillite*

Lo spettro Raman dei fillosilicati può essere definito in termini di quattro principali regioni spettrali: da 3000 a 3800 cm^{-1} generati dai modi vibrazionali di *stretching* di gruppi OH o molecole d'acqua presenti all'interno della loro struttura. Il numero di picchi relativi al gruppo anionico OH, come la loro posizione e le relative intensità, varia da minerale a minerale ed è controllato da fattori come: il

numero dei siti cristallografici per il gruppo OH ed il tipo di occupanze cationiche attorno ai siti OH. I picchi Raman compresi nella regione tra 800 e 1150 cm^{-1} derivano dai modi di *stretching* dei legami Si-O nel tetraedro SiO_4 . Le bande comprese tra 600 e 800 cm^{-1} sono dovute ai modi vibrazionali dei legami Si-O-Si. I picchi posizionati nella regione inferiore a 600 cm^{-1} derivano da un insieme di complessi movimenti traslazionali dei cationi nei siti ottaedrici relativi ai gruppi SiO_4 , ossigeni e gruppi OH (Wang et al., 2002).

Nella mappa (A) si è osservato lo spettro appartenente ad un fillosilicato poi identificato come pirofillite, fillosilicato di alluminio dalla struttura T-O-T, con formula generale $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

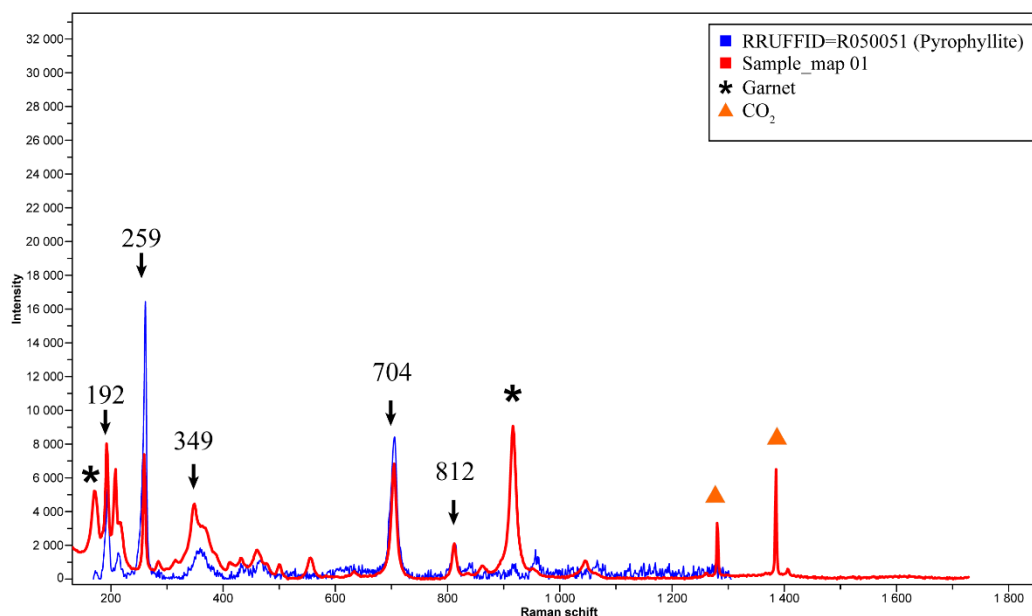


Figura 6.40 In rosso lo spettro Raman della pirofillite ottenuto in questo lavoro di tesi. In blu lo spettro Raman della pirofillite pubblicato da Lafuente et al. (2015).

➤ *Determinazione delle fasi fluide*

Un'applicazione molto importante della spettroscopia Raman nello studio delle inclusioni fluide è la possibilità di identificare le principali componenti della fase fluida presente (Frezzotti et al., 2012) e determinare semiquantitativamente la densità. Lo studio di inclusioni integre poste al di sotto della superficie lucidata del

granato, ha permesso di riconoscerne: anidride carbonica (CO₂), azoto (N₂) e metano (CH₄) come fluidi all'interno delle inclusioni.

→ CO₂

Lo spettro Raman per la CO₂ molecolare mostra due bande principali posizionate a ca. 1285 e 1388 cm⁻¹ e due picchi più deboli simmetrici a 1285 e 1388 cm⁻¹ (Frezzotti et al., 2012). Le due bande appaiono nette a causa dell'effetto di risonanza delle vibrazioni simmetriche di *stretching* della molecola CO₂ (Fermi, 1931).

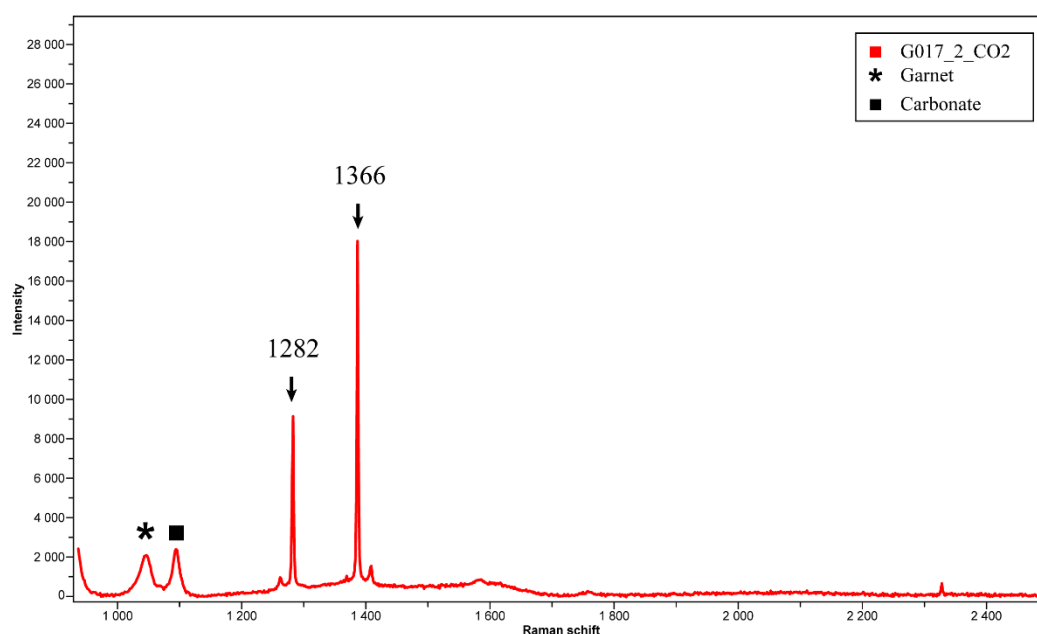


Figura 6.41 In rosso lo spettro Raman della CO₂ misurata all'interno di un'inclusione nel campione 05G019B-YZ03.

Grazie allo spettro ottenuto è possibile risalire alla densità della fase fluida sulla base della distanza, calcolata in cm⁻¹, tra i due picchi principali nello spettro Raman. In questo lavoro di tesi si è calcolata la densità della CO₂ nelle inclusioni (**Tabella 6.2**) tramite l'utilizzo dell'equazione di Wang et al. (2011).

Durante la determinazione delle posizioni dei relativi picchi della CO₂, si è osservato che all'interno delle inclusioni FI.2 e FI.5 (mappe Raman B e C), la banda

inferiore subisce uno spostamento del picco da un valore di 1385 a un valore di 1387 cm^{-1} spostandosi all'interno dell'inclusione in esame. Al fine di ottenere un corretto calcolo della densità della CO_2 è molto importante sapere se lo strumento sia effettivamente in grado di registrare questa variazione.

A tale scopo si è calcolata la risoluzione spettrale delle mappe effettuate sulle relative inclusioni. Essa è stata calcolata mediante il software *LabSpec Version 5.41.15*, utilizzando gli spettri neon acquisiti prima e dopo le relative misurazioni (ottenuti con gli stessi parametri analitici della rispettiva mappa Raman). La procedura prevedeva una fase preliminare di correzione di *background e fitting*, con funzione gaussiana-lorentziana, dei picchi neon più prossimi alla regione interessata (in questo caso si è preso di riferimento il picco del neon a 1448 cm^{-1}). A questo punto il programma fornisce automaticamente un valore associato a quel picco, chiamato *full width at half maximum* (FWHM). Tale valore rappresenta la risoluzione spettrale che la mappa Raman possiede in quella regione dello spettro. I dati ottenuti mostrano dei valori di *ca.* 7 cm^{-1} per la mappa (B) e *ca.* 3 cm^{-1} per la mappa (C). Sulla base di questi valori lo strumento non era quindi in grado di discriminare la variazione nella posizione reale della banda inferiore dei picchi della CO_2 . Per il calcolo della sua densità si è allora utilizzato il valore restituito dalla funzione *fitting*, che fornisce una buona approssimazione della loro reale posizione.

Tabella 6.2 Densità della CO_2 calcolata sulla base degli spettri ottenuti della fase nelle mappe Raman acquisite.

Inclusion	Upper band ($\nu-2\nu_2$)	Lower band ($\nu-2\nu_2$)	Δ Fermi dyad	ρ_{calc} (g/cm^3)
1	1280.8	1385.0	104.2	0.656
2	1282.4	1386.1	103.7	0.421
3	1282.5	1386.7	104.2	0.674
4	1281.7	1386.0	104.3	0.714
5	1282.7	1386.6	104.0	0.540
8	1282.7	1386.6	104.0	0.545

I valori di densità ottenuti mostrano una certa eterogeneità. In particolare la CO_2 intrappolata all'interno delle inclusioni possiede dei valori compresi tra *ca.* 0.5 g/cm^3 e *ca.* 0.7 g/cm^3 . Nonostante siano presenti variazioni tra le differenti inclusioni si tratta comunque di un fluido a densità sopracritica.

→ Azoto (N_2) e Metano (CH_4)

L'indagine nella regione compresa tra 1550 e 3000 cm^{-1} ha permesso di identificare dei picchi posizionati a 2326 cm^{-1} e 2912 cm^{-1} . In seguito ad un confronto bibliografico il primo picco è stato attribuito ad azoto (N_2), mentre il secondo a metano (CH_4) (**Figura 6.42**).

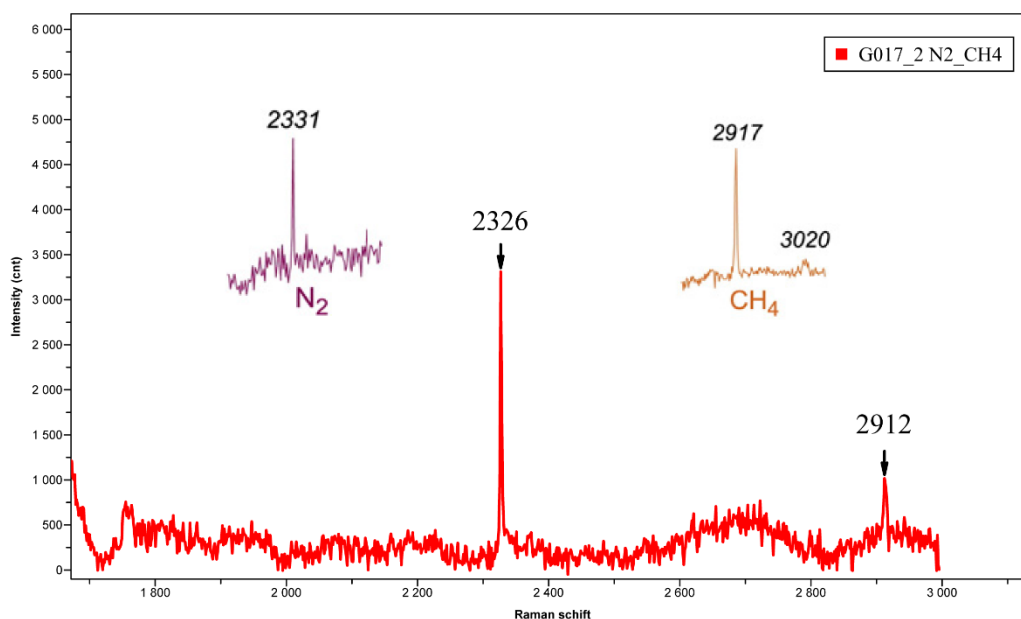


Figura 6.42 In rosso è indicato lo spettro ottenuto da una delle inclusioni in esame. Sono evidenziati i picchi per l'azoto (2326 cm^{-1}) e per il metano (2912 cm^{-1}). In viola ed in giallo sono raffigurati gli spettri riportati in Frezzotti et al. (2012) per l'azoto e metano.

La presenza di azoto nello spettro Raman può essere tuttavia dovuto al contributo dell'aria. Per verificarne l'effettiva presenza si è effettuata una misurazione nella stessa regione ma spostando il fuoco del laser in un punto del granato ospite privo di inclusioni. Come si osserva in **Figura 6.43**, l'intensità del picco dell'azoto è maggiore all'interno dell'inclusione e questo ne dimostrava l'effettiva presenza (Berkesi et al., 2016).

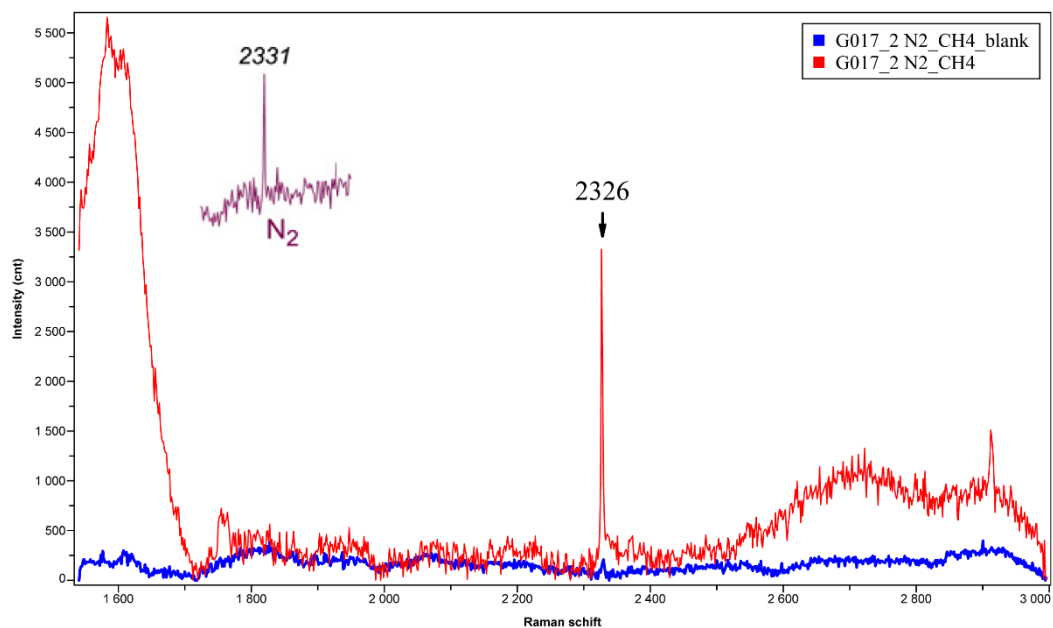


Figura 6.43 In rosso lo spettro Raman dell'azoto misurato all'interno dell'inclusione. In blu lo spettro Raman del granato. In viola lo spettro Raman di riferimento proposto da Frezzotti et al. (2012).

➤ Ricerca della presenza di una fase acquosa

La presenza di un'eventuale fase fluida acquosa o sostanze cristalline contenenti all'interno della loro struttura gruppi ossidrilici (OH^-), può essere verificata come osservato in precedenza per la pirofillite, mediante l'utilizzo della spettroscopia Raman. Le principali bande dell'acqua sono posizionate a *ca.* 3657 e 3756 cm^{-1} e sono dovute allo *stretching* del legame O-H, insieme ad un'ulteriore picco di minore intensità posto a *ca.* 1595 cm^{-1} , generato dal *bending* dei legami H-O-H (Frezzotti et al., 2012). Lo spettro Raman dell'acqua liquida risultate consiste tuttavia, in un complesso insieme di bande sovrapposte nella regione nella regione di *stretching* del gruppo OH da *ca.* 2750 a 3900 cm^{-1} ed un picco di *stretching* di minore intensità posto a *ca.* 1630 cm^{-1} . Tale insieme di bande è generato dalle forti interazioni della singola molecola d'acqua con quelle adiacenti ad essa, generando una rete di legami intramolecolari O-H-O. Con lo scopo di individuare una possibile fase acquosa presente come fluido all'interno dell'inclusione sono stati acquisiti spettri Raman lungo un transetto che attraversa un'inclusione non analizzata in precedenza (**Figura 6.44**).

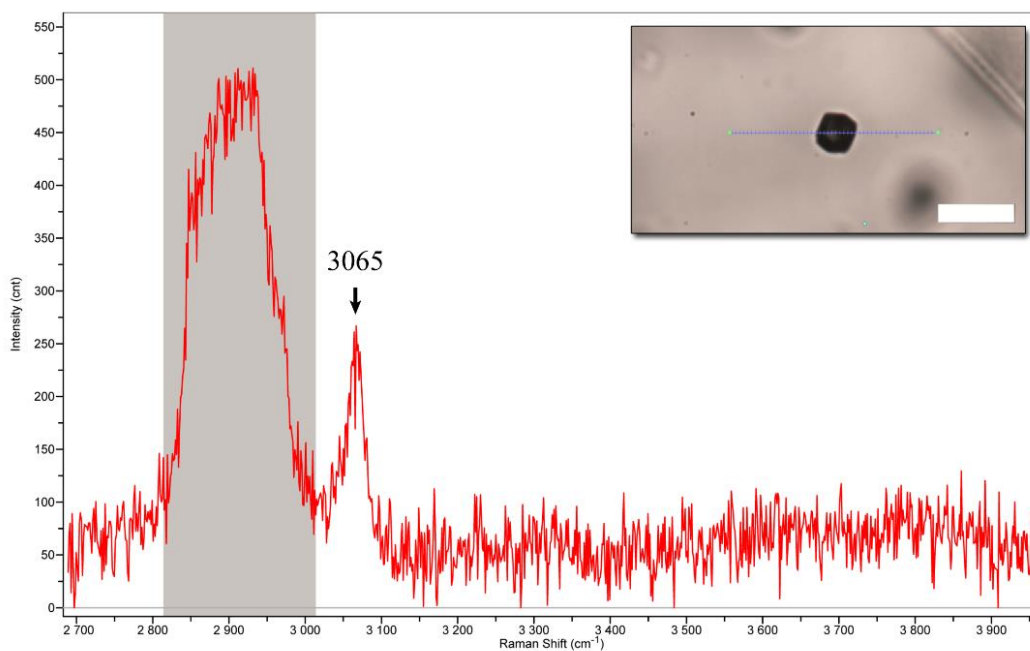


Figura 6.44 In rosso lo spettro risultante dalla somma di tutti gli spettri acquisiti lungo il transetto; in grigio è evidenziata la regione dello spettro 2845 a 3000 cm^{-1} . Scala dell'immagine di 10 μm .

La **Figura 6.44** non mostra una chiara evidenza di una fase acquosa, ma tuttavia ben visibile un'ampia banda determinata da un elevato numero di picchi sovrapposti nella regione compresa tra *ca.* 2845 e 3000 cm^{-1} con un ulteriore ampio picco a 3065 cm^{-1} . A seguito di confronto con la letteratura si può supporre che questo spettro sia risultato di una resina epossidica utilizzata per la preparazione della sezione sottile.

Una possibile interazione tra l'inclusione policristallina contenente fluidi gassosi e/o fluidi acquosi e il granato ospite è stata ricercata nell'eventuale presenza di idrogranato ai bordi dell'inclusione. Il termine "idrogranato" deriva dal meccanismo di incorporazione del gruppo ossidrile OH^- all'interno della struttura del granato tramite la sostituzione del tetraedro SiO_4 con il gruppo O_4H_4 . Questo fenomeno risulta più comunemente osservato nella serie della grossularia ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$; $0 \leq x \leq 3$) piuttosto che nella serie piropo-almandino (Rossman & Aines, 1991). L'*end-member* della serie idrogrossularia è rappresentato dalla *katoite* con formula generale $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ (Kolesov & Geiger, 2005).

A tale scopo si è acquisita un'ulteriore mappa in una regione compresa tra 3440 e 3755 cm^{-1} . I risultati ottenuti sono mostrati in **Figura 6.45**. La mappa presenta una principale ampia banda posizionata a circa 3635 cm^{-1} . Questo spettro proviene esclusivamente da alcune zone all'interno dell'inclusione e non è osservato nelle regioni della mappa che comprendono il granato ospite. Le possibili interpretazioni saranno affrontate in seguito nel capitolo 8.

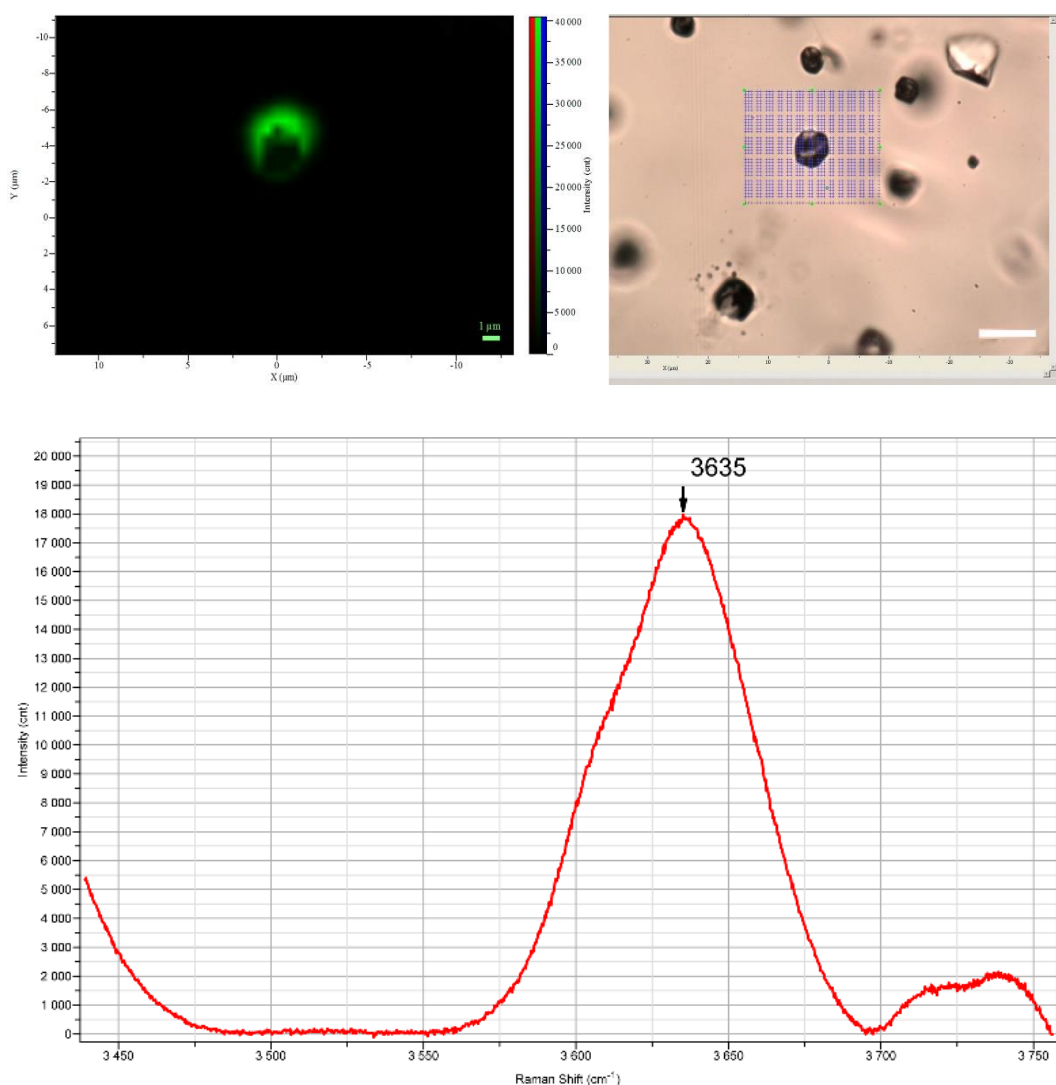


Figura 6.45 In alto sinistra si osserva l'immagine a falsi colori ottenuti dalla modellizzazione della mappa Raman, in particolare la zona colorata di verde mostra le regioni dell'inclusione dalle quali proviene lo spettro sotto riportato in rosso. A destra immagine dell'inclusione studiata. Scala 10 μm .

6.2.4 Risultati delle analisi FIB-SEM

Le analisi FIB-SEM sono state svolte presso la Facoltà di Scienze dell'Università *Elte* di Budapest, con il fine di ottenere maggiori informazioni sulle inclusioni studiate in questo lavoro di tesi e precedentemente caratterizzate tramite spettroscopia Raman (vedi sottocapitolo 6.2.3). In totale sono state esaminate 8 inclusioni, provenienti dalla stessa sezione sottile ma selezionate in differenti granati.

Il FIB-SEM richiede l'applicazione di un sottile strato di carbonio come materiale conduttore, applicato mediante un vaporizzatore di grafite. Una volta posizionato il campione all'interno dello strumento, la superficie interessata del minerale viene rivestita con 2 sottili strati di platino per uno spessore totale di *ca.* 2 nm (**Figura 6.46a**) in modo tale da rendere la superficie del campione più resistente meccanicamente ed impedire la formazione di imperfezioni sulla superficie di taglio. Si procede poi alla rimozione del materiale circostante la zona d'interesse utilizzando la pistola al gallio in funzione automatica fino a raggiungere una profondità ritenuta adeguata (**Figura 6.46a**). La particolarità dell'utilizzo del FIB-SEM come strumento d'indagine di inclusioni fluide nei minerali risiede nella possibilità di "sezionare" la zona interessata ad intervalli regolari, esponendo lentamente nuove porzioni dell'inclusione e di effettuare analisi di immagine e composizionali (**Figura 6.46b**). Le immagini Raman acquisite in precedenza permettono di decidere la lunghezza del taglio da applicare all'inclusione, sulla base delle dimensioni della più piccola fase rilevata.

Una volta terminate le analisi si sono costruiti dei modelli 3D delle medesime inclusioni (*FI.1, FI.2, FI.3, FI.4, FI.5, FI.7*) utilizzando il software *Amira 5.2.2*, disponibile presso il laboratorio FIB-SEM di Budapest. Al fine di ottenere una corretta ricostruzione virtuale è importante mantenere durante l'analisi delle singole inclusioni, una lunghezza di taglio il più possibile costante. Tramite la modellizzazione tridimensionale è stato possibile calcolare il volume in percentuale delle fasi solide rispetto al volume totale delle singole inclusioni, al quale è poi seguito un processo di normalizzazione dei volumi ottenuti per ogni singola fase solida rispetto al volume totale delle sole fasi solide (**Tabella 6.3**).

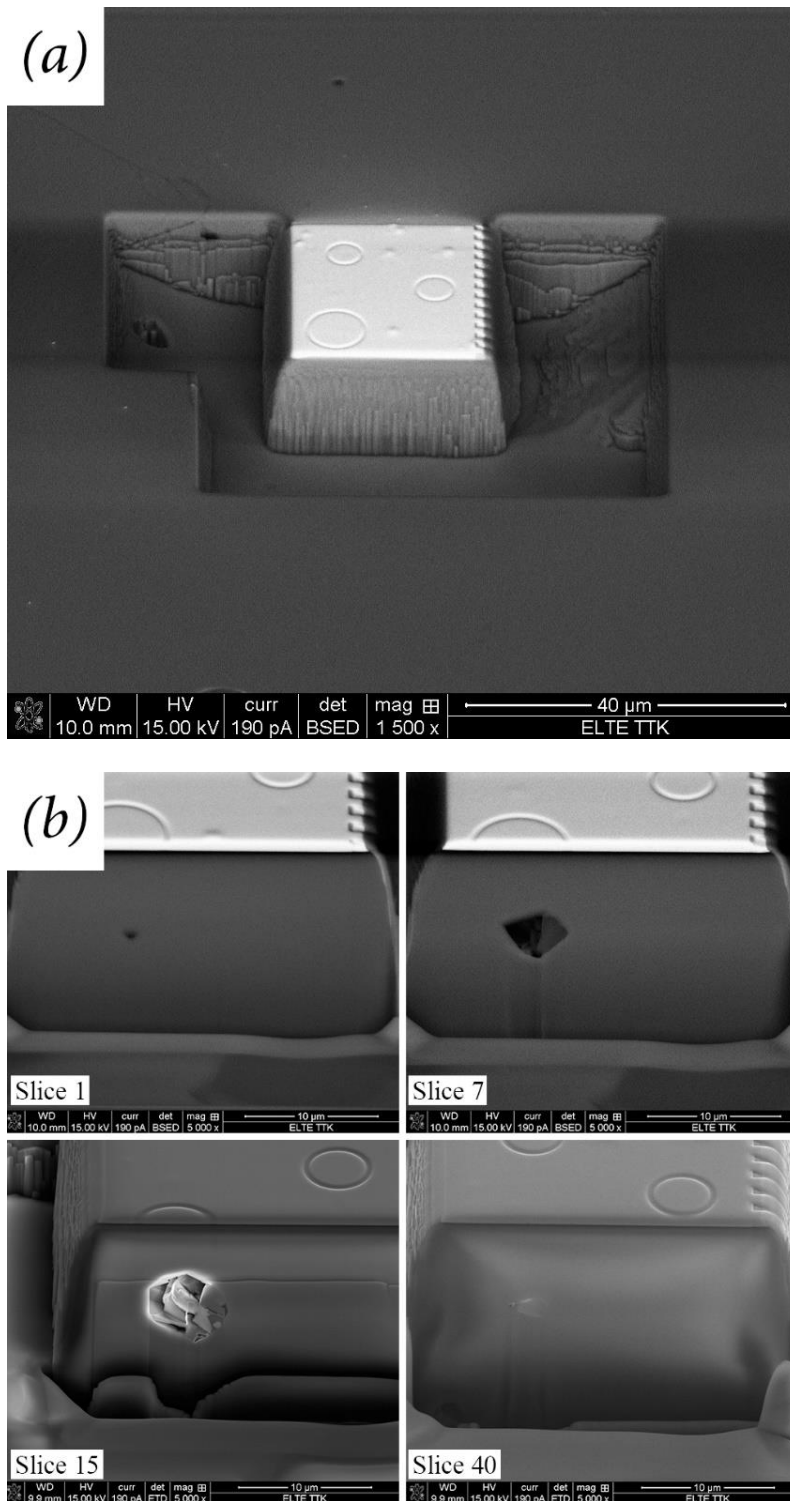


Figura 6.46 (a) immagine SEM-BSE al termine del processo di rimozione di materiale nella zona circostante la porzione interessata. Si osserva la copertura di platino applicata; i cerchi rappresentano i riferimenti utilizzati dall'operatore per individuare le inclusioni poste sotto la superficie del campione; (b) sequenza di immagini del procedimento di sezione del campione mediante l'utilizzo del raggio al gallio.

→ Inclusione *FI.1*

L'inclusione, delle dimensioni di *ca.* 12 μm di diametro (**Figura 6.37**), è stata sezionata tramite 40 tagli distanziati rispettivamente *ca.* 187 nm tra di loro.

Gran parte del volume totale dell'inclusione è occupato da magnesite (Mgs) e quarzo (Qtz) (**Figura 6.47b**), separate tra loro da una fase fibrosa che si sviluppa verticalmente all'interno dell'inclusione identificata alla Raman come pirofillite (Pr1). Lo spettro EDS2 (**Figura 6.47**) mostra, infatti, una composizione ricca in Al e Si con piccole percentuali di Mg e Fe. La grafite (Gr, **Figura 6.47a**) si osserva con abito fibroso tra le due fasi principali o in forma più massiva all'interno del quarzo. In quest'ultimo si osserva una fase ricca in Zn, associata probabilmente ad uno spinello (spettro EDS1), mentre il segnale del Ca visibile nello spettro proviene da un cristallo di dolomite (Dol) posizionato al di sopra di esso (**Figura 6.47a**).

È interessante notare la variazione di colore dei due cristalli posti al di sopra della magnesite (rispetto alla magnesite stessa) la cui composizione è visibile nello spettro EDS3. Essi rappresentano una zonatura composizionale nella stessa fase mineralogica, la variazione di colore rispetto alla magnesite sottostante è data da differenti rapporti in Fe e Mg.

Il vantaggio dell'utilizzo della tecnologia *Dual Beam* è che permette di avere tutte le funzionalità di un SEM convenzionale, compresa la possibilità di acquisire delle mappe EDS dei raggi X della zona investigata.

La mappa in **Figura 6.48** mostra la distribuzione degli elementi (Mg, Al, Ca, Si, C, P, Fe ed O) all'interno dell'inclusione. L'immagine è relativa ad un taglio precedente a quello mostrato in **Figura 6.47**, in cui è possibile osservare ulteriori fasi come corindone (**Figura 6.48a**) e apatite (**Figura 6.48b**).

Le differenti intensità di colori per i singoli elementi permettono di riconoscere la distribuzione delle fasi all'interno dell'inclusione. È interessante osservare la coesistenza tra il quarzo ed il corindone, le cui geometrie sono evidenziate dalla distribuzione di alluminio e silicio nella mappa EDS. Un cristallo di apatite è visibile all'interno della magnesite. Il Fe si osserva localizzato ai bordi

dell'inclusione e rappresenta la zonatura del carbonato discusso in precedenza.

In **Figura 6.49** è mostrata la ricostruzione tridimensionale dell'inclusione *FI.1*. I valori indicati in figura rappresentano le percentuali dei solidi calcolate rispetto al volume totale dell'inclusione. Il rapporto vuoto/solido dell'inclusione è 52%. Le fasi di magnesite, quarzo rappresentano le componenti solide più abbondanti. Il corindone, la pirofillite e la grafite mostrano valori di *ca.* 2%. Minori dell'1% sono le fasi di Zn-spinello e dolomite.

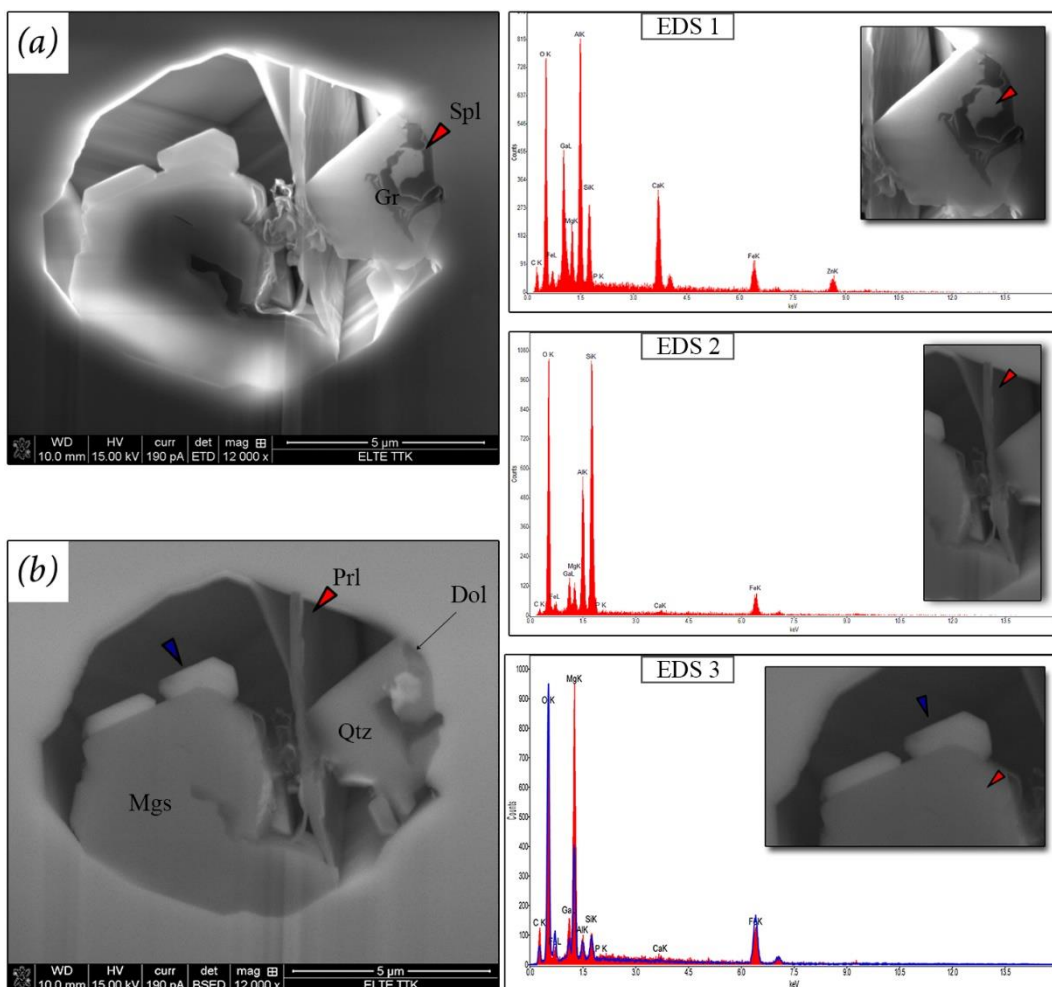


Figura 6.47 (a, b) Immagine SEM-SE e SEM-BSE dell'inclusione *FI.1* al taglio n° 23. A destra sono riportati tre spettri EDS ottenuti su questa sezione. Le frecce colorate si riferiscono alle fasi analizzate. EDS1: spettro di uno spinello; EDS2: spettro di un minerale identificato grazie alla spettroscopia Raman come pirofillite; EDS3: spettri EDS della magnesite posti a confronto. In blu lo spettro della magnesite più chiara. Si osservano le variazioni nella concentrazione di Mg e Fe. Abbreviazioni in accordo con Kretz (1983).

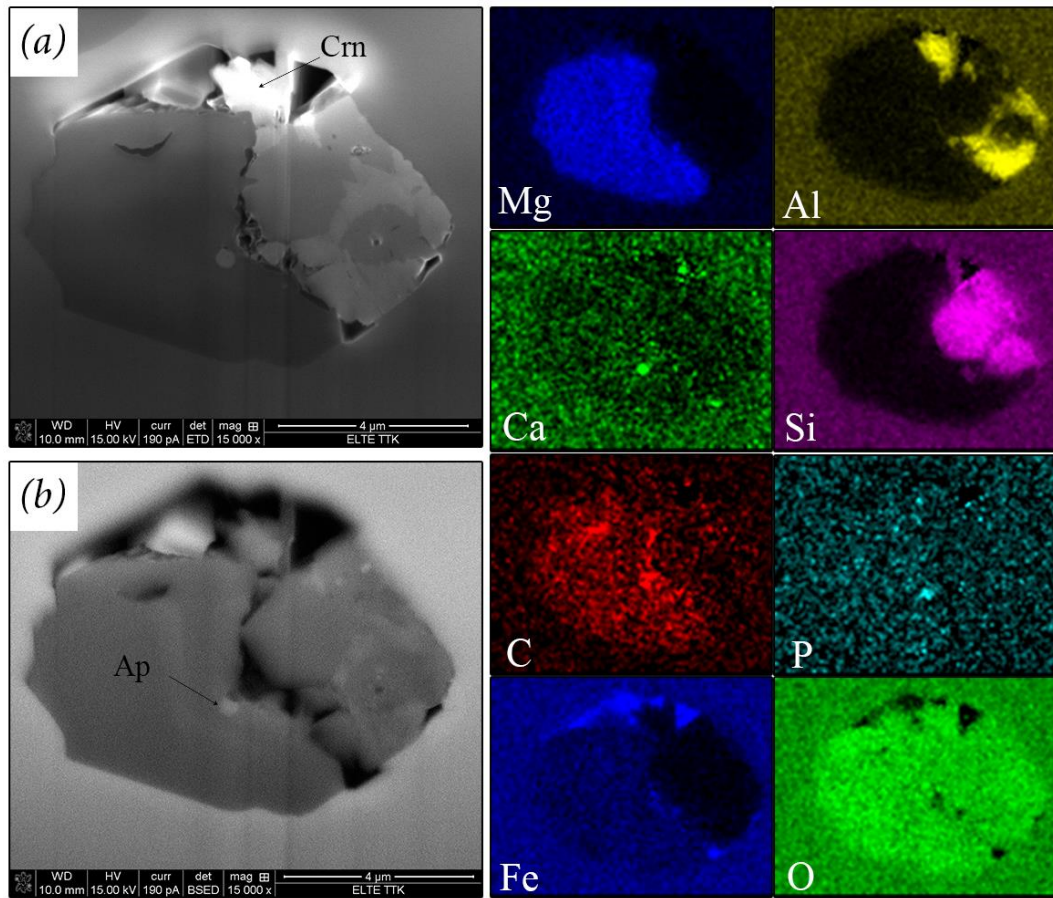


Figura 6.48 (a, b) Immagini SEM-SE e SEM-BSE dell'inclusione FI.1 acquisite alla sezione n° 10. A destra sono riportate le rispettive mappe EDS dei raggi X di otto elementi.

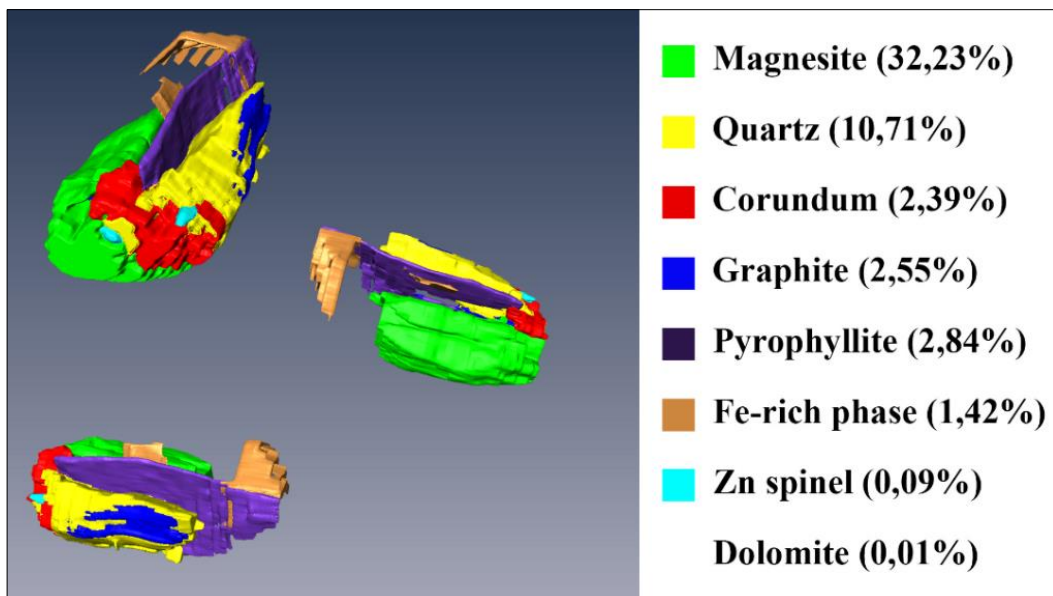


Figura 6.49 Ricostruzione 3D dell'inclusione FI.1. A destra sono elencate le percentuali delle fasi solide calcolate rispetto al volume totale dell'inclusione.

→ Inclusione *FI.2*

L'inclusione (**Figura 6.38**), del diametro di *ca.* 5 μm , è stata studiata mediante l'applicazione di 42 tagli dello spessore di 250 nm. Le fasi osservate sono coerenti con l'inclusione *FI.1*. In particolare si sono osservati: corindone, magnesite, quarzo, dolomite e grafite (**Figura 6.50-6.52**). Quest'ultima si ritrova anche in questa occasione in posizione interstiziale. Quarzo, corindone e magnesite sono disposti nello stesso settore dell'inclusione con cristalli strettamente a contatto.

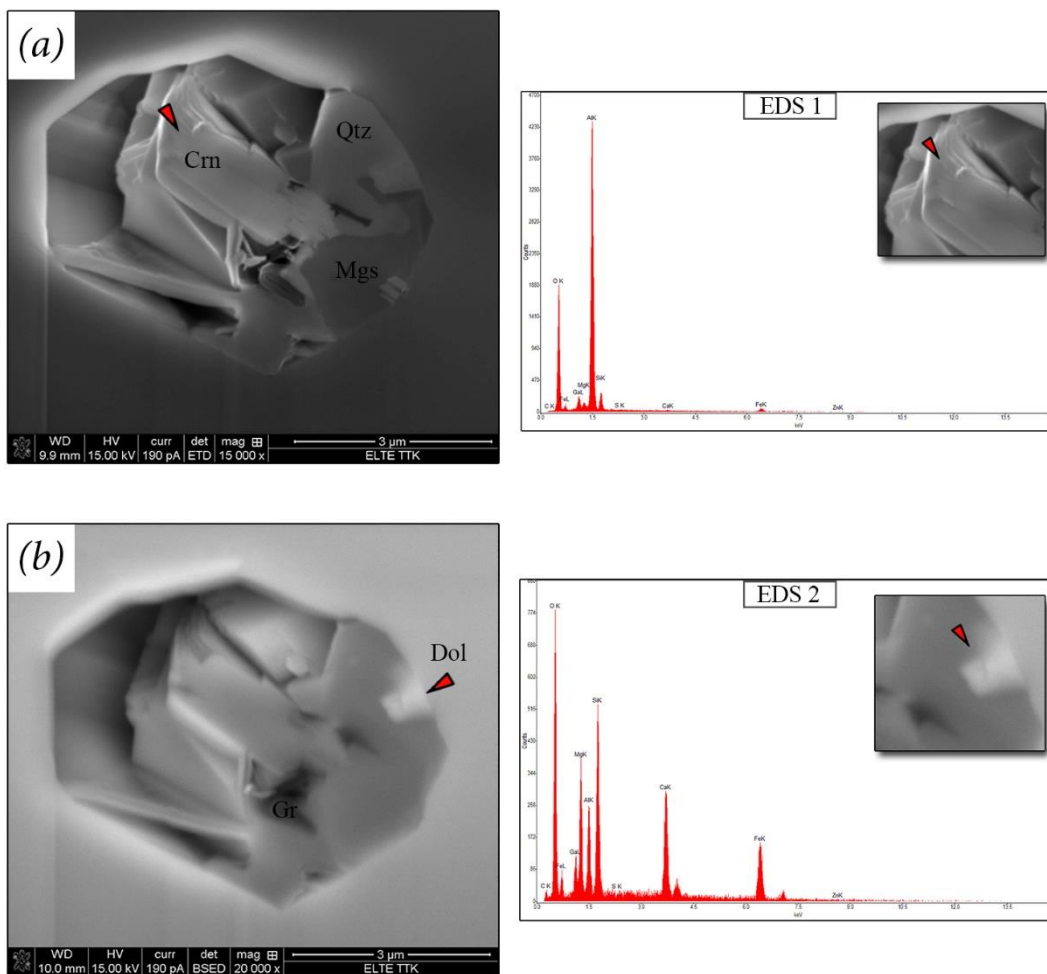


Figura 6.50 (a, b) Immagini SEM-SE e SEM-BSE dell'inclusione *FI.2* al taglio n° 17. A destra sono riportati due spettri EDS ottenuti su questa sezione. Le frecce colorate si riferiscono alle fasi analizzate. EDS1: spettro del corindone; EDS2: spettro della dolomite. Essa è ben visibile nell'immagine BSE-SEM grazie alla differenza in toni di grigio.

In **Figura 6.51** è riportata la mappa EDS acquisita per l'inclusione *FI.2*. Si osservano le distribuzioni degli elementi (Ca, Al, Fe, C, O, Zn, Si e Mg) all'interno dell'inclusione. Nella mappa dei raggi X si nota la presenza di Zn proveniente da una fase interpretabile come spinello.

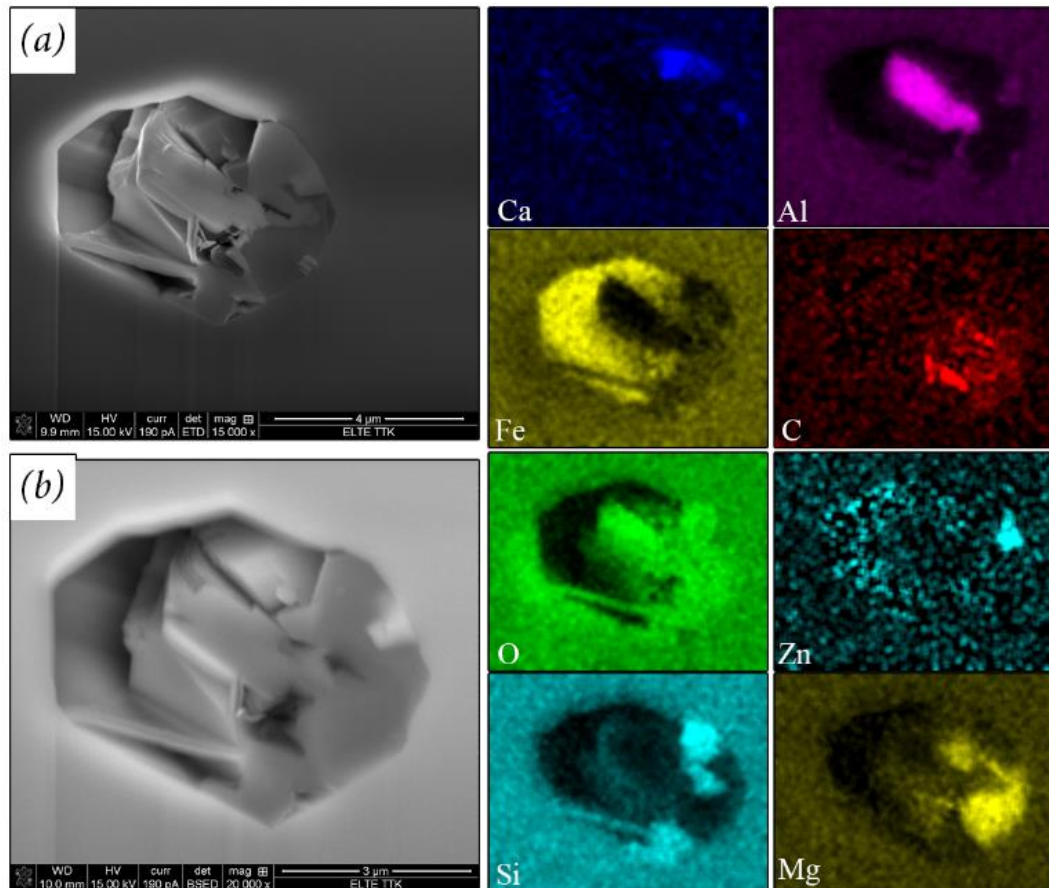


Figura 6.51 Mappa elementare dei raggi X dell'inclusione *FI.2* acquisita alla sezione n° 17.

In **Figura 6.52** è riportato il modello 3D relativo all'inclusione *FI.2*. Il rapporto vuoto/solido calcolato rispetto al volume totale dell'inclusione è 60%. Le maggior componente solide sono rappresentata da magnesite (40.86 %), quarzo (11.79%) e corindone (5.28 %). Le fasi di grafite, dolomite, Zn-spinello e solfuro di zinco si ritrovano invece in basse percentuali (< 1%).

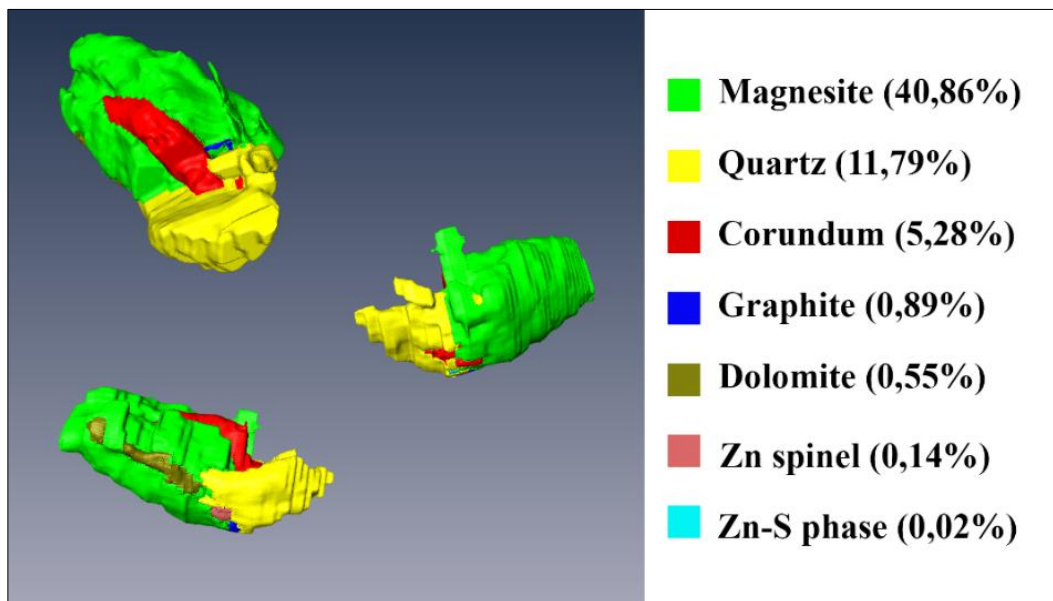


Figura 6.52 Ricostruzione 3D dell'inclusione FI.2. A destra sono elencate le percentuali delle fasi solide calcolate rispetto al volume totale dell'inclusione.

→ Inclusione FI.3

L'inclusione (**Figura 6.38**) ha un diametro di *ca.* 5 μm ed è stata sezionata 35 volte ad intervalli di 250 nm. Magnesite e quarzo occupano la maggior parte della porzione cristallizzata dell'inclusione con grafite fibrosa in posizione interstiziale. Al taglio n° 15 (**Figura 6.53b**) si osserva inoltre lo spinello di zinco. Lungo i bordi dell'inclusione si è inoltre osservata una particolare fase, dall'abito fibroso e ricca in Fe. Questa particolare fase cristallina è stata classificata con il nome di *Fe-rich phase*. Essa verrà descritta nelle osservazioni a riguardo dell'inclusione FI.4, e discussa in maggior dettaglio nel capitolo 9.

In **Figura 6.54** si è ricostruita virtualmente l'inclusione FI.3. Il rapporto vuoto/solido calcolato rispetto al volume totale dell'inclusione è 31%. Anche in questo caso la magnesite rappresenta la fase solida predominante con una percentuale del 20.53%. Rispetto al rapporto vuoto/solido una percentuale considerevole è rappresentata dalla *Fe-rich phase* (5.70%). Il quarzo ha una percentuale di solido minore di *ca.* 3.5 %. Grafite e spinello di Zinco sono presenti in percentuali minori dell'1%.

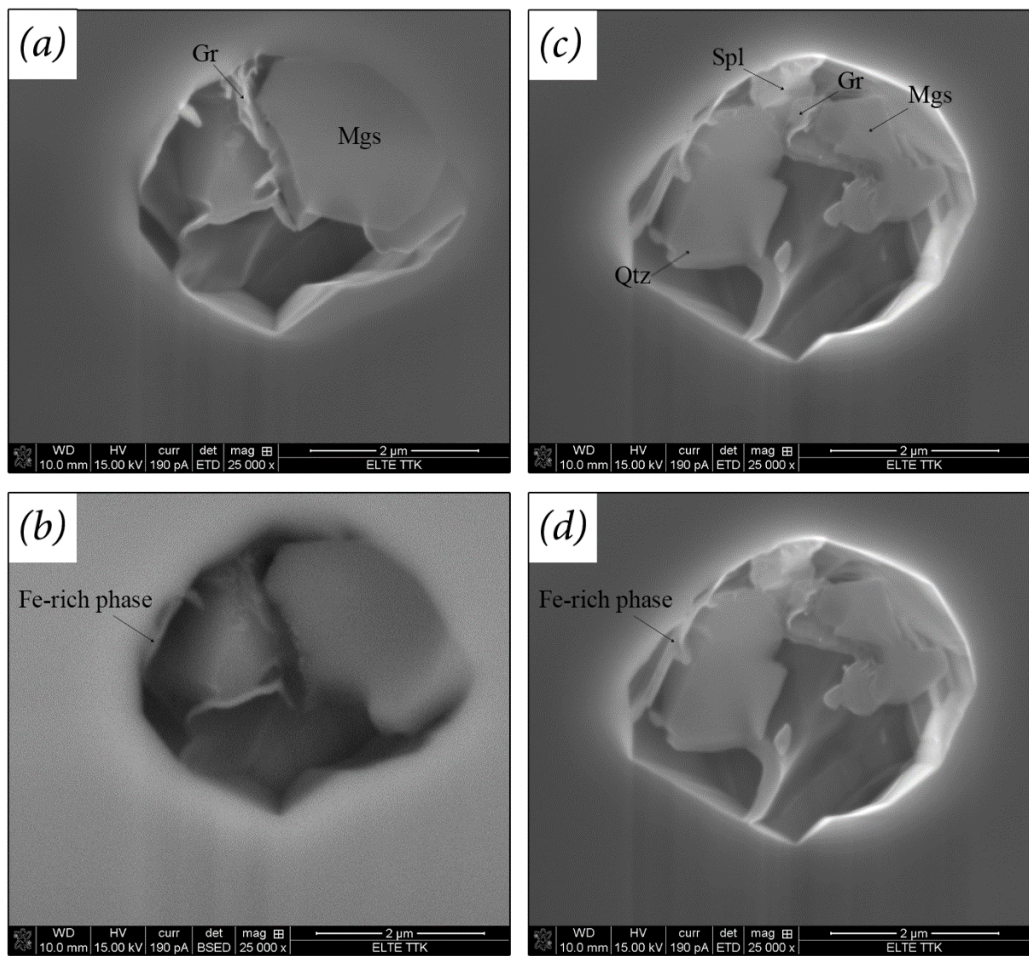


Figura 6.53 (a, b) Immagine SE-SEM e SEM-BSE dell'inclusione FI.3 al taglio n° 12. (c, d) Immagine SE-SEM e BSE-SEM dell'inclusione al taglio n°15.

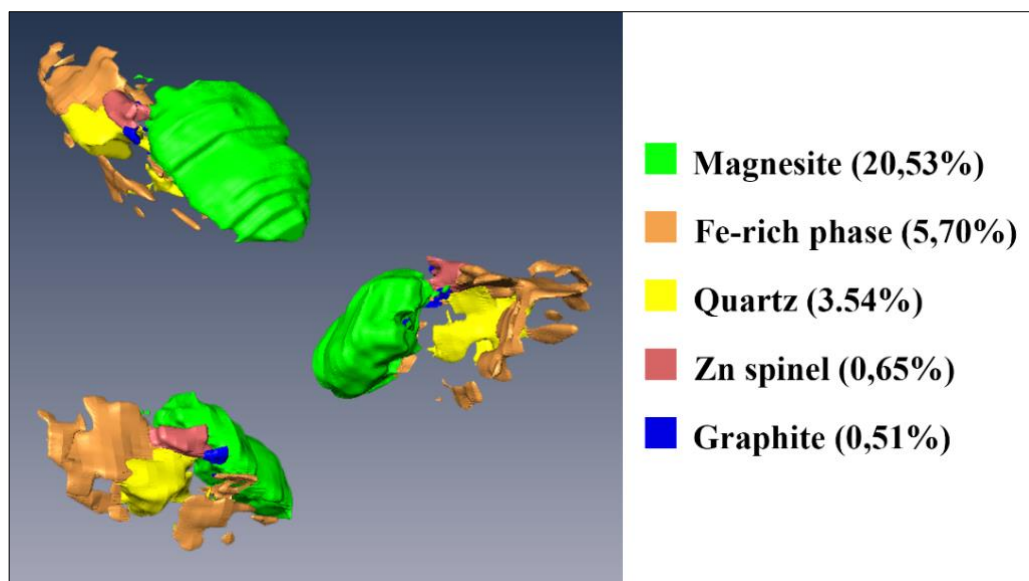


Figura 6.54 Ricostruzione 3D dell'inclusione FI.3. A destra sono elencate le percentuali delle fasi solide rispetto al volume totale dell'inclusione.

→ Inclusione *FI.4*

Le dimensioni dell'inclusione *FI.4* sono di *ca.* 5 μm (**Figura 6.38**). Essa è stata sezionata per un totale di 37 tagli con una distanza di taglio di 250 nm. Le fasi osservate sono: quarzo, magnesite, grafite, Zn-spinello coerenti con le associazioni delle precedenti inclusioni (**Figura 6.55-57**). In quest'inclusione si è meglio osservata una fase ricca in zolfo, con percentuali di Zn al suo interno (**Figura 6.55b**, **EDS 2**). Potrebbe rappresentare un solfuro di zinco. In questa inclusione è stato possibile osservare con maggior dettaglio la fase dall'abito allungato. Essa possiede la medesima composizione del granato ospite (**Figura 6.55- EDS 1**). La stessa fase sarà osservata in altre inclusioni e classificata con il nome di *Fe-rich-phase*.

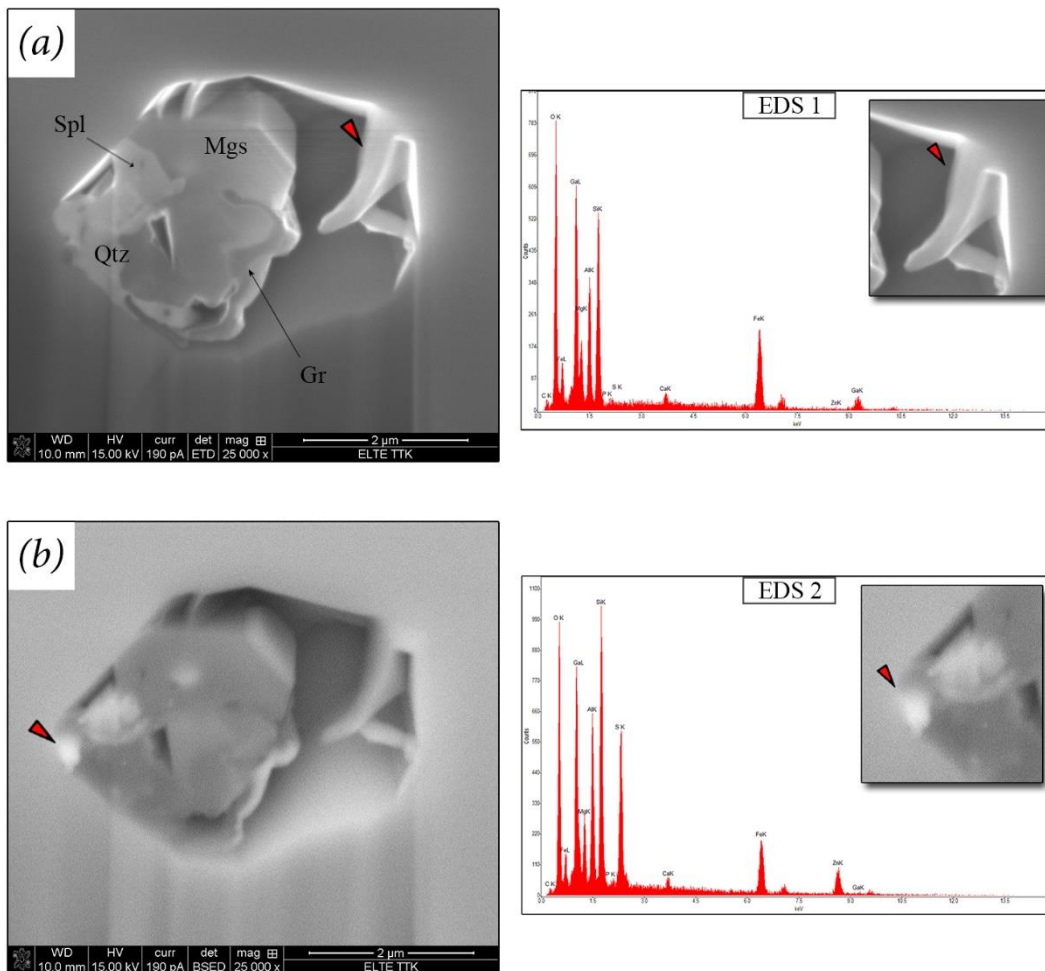


Figura 6.55 (a, b) Immagini SEM-SE e SEM-BSE dell'inclusione *FI.4* al taglio n°26. A destra sono riportati due spettri EDS ottenuti su questa sezione. Le frecce colorate si riferiscono alle fasi analizzate. EDS1: spettro della *Fe-rich phase*. EDS2: spettro della fase a solfuro di Zn. Nell'immagine SEM-BSE si nota il contrasto cromatico tra questa fase con le circostanti.

In **Figura 6.56** della mappa EDS si può osservare la distribuzione del Fe all'interno dell'inclusione. Esso risulta prevalente nella zona di destra costituita dalla zona non cristallizzata dell'inclusione. La *Fe-rich phase* non risulta evidente nella mappa composizionale. Il rapporto vuoto/solido calcolato rispetto al volume totale dell'inclusione è 11%. In questa inclusione le percentuali di solidi sono risultati essere minori rispetto ai volumi precedentemente calcolati (**Figura 6.57**). Probabilmente questo fatto è legato alle ridotte dimensioni dell'inclusione. La magnesite rimane comunque dominante (7.84%) seguita dal quarzo (1.77%). Le fasi rimanenti risultano avere delle percentuali < 1%.

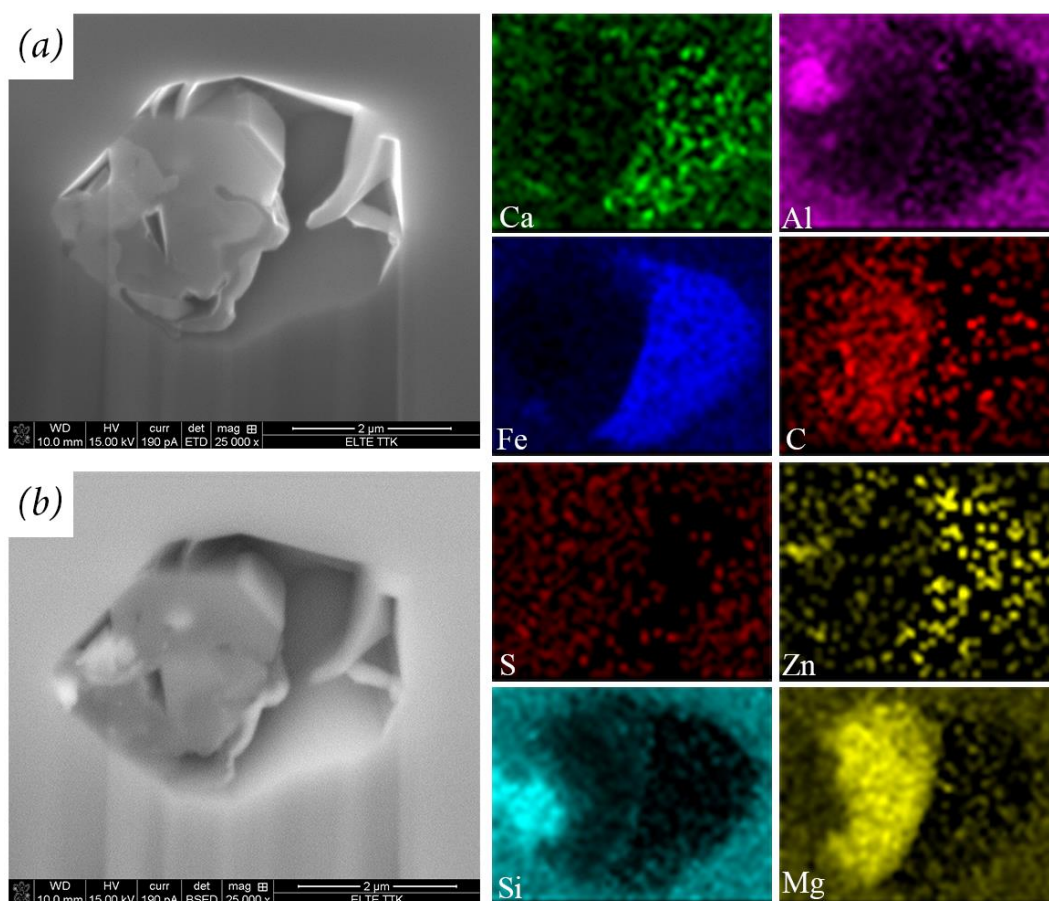


Figura 6.56 Mappa dei raggi X ottenuta dall'inclusione FI.4 alla sezione n° 27. La presenza di zolfo non è visibile nella corrispettiva mappa, forse causa della scarsa quantità dell'elemento che ne rende difficile la sua determinazione.

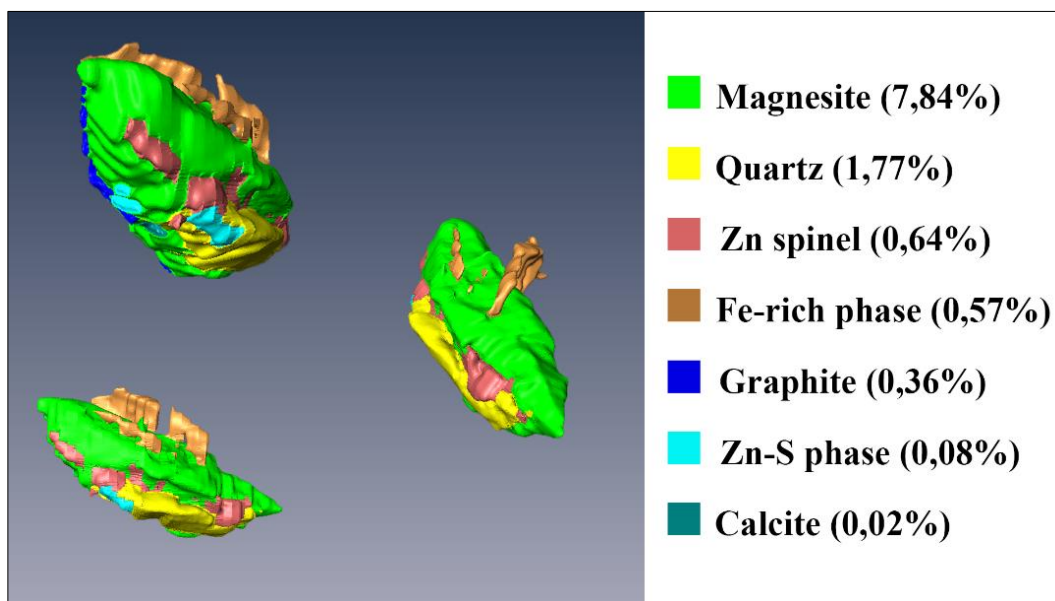


Figura 6.57 Ricostruzione 3D dell'inclusione FI.4. A destra sono elencate le percentuali delle fasi solide rispetto al volume totale dell'inclusione.

→ Inclusione *FI.5*

L'inclusione *FI.5* (**Figura 6.39**) possiede delle dimensioni di *ca.* 4 μm ed è stata analizzata in 24 sezioni con un passo di taglio di 250 nm. Le fasi osservate sono rappresentate da: quarzo, magnesite, grafite, spinello e il probabile solfuro di zinco. All'interno di questa inclusione non è stato osservato il corindone.

La percentuale di solido calcolato rispetto al volume totale dell'inclusione è pari al 34%. Magnesite (27.59%), quarzo (2.27%) e grafite (2.22%) rappresentano le costituenti solide principali.

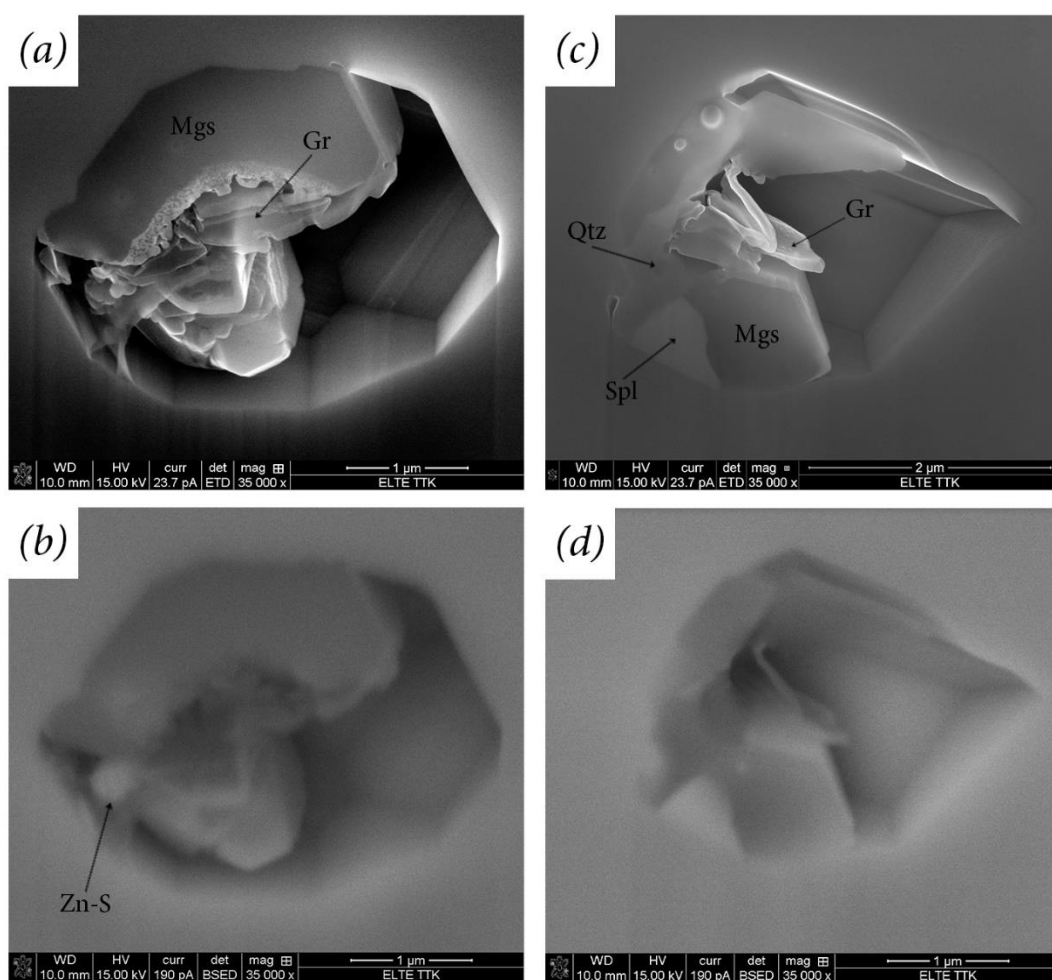


Figura 6.58 (a, b) Immagini SEM-SE e SEM-BSE dell'inclusione *FI.5* al taglio n° 13. (c, d) Immagine SEM-SE e SEM-BSE dell'inclusione al taglio n° 18.

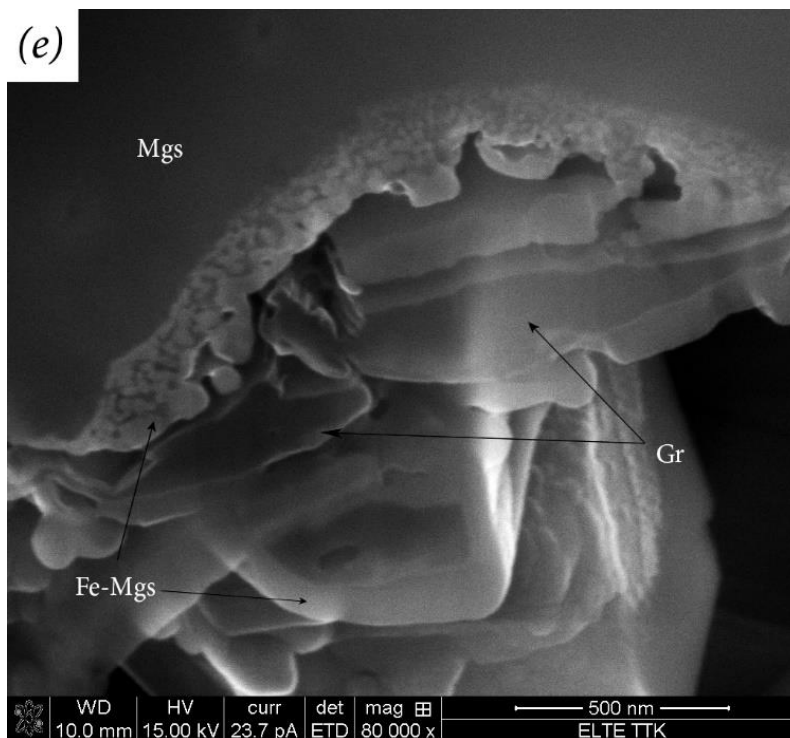


Figura 6.59 (e) Immagine SEM-SE con particolare ingrandito al bordo della fase magneite e della grafite. Si osserva quest'ultima avvolta in fasi di carbonato ricche in Fe.

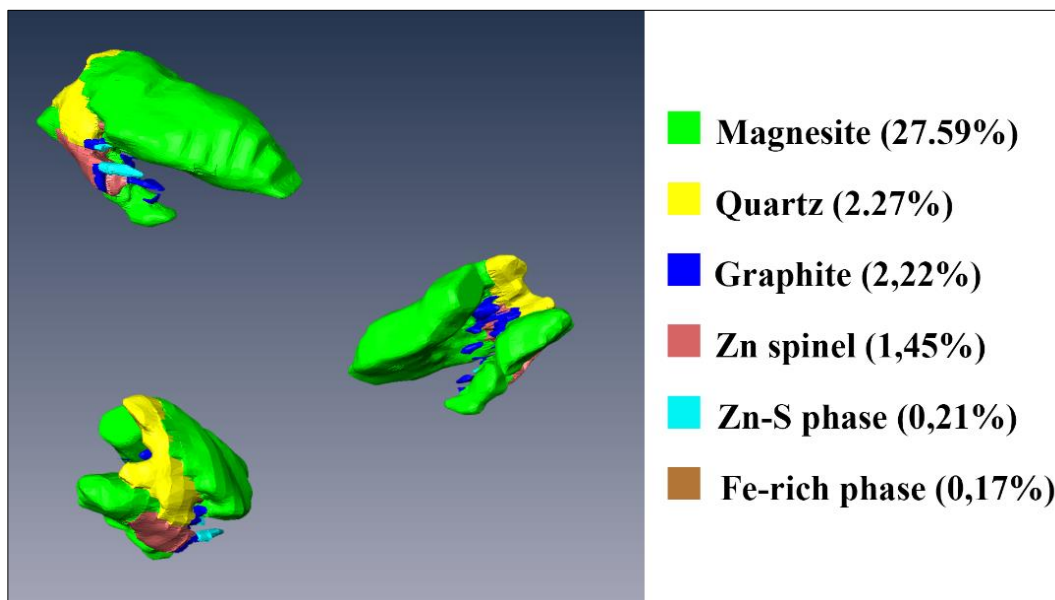


Figura 6.60 Ricostruzione 3D dell'inclusione FI.5. A destra sono elencate le percentuali delle fasi solide calcolate rispetto al volume totale dell'inclusione.

→ Inclusione *FI.6*

L'inclusione *FI.6* (**Figura 6.39**) ha un diametro di *ca.* 4 μm ed è stata osservata a seguito di 22 sezioni con un passo di taglio di 250 nm. Quest'inclusione non contiene le fasi mineralogiche osservate precedentemente, se non lo spinello (**Figura 6.61b**). In particolare, l'inclusione si mostra caratterizzata da una fase ricca in Al e Si (**Figura 6.61**). La mappa Raman per l'inclusione ha permesso di identificare la presenza di quarzo all'interno dell'inclusione. Ulteriori informazioni sono difficili da estrapolare in quanto gran parte della mappa è disturbata da un cristallo di rutilo presente poco al di sotto di essa.

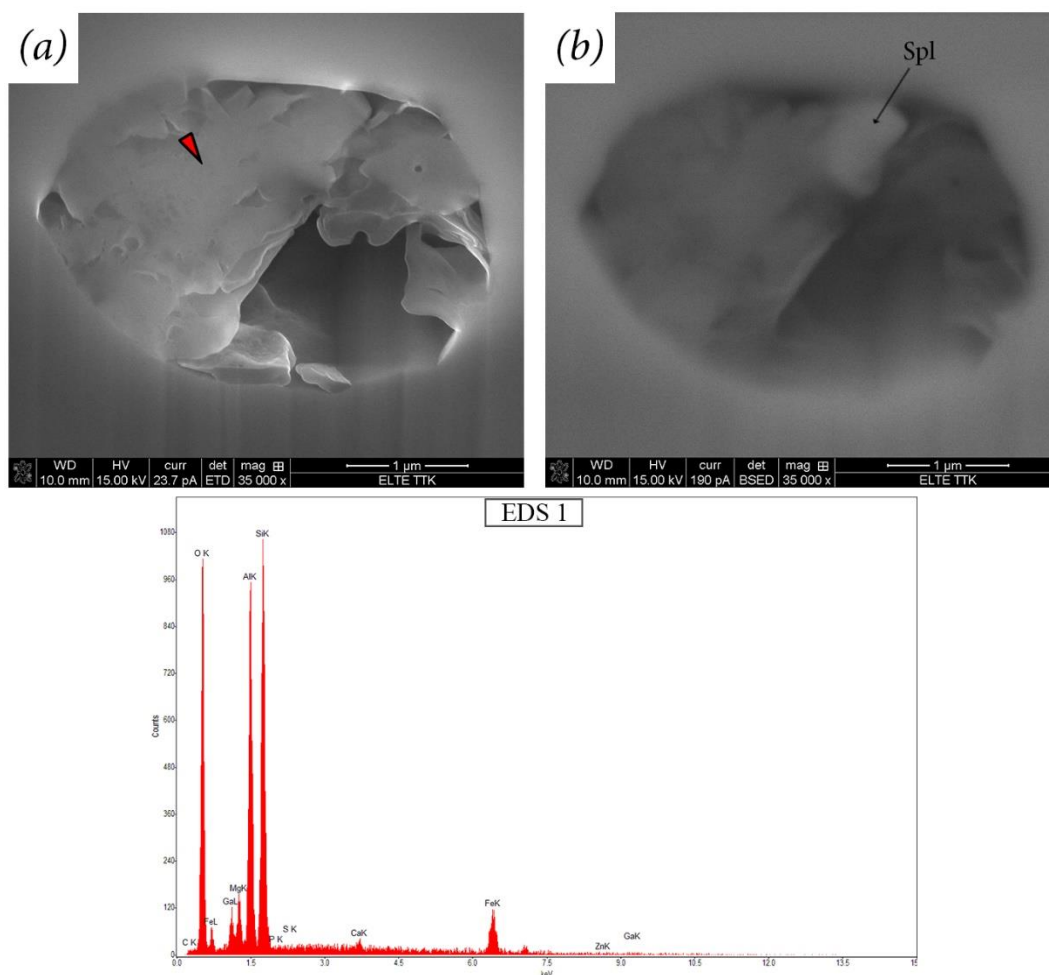


Figura 6.61 (a, b) Immagini SEM-SE e SEM-BSE dell'inclusione *FI.6* al taglio n° 9. In basso è riportato lo spettro EDS ottenuto su questa sezione. La freccia rossa si riferisce alla fase analizzata. EDS1: spettro della fase ricca in Al e Si. In (b) è indicato lo spinello distinguibile per il contrasto di colore.

→ *Inclusione FI.7*

L'inclusione *FI.7* è mostrata in **Figura 6.39** ma non è stata investigata in spettroscopia Raman. Il suo diametro è di *ca.* 4 μm ed essa è stata studiata mediante 25 sezioni con un passo di taglio di 250 nm. Le fasi osservate sono: magnesite, quarzo, grafite, corindone, spinello e solfuro di zinco. In **Figura 6.62c** si osserva come il quarzo sia interposto tra due cristalli di corindone (**Figura 6.63a**). In **Figura 6.64** sono riportate le percentuali di volume delle fasi solide presenti nell'inclusione. Il rapporto vuoto/solido è 40%, di cui il 23.64% è occupato dalla magnesite. A seguire quarzo (10.09%) e corindone (3.91%).

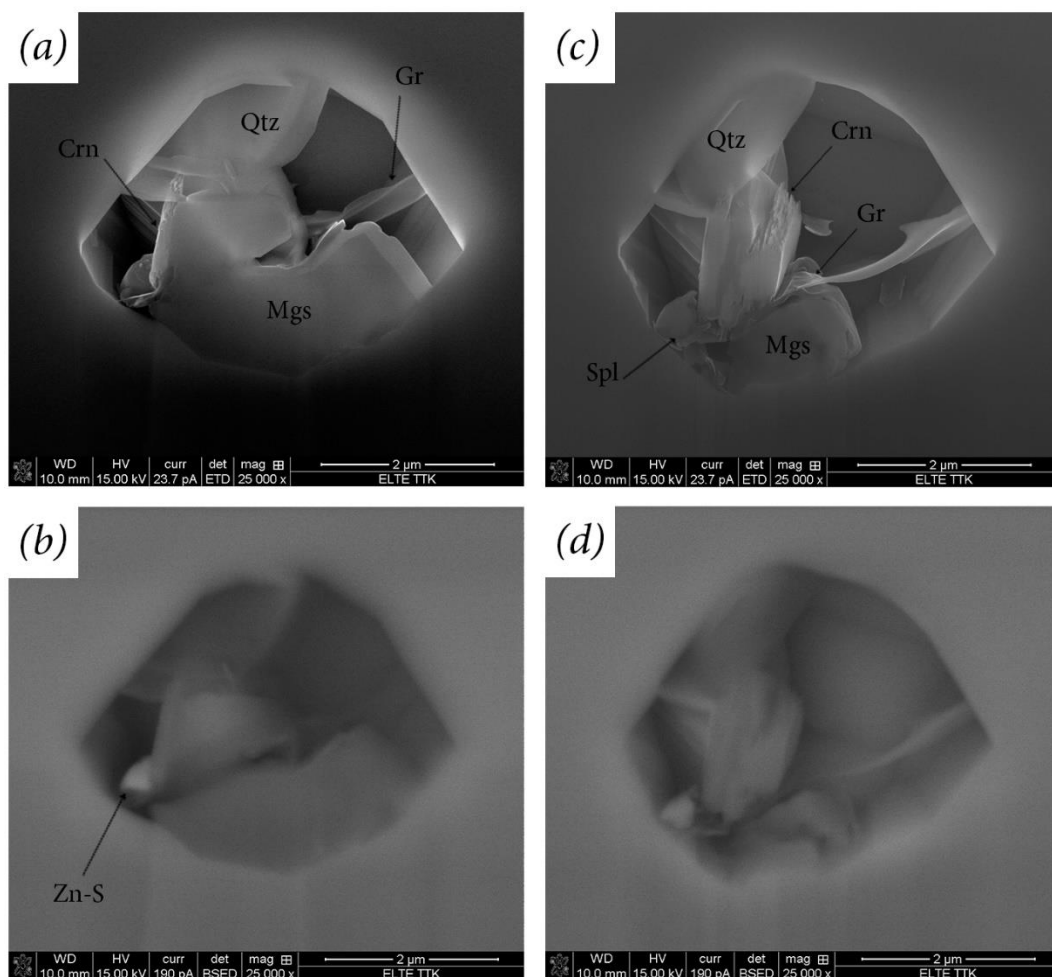


Figura 6.62 (a, b) Immagini SEM-SE e SEM-BSE dell'inclusione *FI.7* al taglio n° 11. In (a) è possibile osservare una prima parte del cristallo di corindone dall'abito allungato (Crn). In figura (b) si osserva con toni di grigio chiaro la fase a solfuro di zinco. (c, d) Immagini SEM-SE e SEM-BSE dell'inclusione *FI.7* al taglio n° 14. Si osserva come il quarzo sia interposto tra due cristalli di corindone.

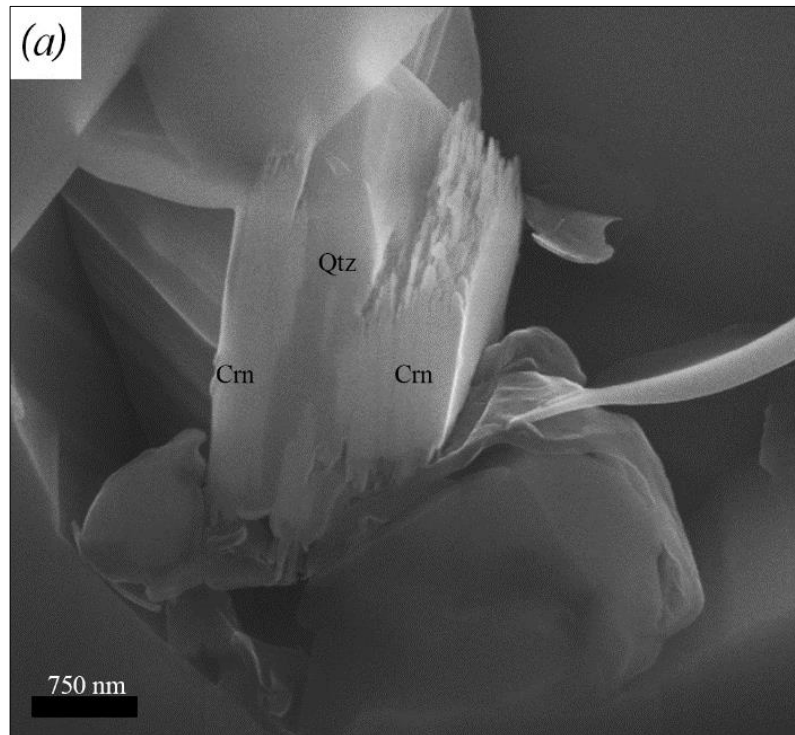


Figura 6.63. Immagine SEM-SE dell'inclusione FI.7 al taglio n° 14. Si può osservare il concrescimento di corindone e quarzo. I cristalli dall'aspetto fibroso che ricoprono le fasi sono costituiti da grafite.

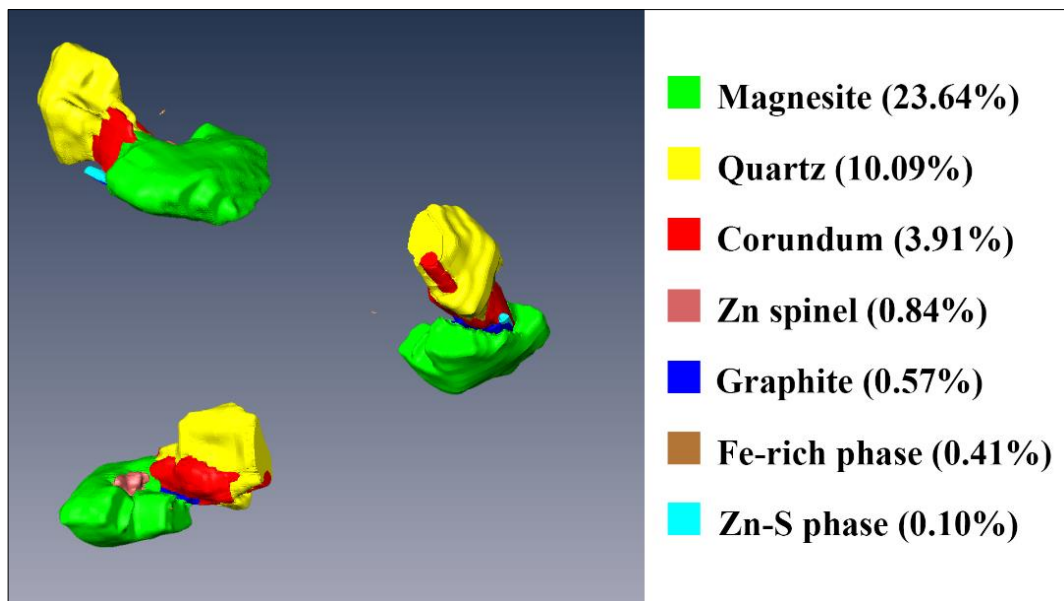


Figura 6.64 Ricostruzione 3D dell'inclusione FI.7. A destra sono elencate le percentuali delle fasi solide rispetto al volume totale dell'inclusione.

→ Inclusione *FI.8*

L'inclusione *FI.8* (**Figura 6.39**) ha un diametro di *ca.* 5 μm . Per il suo studio sono state eseguite 42 sezioni con un passo di taglio di 250 nm. L'inclusione si è rivelata particolarmente ricca in fasi solide come: magnesite, quarzo, corindone, Zn-Spinello, solfuro di zinco, dolomite. Anche in questo caso è ben visibile la fase non identificata e denominata *Fe-rich phase* (**Figura 6.65a, b**).

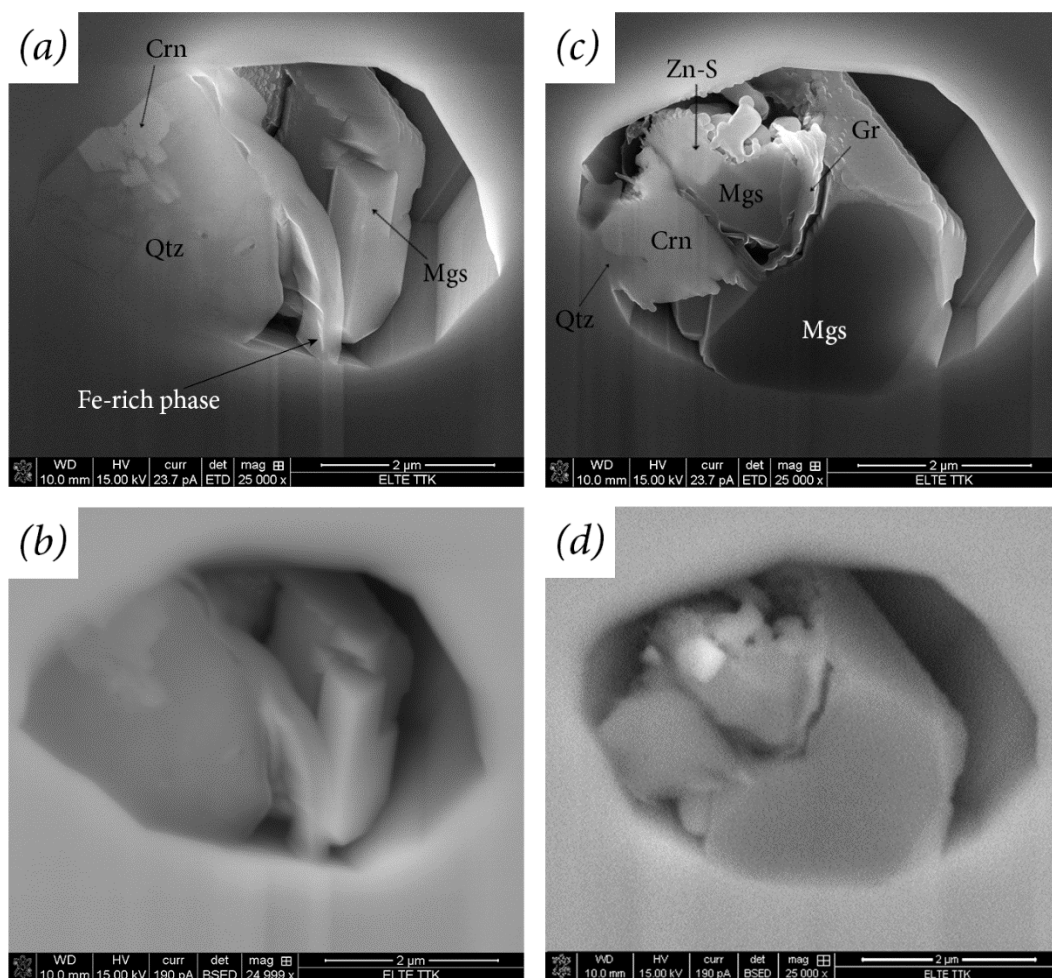


Figura 6.65 (a, b) Immagini SEM-SE e SEM-BSE dell'inclusione *FI.8* al taglio n° 18. In (a) è possibile osservare una zona a colorazione più chiara data dal corindone (*Crn*) all'interno del quarzo (*Qtz*). Posta più in profondità si osserva una porzione di magnesite dalla forma subedrale; (c, d) Immagini SEM-SE e SEM-BSE dell'inclusione *FI.8* al taglio n° 25. Si osserva come la grafite dall'aspetto fibroso sia cristallizzata tra le due fasi di corindone e magnesite.

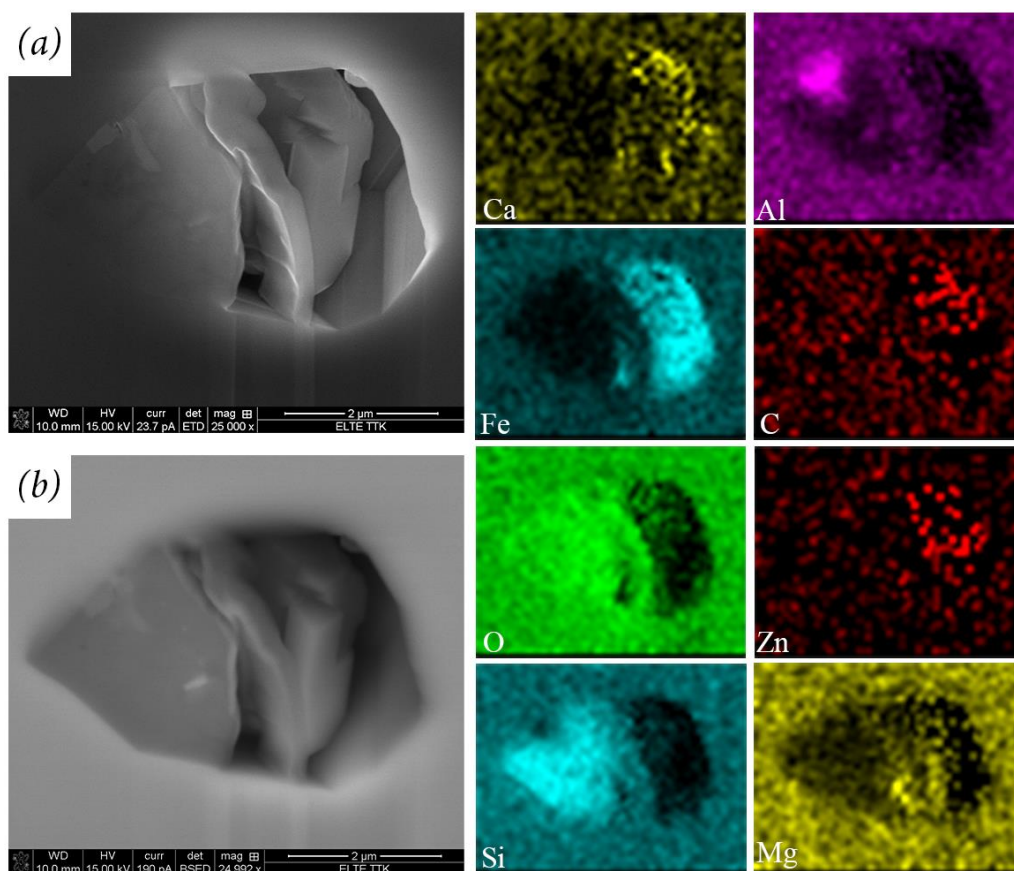


Figura 6.66 Mappa EDS dell'inclusione FI.8 acquisita alla sezione n° 14.

In **Tabella 6.3** sono presentati per ogni inclusione i volumi di ogni fase solida normalizzati rispetto al volume totale delle sole fasi solide osservate all'interno della stessa inclusione. I valori ottenuti sono generalmente coerenti tra differenti inclusioni analizzate, in particolar modo per magnesite, quarzo e grafite. La magnesite presenta un volume abbondante compreso tra 60-80%. Seguono il quarzo (10-15%) e la grafite (<6.5%). La pirofillite è stata osservata solamente nell'inclusione *FI.1*. Le fasi come corindone (<10%), Zn-spinello (<5%), e pirofillite (*ca.* 5.5%, osservata solamente nell'inclusione *FI.1*) si contendono la componente in alluminio. Si può notare come in presenza o meno di corindone, il volume dello zn-spinello tenda a variare. Nel primo caso esso possiede un volume generalmente inferiore al 2%, mentre nel secondo caso il suo volume mostra valori maggiori di *ca.* 4 e 6%. La fase a solfuro di zinco non mostra particolari variazioni

volumetriche e tende generalmente ad avere delle percentuali in volume di solido molto basse (< 0.7%). La calcite e la dolomite, ove presenti, mostrano dei volumi inferiori all'1%. La *Fe-rich phase* possiede invece dei volumi calcolati molto differenti tra le varie inclusioni.

In **Tabella 6.4** sono riportati per ogni inclusione i valori della densità della CO₂ e la percentuale totale di fasi solide osservate. È possibile osservare una certa relazione inversa tra la densità del fluido e la percentuale solida contenuta nelle inclusioni policristalline. La CO₂ tende, infatti, ad avere bassi valori di densità all'interno delle inclusioni che presentano un'elevata percentuale di solidi; viceversa la densità è maggiore nelle inclusioni a minore contenuto di minerali. La differente quantità di materiale nelle inclusioni policristalline può quindi aver determinato una maggiore o minore diluizione del fluido, impoverendolo dei vari elementi che compongono le fasi minerali al progredire della loro cristallizzazione o aumentando il volume per esso disponibile.

Tabella 6.3 Volumi di ogni fase solida normalizzati rispetto al totale dei volumi delle fasi solide osservate nella stessa inclusione. (n.p) indica le fasi non osservate all'interno dell'inclusione considerata e pertanto non considerate nel calcolo volumetrico.

	Inclusioni					
	1	2	3	4	5	7
Fasi solide (%)	52%	60%	31%	11%	34%	40%
<i>Fase</i>						
Magnesite	61.68	68.63	66.36	69.50	81.36	59.77
Quarzo	20.51	19.80	11.46	15.72	6.70	25.50
Grafite	4.88	1.50	1.65	3.15	6.54	1.43
Corindone	4.57	8.87	n.p	n.p	n.p	9.88
Zn-spinello	0.18	0.24	2.09	5.67	4.28	2.12
Zn-S	n.p	0.03	n.p	0.71	0.63	0.25
Calcite	n.p	n.p	n.p	0.21	n.p	n.p
Dolomite	0.02	0.93	n.p	n.p	n.p	n.p
Pirofillite	5.44	n.p	n.p	n.p	n.p	n.p
Fe-rich phase	2.72	n.p	18.44	5.03	0.49	1.04
Totale	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

n.p= non presente

Tabella 6.4 Valori relativi alla densità della CO₂ rispetto alle percentuali delle fasi solide calcolate rispetto al volume totale dell'inclusione.

Inclusion	Upper band (v-2v ₂)	Lower band (v-2v ₂)	ρ_{calc} (g/cm ³)	Solid (%)
1	1280.8	1385.0	0.656	52
2	1282.4	1386.1	0.421	60
3	1282.5	1386.7	0.674	31
4	1281.7	1386.0	0.714	11
5	1282.7	1386.6	0.540	34
8	1282.7	1386.6	0.545	40

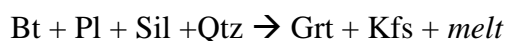
7. Discussione

7.1 Intrappolamento delle inclusioni in granato durante la fase prograda

Lo studio delle inclusioni fluide *s.l.* presenti all'interno dei minerali delle rocce permette di ottenere importanti informazioni petrogenetiche (Frezzotti, 2001; Bodnar & Student, 2006). In particolare, le inclusioni di tipo primario, cioè quelle formatesi contemporaneamente alla crescita del minerale ospite, possono contenere informazioni fondamentali, e spesso inaccessibili con altri approcci, per ricostruire la storia della roccia in esame.

Le inclusioni policristalline si ritrovano generalmente nella porzione interna del granato caratterizzata da bassi contenuti in Ca rispetto al bordo interno (**Figura 6.4-6.5**). Considerando la modellizzazione termodinamica di Dumond et al. (2015), questa porzione di granato dovrebbe essersi formata durante l'evoluzione prograda a c. 800-900 °C e 0.6-0.8 GPa. Condizioni di più alta temperatura e pressione (> 950 °C, 1.4-1.8 GPa) sono invece registrate dal bordo interno ricco in Ca (Dumond et al., 2015).

A queste temperature le rocce cristalline subiscono comunemente dei processi di anatessi. Infatti, le microstrutture osservate nella matrice delle granuliti studiate (come la pseudomorfosi su *melt films* e *pools*) ed il carattere residuale di queste rocce, sono una chiara evidenza del loro coinvolgimento. La presenza all'interno dei granati di inclusioni di "nanogranito" (**Figura 5.5; Figura 6.21**), interpretate come piccole porzioni di fuso anatettico prodotto ed intrappolato durante la fusione incongruente dei protoliti cristallini (Cesare et al., 2009, 2011; Bartoli et al., 2013) rappresenta un'ulteriore prova dell'anatessi delle rocce in esame. In accordo con Dumond et al., (2015), il granato contenente le inclusioni ha un'origine peritettica ed è il risultato della reazione:



La coesistenza delle inclusioni policristalline primarie studiate in questo lavoro di tesi con le inclusioni di nanogranito al nucleo dei granati peritettici indica chiaramente che esse sono geneticamente legate al processo di fusione parziale e,

come le inclusioni di nanogranito, possono rappresentare porzioni di un fluido presente durante la crescita del granato peritettico nella fase prograd del sistema. Mentre le fasi solide osservate all'interno dei nanograniti (biotite, quarzo, silicati di alluminio e rutilo) concordano con la presenza di fuso silicatico a composizione granitica, le inclusioni policristalline analizzate in questo lavoro possiedono caratteristiche composizionali ben diverse e peculiari. Non sono infatti note inclusioni a composizione mineralogica simile in letteratura. I solidi all'interno delle inclusioni sono costituiti in prevalenza da magnesite ferrifera (60-80 % del volume, dopo la normalizzazione alle sole fasi solide), quarzo (10-15%) e grafite (<6.5%). Il corindone e lo Zn-spinello sono spesso presenti, mentre meno frequenti sono la calcite e la dolomite. In un solo caso si è osservata la pirofillite. Inoltre all'interno delle stesse inclusioni si è osservata la presenza di anidride carbonica (CO₂), metano (CH₄) ed azoto (N₂).

Sulla base di queste considerazioni è possibile ipotizzare che il fluido intrappolato durante la crescita del granato peritettico e rappresentato dalle inclusioni policristalline studiate fosse caratterizzato da una composizione piuttosto omogenea, in quanto non si notano particolari variazioni nelle tipologie delle fasi solide cristallizzate e nei loro rapporti volumetrici.

All'interno delle inclusioni policristalline si è osservata in più occasioni la coesistenza di corindone e quarzo. Tuttavia, l'associazione quarzo + corindone non è stabile alle condizioni *P-T* della crosta continentale, essendo sempre stabile uno dei polimorfi Al₂SiO₅. Mentre singoli cristalli di sillimanite e cianite sono presenti, rispettivamente, nella porzione interna ed esterna dei granati, queste fasi non sono mai state documentate all'interno delle inclusioni cristalline studiate in questo lavoro. L'associazione Qtz + Crn è quindi indicativa di un comportamento metastabile all'interno delle inclusioni. La presenza di associazioni metastabili all'interno di inclusioni di piccolissime dimensioni è già nota. Per esempio, Ferrero et al. (2016), hanno osservato la presenza di *kumdykolite*, *kokchetavite* e *crystalite*, (polimorfi di albite, feldspato alcalino e quarzo) all'interno di inclusioni primarie di nanogranito. Questa associazione è metastabile alle condizioni finali di bassa temperatura raggiunte dalla roccia.

7.2 Possibili ipotesi sulla composizione del fluido genitore

Data la presenza ubiquitaria di carbonati, di grafite e CO₂, è chiaro che il fluido intrappolato in queste inclusioni è ricco in carbonio.

Una prima ipotesi interpretativa potrebbe essere che le inclusioni osservate rappresentino originarie inclusioni fluide ricche in CO₂, e che le fasi cristallizzate al loro interno siano il frutto dell'interazione post-intrappolamento tra la CO₂ ed il granato ospite. Sono stati documentati, infatti, casi di coesistenza tra inclusioni granitiche vetrose o di nanograniti ed inclusioni di CO₂ in granati peritettici di rocce crostali, interpretati come il prodotto dell'immiscibilità tra un fuso silicatico ed un fluido ricco in CO₂ (Cesare et al., 2007; Ferrero et al., 2014). In questo caso però, gli elementi come Mg, Ca, Si, Fe ed Al che compongono le fasi solide più abbondanti all'interno delle inclusioni studiate dovrebbero essere migrati dal granato ospite, o per diffusione o per dissoluzione. Dalle osservazioni effettuate non vi sono però particolari zonature chimiche nelle porzioni di granato prossime alle inclusioni oggetto di studio, escludendo una apprezzabile evidenza di interazione. Inoltre, una simile ipotesi dovrebbe sottostare dei vincoli di bilancio di massa che non sembrano essere rispettati né nelle proporzioni degli elementi chimici in gioco, né nei grandi volumi delle fasi presenti nelle inclusioni. Sarebbe, quindi, da escludere, una possibile origine delle fasi solide per interazione con il minerale ospite.

Una seconda ipotesi potrebbe essere che le inclusioni policristalline rappresentino il prodotto della cristallizzazione di un originario fuso carbonatitico. La coesistenza di inclusioni di fuso silicatico (nanograniti) con inclusioni di fuso carbonatitico è stata recentemente documentata in rocce del massiccio Boemo (Ferrero et al., 2016b). Esse sono state interpretate come il risultato dell'immiscibilità tra le due tipologie di fuso. Ferrero et al. (2016b) descrivono la presenza di inclusioni policristalline primarie coesistenti con i nanograniti e caratterizzate da un'associazione mineralogica principale composta da calcite, clinocloro e muscovite. Sulla base della concentrazione molare della calcite contenuta in questa tipologia di inclusioni policristalline ($\leq 70\%$) la loro genesi è

stata interpretata come prodotto dell'intrappolamento di un fuso ricco in calcio e CO₂ (fuso carbonatitico).

Un punto debole di tale interpretazione nel caso delle granuliti dell'Athabasca Granulite Terrane è che non vi sono evidenze microstrutturali della presenza di un fuso di tipo carbonatitico nella matrice di queste rocce. Infatti le osservazioni mirate alla ricerca di eventuali carbonati presenti all'interno della matrice hanno dato esito negativo.

Come viene proposto da Ferrero et al. (2016b), la formazione di due tipologie di fuso, silicatico e carbonatitico, durante lo stesso evento anatettico potrebbe essere dovuta al coinvolgimento contemporaneo di due differenti protoliti (pelitico e carbonatico) coesistenti in una stessa sequenza metasedimentaria. Tale interpretazione richiede, tuttavia, un maggiore approfondimento della geologia della zona e delle litologie presenti.

È importante infine notare che la densità della CO₂ misurata nelle inclusioni (0.5-0.7 g/cm³) fornisce delle isocore che non intercettano le condizioni P-T di formazione del granato e, quindi, le presunte condizioni di intrappolamento delle inclusioni (*Figura 7.1*).

Infatti, a queste condizioni di picco la CO₂ dovrebbe avere una densità ≥ 1.1 g/cm³. Considerando l'andamento delle isocore della CO₂ per valori di densità compresi tra 0.5 e 0.7 g/cm³ e temperature di 800-900 °C, si ottengono dei valori di pressione di ca. 0.1-0.3 GPa (*Figura 7.1*). Queste osservazioni suggeriscono che sia avvenuta una diminuzione della densità della CO₂ dopo l'intrappolamento. Tale processo è consistente con entrambe le ipotesi riportate sopra.

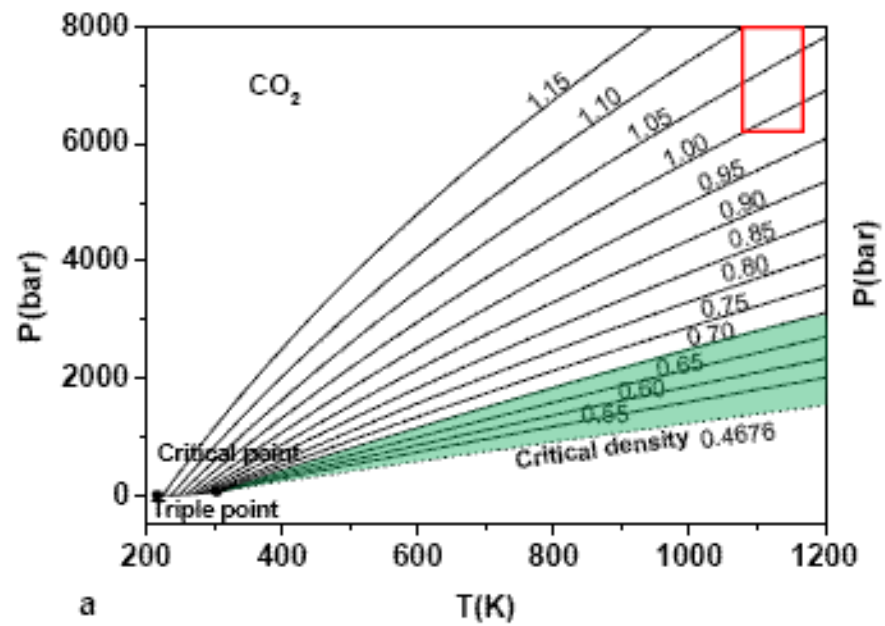


Figura 7.1 Grafico P-T (in Kelvin) a volume costante della CO₂. Le curve rappresentano le isocore della CO₂ al variare delle condizioni di temperatura e pressione. In ogni isocora è identificato il relativo valore della densità in g/cm³. In verde è evidenziato l'intervallo di densità determinato nelle inclusioni analizzate. Il rettangolo rosso indica le condizioni P-T stimate durante la formazione del nucleo del granato: ca. 800-900 °C a 0.6-0.8 GPa (Dumond et al., 2015).

8. Possibili sviluppi futuri

8.1 Esperimenti di rifusione

La composizione e le condizioni di intrappolamento del fluido capostipite delle inclusioni policristalline rimangono ancora da determinare in modo preciso, e al momento precludono una interpretazione univoca o quantomeno fondata dell'origine delle inclusioni stesse. Informazioni cruciali potrebbero essere ottenute mediante esperimenti di rifusione delle inclusioni policristalline.

Un primo metodo per svolgere questo tipo di esperimenti è a pressione ambiente attraverso l'utilizzo di un tavolino riscaldante (*heating stage*), che permette di monitorare l'evoluzione delle inclusioni durante il riscaldamento a pressione ambiente e di ottenere la temperatura di completa ri-omogeneizzazione, qualora questa avvenga. Tuttavia, le inclusioni ri-omogeneizzate in questo modo presentano spesso evidenze di decrepitazione a causa della sovrappressione (i.e. la pressione interna dell'inclusione è maggiore della pressione ambiente esterna). Per ovviare a questo problema, le inclusioni nei granati dell'Athabasca Granulite Terrane possono essere rifuse per mezzo di un *piston cylinder*. Si tratta di un apparato sperimentale in grado di generare pressioni fino a 2.5 GPa e temperature fino a 1400 °C (valori relativi al *piston cylinder* di tipo "Johannes").

Dopo il *quenching*, le inclusioni ri-omogeneizzate possono essere analizzate tramite l'utilizzo della microsonda elettronica, LA-ICP-MS e nanoSIMS, in modo da quantificare gli elementi maggiori, in tracce ed i volatili (H₂O e CO₂) presenti al loro interno. Queste tipologie di analisi potranno innanzitutto indicare se il contenuto delle inclusioni può essere rifuso e se un singolo fluido/fuso o due fluidi immiscibili possono essere ricreati, e in seconda battuta potranno fornire nuove informazioni sulla composizione del fluido/fuso intrappolato.

8.2 Possibile presenza di una fase silicatica idrata

Uno dei problemi nell'interpretare le genesi di queste inclusioni è la presenza di un fluido costituito prevalentemente da CO₂ e da minori quantità di CH₄ e N₂,

senza l'evidenza della presenza di H₂O. Molto raramente, in rocce pelitiche s.l., il fluido è privo di H₂O. Una modesta quantità di H₂O può essere andata a costituire la pirofillite presente nelle inclusioni. Come descritto nel capitolo precedente la mappa Raman acquisita per l'inclusione *FI.8* nella regione compresa tra 3440 e 3755 cm⁻¹, ha restituito uno spettro in cui si osserva la presenza di una fase contenente gruppi ossidrilici (OH⁻) (**Figura 6.45**).

L'ipotesi che questo possa derivare da una sostituzione di idrogranato ai bordi dell'inclusione policristallina, mostra alcune incongruenze rispetto a dati della letteratura. Gli spettri Raman dell'idrogrossularia proposti da Kolesov & Geiger (2005), ottenuti su cristalli singoli sintetici, mostrano nella regione vibrazionale del gruppo OH un picco ben definito a 3648 cm⁻¹ per i modi vibrazionali A_{1g} + E_g (**Figura 8.2a**), ed uno a 3653 cm⁻¹ per i modi vibrazionali F_{2g} (**Figura 8.2b**). I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi per la stessa regione spettrale, mostrano invece la formazione di un picco molto più ampio e meno definito.

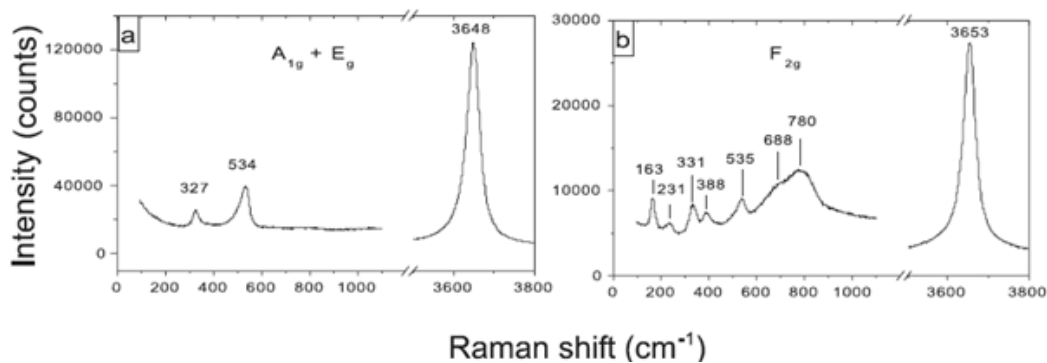


Figura 8.2 (a) e (b) spettri Raman dei principali modi vibrazionali attivi (A_{1g}, E_g, F_{2g}) tra i legami OH nella struttura dell'idrogrossularia. Immagine tratta da (Kolesov & Geiger, 2005).

Dopo aver ricostruito la direzione di taglio seguita durante lo studio dell'inclusione *FI.8* al FIB-SEM, la zona dalla quale proviene lo spettro in questione coincide con le prime porzioni di inclusione analizzate (i.e. porzione dell'inclusione ottenuta dopo i primi tagli; **Figura 8.4**).

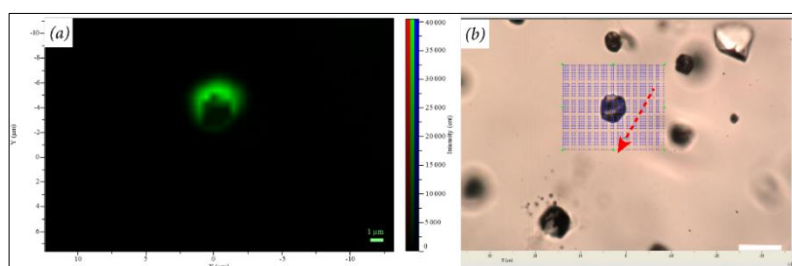


Figura 8.4 (a) Immagine a falsi colori ottenuta dalla modellizzazione dello spettro Raman nella quale è evidenziata la regione dell'inclusione caratterizzata dallo spettro osservato in figura 6.44. (b) Immagine in luce parallela dell'inclusione FI.8; la freccia rossa indica la direzione di analisi seguita mediante FIB-SEM.

Osservando la disposizione e le geometrie delle fasi solide contenute nell'inclusione policristallina, la fase dall'abito fibroso denominata “*Fe-rich phase*” potrebbe rappresentare un possibile candidato (**Figura 8.5**). Questa osservazione rappresenta solo un'ipotesi in quanto questa fase non è stata ancora determinata.

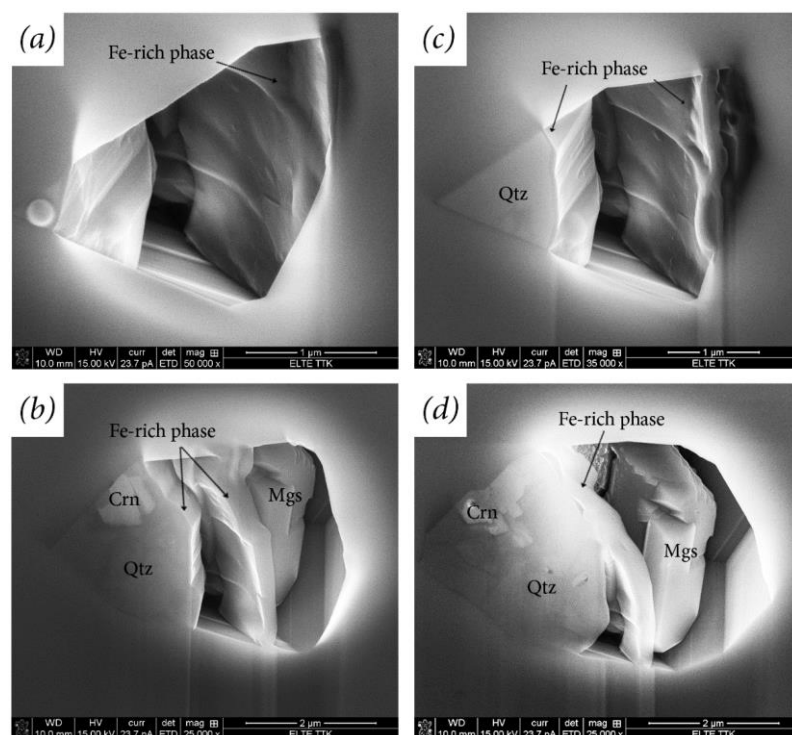


Figura 8.5 Immagini SEM-SE dell'inclusione FI.8. (a-d) le immagini rappresentano una sequenza di taglio progressivo, dal taglio n° 8 in figura (a) al taglio n° 18 in figura (b). Si osserva la disposizione della “*Fe-rich phase*” all'interno dell'inclusione al progredire dell'analisi. (c) si osserva un sottile livello attorno al cristallo di quarzo attribuito alla “*Fe-rich phase*”.

Non è tuttavia totalmente da escludere la possibilità dell'interazione tra l'inclusione policristallina ed il granato ospite, in quanto la mappa è stata acquisita solamente nella regione dello spettro compresa tra 3440 e 3755 cm^{-1} , escludendo la possibilità di osservare picchi nelle regioni a Raman *shift* minori. La verifica di idrogranato nelle parti dell'ospite più vicine alle inclusioni è quindi un possibile argomento per approfondimenti futuri.

Una ricostruzione tridimensionale dell'inclusione potrà inoltre dare una visione più dettagliata della distribuzione delle fasi solide presenti al suo interno, ma date le dimensioni delle fasi coinvolte, solo uno studio al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) potrà accertare in modo definitivo la reale natura e composizione delle fasi qui ipotizzate.

9. Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state caratterizzate dal punto di vista microstrutturale e microchimico le inclusioni policristalline ritrovate nelle granuliti dell'Athabasca Granulite Terrane (Canada). Le inclusioni policristalline studiate sono di origine primaria e sono intrappolate all'interno dei granati peritettici. La principale associazione mineralogica contenuta all'interno di queste inclusioni è costituita da magnesite ferrifera, quarzo e grafite, coesistenti con anidride carbonica (CO₂), metano (CH₄), ed azoto (N₂). Spesso queste fasi sono associate a corindone, Zn-spinello e solfuro di zinco. Altri carbonati raramente presenti sono la calcite e la dolomite mentre in un unico caso è stata osservata la pirofillite. Queste inclusioni primarie ricche in carbonio coesistono con inclusioni primarie di fuso silicatico (inclusioni di nanogranito) che contengono quarzo, biotite, allumosilicato e rutilo come minerale accessorio. La loro coesistenza suggerisce che le inclusioni policristalline studiate in questa tesi siano geneticamente legate al processo di anatessi e, come le inclusioni di nanogranito, possano rappresentare porzioni di un fluido presente nella roccia sistema durante la crescita del granato peritettico nella fase progradata del metamorfismo.

Due possibili ipotesi sono state presentate:

- le inclusioni policristalline potrebbero rappresentare originarie inclusioni ricche in CO₂, e le fasi cristallizzate al loro interno essere il risultato dell'interazione post-intrappolamento tra la CO₂ e il granato ospite;
- esse rappresentano il prodotto di cristallizzazione di un originario fuso carbonatitico. Quindi, queste inclusioni policristalline e i nanograniti coesistenti sono da interpretare come il risultato dell'immiscibilità tra due tipologie di fuso (silicatico e carbonatitico).

Entrambe queste ipotesi mostrano alcuni punti deboli e richiedono dati aggiuntivi a supporto o a confutazione. Nonostante l'origine del fluido intrappolato

sia da investigare ulteriormente, il lavoro analitico di dettaglio effettuato durante questo lavoro di tesi sulle inclusioni policristalline nei granati delle granuliti dell'Athabasca Granulite Terrane dimostra chiaramente la mobilità del carbonio in questa porzione della crosta continentale durante il metamorfismo archeano di alta temperatura e la concomitante anatessi.

10. Bibliografía

Acosta-Vigil A., Cesare B., London D., and Morgan GB VI (2007). Microstructures and composition of melt inclusions in a crustal anatectic environment, represented by metapelitic enclaves within El Hoyazo dacites, SE Spain. *Chem Geol* 235:450–465.

Acosta-Vigil A., Buick I., Hermann J., Cesare B., Rubatto D., London D., and Morgan GB VI (2010). Mechanisms of crustal anatexis: a geochemical study of partially melted metapelitic enclaves and host dacite, SE Spain. *J Petrol* 51:785–821.

Acosta-Vigil, A., Barich, A., Bartoli, O., Garrido, C.J., Cesare, B., Remusat, L., Poli, S., and Raepsaet, C. (2016). The composition of nanogranitoids in migmatites overlying the Ronda peridotites (Betic Cordillera, S Spain): the anatectic history of a polymetamorphic basement. *Contrib. Mineral. Petrol.* 171.

Acosta-Vigil A., Cesare B., London D., and Morgan GB VI (2007). Microstructures and composition of melt inclusions in a crustal anatectic environment, represented by metapelitic enclaves within El Hoyazo dacites, SE Spain. *Chem Geol* 235:450–465.

Acosta-Vigil A., Buick I., Hermann J., Cesare B., Rubatto D., London D., and Morgan GB VI (2010). Mechanisms of crustal anatexis: a geochemical study of partially melted metapelitic enclaves and host dacite, SE Spain. *J Petrol* 51:785–821.

Acosta-Vigil A., London D., and Morgan GB VI (2012). Chemical diffusion of major and minor components in granitic liquids: implications for the rates of homogenization of crustal melts. *Lithos* 153:308–323.

Baldwin, J.A., Bowring, S.A., and Williams, M.L. (2003). Petrological and geochronological constraints on high pressure, high temperature metamorphism in

the Snowbird tectonic zone, Canada. *J. Metamorph. Geol.* *21*, 81–98.

Baldwin, J.A., Bowring, S.A., Williams, M.L., and Mahan, K.H. (2006). Geochronological constraints on the evolution of high-pressure felsic granulites from an integrated electron microprobe and ID-TIMS geochemical study. *Lithos* *88*, 173–200.

Baldwin, J.A., Bowring S.A., Williams, M.L., and Williams, I.S. (2004). Eclogites of the Snowbird tectonic zone: petrological and U-Pb geochronological evidence for Paleoproterozoic high-pressure metamorphism in the western Canadian Shield. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *147*, 528–548.

Baldwin, J.A., Bowring S.A., Williams, M.L., and Mahan, K.H. (2006). Geochronological constraints on the evolution of highpressure felsic granulites from an integrated electron microprobe and ID-TIMS geochemical study. *Lithos*, *88*, 173–200.

Barker A. J. (1998). *Introduction to Metamorphic Textures and Microstructures* (Boston, MA: Springer US).

Bartoli, O., Cesare, B., Poli, S., Acosta-Vigil, A., Esposito, R., Turina, A., Bodnar, R.J., Angel, R.J., and Hunter, J. (2013b). Nanogranite inclusions in migmatitic garnet: behavior during piston-cylinder remelting experiments. *Geofluids* *13*, 405–420.

Bartoli, O., Acosta-Vigil, A., Ferrero, S., and Cesare, B. (2016). Granitoid magmas preserved as melt inclusions in high-grade metamorphic rock. *Am. Mineral.* *101*, 1543–1559.

Bartoli O., Cesare B., Poli S., Bodnar R.J., Acosta-Vigil A., Frezzotti M.L., and Meli S. (2013). Recovering the composition of melt and the fluid regime at the onset of crustal anatexis and S-type granite formation. *Geology* *41*:115–118.

Berkesi M., Káldos R., Park M., and Czuppon G. (2016). Detection of small

amounts of N₂ in CO₂-rich high-density fluid inclusions from mantle xenoliths. *European Journal of Mineralogy*.

Bodnar, R.J. (2003). Introduction to fluid inclusions. *Fluid Incl. Anal. Interpret.* 32, 1–8.

Boulard, E., Guyot, F., and Fiquet, G. (2012). The influence on Fe content on Raman spectra and unit cell parameters of magnesite–siderite solid solutions. *Phys. Chem. Miner.* 39, 239–246.

Burruss R. C. (2003). Raman spectroscopy of fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds. *Fluid inclusions: Analysis and Interpretation. Miner. Assoc Can Short Course Ser 32*, 279–289.

Cesare, B., and Maineri, C. (1999). Fluid-present anatexis of metapelites at El Joyazo (SE Spain): constraints from Raman spectroscopy of graphite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 135, 41–52.

Cesare, B., Maineri, C., Baron Toaldo, A., Pedron, D., and Acosta Vigil, A. (2007). Immiscibility between carbonic fluids and granitic melts during crustal anatexis: A fluid and melt inclusion study in the enclaves of the Neogene Volcanic Province of SE Spain. *Chem. Geol.* 237, 433–449.

Cesare, B., Acosta-Vigil, A., Ferrero, S., and Bartoli, O. (2011). Melt inclusions in migmatites and granulites. *J. Virtual Explor.* 38.

Cesare, B., Acosta-Vigil, A., Bartoli, O., and Ferrero, S. (2015). What can we learn from melt inclusions in migmatites and granulites? *Lithos* 239, 186–216.

Cesare B., Salvioli-Mariani E., and Venturelli G. (1997). Crustal anatexis and melt extraction during deformation in the restitic xenoliths at El Joyazo (SE Spain). *Mineral Mag* 61:15–27.

Cesare B., Marchesi C., Hermann J., and Gomez-Pugnaire MT (2003). Primary melt inclusions in andalusite from anatectic graphitic metapelites: implications for

the position of the Al_2SiO_5 triple point. *Geology* 31:573–576.

Cesare B., Satish-Kumar M., Cruciani G., Shabeer K.P., and Nodari L. (2008). Mineral chemistry of Ti-rich biotite from pegmatite and metapelitic granulites of the Kerala Khondalite Belt (southeast India): Petrology and further insight into titanium substitutions. *American Mineralogist*, 93, 327-338.

Cesare B., Ferrero S., Salvioli-Mariani E., Pedron D., and Cavallo A. (2009). Nanogranite and glassy inclusions: the anatectic melt in migmatites and granulites. *Geology* 37: 627-630.

Dumond, G., Goncalves, P., Williams, M.L., and Jercinovic, M.J. (2015). Monazite as a monitor of melting, garnet growth and feldspar recrystallization in continental lower crust. *J. Metamorph. Geol.* 33, 735–762.

Enami, M., Nishiyama, T., and Mouri, T. (2007). Laser Raman microspectrometry of metamorphic quartz: A simple method for comparison of metamorphic pressures. *Am. Mineral.* 92, 1303–1315.

Etchepare J., Merian M., and Smetankine L. (1974). Vibrational normal modes of SiO_2 . I. α and β quartz. *Journal of Chemical Physics*, 60, 1873-1876.

Fermi E. (1931). Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds. *Zeitschrift für Physik* 71, 250–259.

Ferrero, S., Wunder, B., Ziemann, M.A., Wälle, M., and O'Brien, P.J. (2016b). Carbonatitic and granitic melts produced under conditions of primary immiscibility during anatexis in the lower crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 454, 121–131.

Ferrero, S., Braga, R., Berkesi, M., Cesare, B., and Laridhi Ouazaa, N. (2014). Production of metaluminous melt during fluid-present anatexis: an example from the Maghrebian basement, La Galite Archipelago, central Mediterranean. *J. Metamorph. Geol.* 32, 209–225.

Ferrero, S., Ziemann, M.A., Angel, R.J., O'Brien, P.J., and Wunder, B. (2016).

Kumdykolite, kokchetavite, and cristobalite crystallized in nanogranites from felsic granulites, Orlica-Snieznik Dome (Bohemian Massif): not evidence for ultrahigh-pressure conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* *171*.

Fioretti A.M., and Carampin R. *Introduzione alla Microanalisi*.

Frank, O., Zúkalová, M., Lasková, B., Kürti, J., Koltai, J., and Kavan, L. (2012). Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). *Phys. Chem. Chem. Phys.* *14*, 14567.

Frezzotti, M.L., Tecce, F., and Casagli, A. (2012). Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J. Geochem. Explor.* *112*, 1–20.

Goldstein, J. (2003a). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* (New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers).

Goldstein, R.H. (2003b). Petrographic analysis of fluid inclusions. *Fluid Incl. Anal. Interpret.* *32*, 9–53.

Goodacre A.K., Grieve R.A.F., Halpenny J.F., and Sharpton V.L. (1987). Horizontal gradient of the Bouguer gravity anomaly map of Canada; Geological Survey of Canada, Canadian Geophysical Atlas, Map 5, scale 1: 10 000 000.

Hanmer, S. (1997). *Geology of the Striding Athabasca mylonite zone, northern Saskatchewan and southeastern District of Mackenzie, Northwest Territories* (Ottawa: Her Majesty the Queen in Right of Canada).

Hanmer, S. Williams, M.L, and Kopf, C. (1995). Modest movements, spectacular fabrics in an intracontinental deep-crustal strike-slip fault: Striding-Athabasca mylonite zone, NW Canadian Shield. *Journal of Structural Geology*, *17*, 493–507.

Hanmer, S. (1994). East Athabasca mylonite triangle, Saskatchewan. In: Geological Survey of Canada Map 1859A.

Hanmer, S., Parrish, R, Williams, M.L., and Kopf, C. (1994). Striding-Athabasca

mylonite zone: Complex Archean deepcrustal deformation in the East Athabasca mylonite triangle, northern Saskatchewan. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 31, 1287–1300.

Hoffman P.F. (1988). United plates of America, the birth of a craton: Early Proterozoic assembly and growth of Laurentia; *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 16, p. 543-603.

Holness, M.B., Cesare, B., and Sawyer, E.W. (2011). Melted Rocks under the Microscope: Microstructures and Their Interpretation. *Elements* 7, 247–252.

Kolesov B.A., and Geiger C.A. (1998). Raman spectra of silicate garnets. *Phys. Chem. Minerals* 25, 142-151.

Kolesov B.A., and Geiger C.A. (2005). The vibrational spectrum of synthetic hydrogrossular (katoite) $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$: A low-temperature IR and Raman spectroscopic study. *American Mineralogist*, Volume 90, pages 1335-1341.

Kretz R. (1983). Symbols for rock-forming minerals. *Am. Mineral.* 68, 277–279.

Lafuente B., Downs R. T., Yang H., and Stone N. (2015). The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30.

Lee, M.R. (2010). Transmission electron microscopy (TEM) of Earth and planetary materials: A review. *Mineral. Mag.* 74, 1–27.

London D. (2008). Pegmatites. *The Canadian Mineralogist*. Special Publication 10.

Mahan, K.H., and Williams, M.L. (2005). Reconstruction of a large deep-crustal terrane: Implications for the Snowbird tectonic zone and early growth of Laurentia. *Geology* 33, 385–388.

Mahan, K.H., Williams, M.L, and Baldwin, J.A. (2003). Contractional uplift of deep crustal rocks along the Legs Lake shear zone, western Churchill Province,

Canadian Shield. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 40, 1085–1110.

Mahan, K.H., Williams, M.L., Flowers R.M., Jercinovic, M.J., Baldwin, J.A., and Bowring S.A. (2006a). Geochronological constraints on the Legs Lake shear zone with implications for regional exhumation of lower continental crust, western Churchill Province, Canadian Shield. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152, 223–242.

Mahan, K.H., Goncalves P., Williams, M.L., and Jercinovic, M.J. (2006b). Dating metamorphic reactions and fluid flow: application to exhumation of high-P granulites in a crustalscale shear zone, western Canadian Shield. *Journal of Metamorphic Geology*, 24, 193–217.

Mahan, K.H., Smit C.A., Williams, M.L., Dumond, G., and van Reenen, D.D. (2011). Heterogeneous strain and polymetamorphism in high-grade terranes: insight into crustal processes from the Athabasca Granulite Terrane, western Canada, and the Limpopo Complex, southern Africa. In: *Origin and Evolution of High-grade Gneiss Terranes, with Special Emphasis on the Limpopo Complex of Southern Africa* (eds van Reenen, D.D., Kramers, J.D., McCourt, S. & Perchuk, L.L.), *Geological Society of America Memoir*, 207, 269–287.

Passchier, C.W., and Trouw, R.A.J. (2005). *Microtectonics* (Berlin ; New York: Springer).

Regan, S., Williams, M.L., Mahan, K.H., Leslie, S., Jercinovic, M.J., and Holland, M.E. (2014). The Cora Lake shear zone, Athabasca granulite terrane: an intraplate response to farfield orogenic processes during the amalgamation of Laurentia. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 51, 877–901.

Roedder E. (1979). Fluid inclusions as samples of ore fluids. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2nd ed. Wiley, New York, 684-737.

Roedder E. (1984). *Fluid Inclusions*. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, 12.

Rossman G.R., and Aines R.D. (1991). The hydrous components in garnets: Grossular- hydrogrossular. *American Mineralogist*, 76, 1153-1164.

Sawyer, E.W., Cesare, B., and Brown, M. (2011). When the Continental Crust Melts. *Elements* 7, 229–234.

Snoeyenbos D.R., Williams, M.L, and Hanmer, S. (1995). Archean high-pressure metamorphism in the western Canadian Shield. *European Journal of Mineralogy*, 7, 1251–1272.

Sobolev V.S., and Kostyuk V.P. (1975). Magmatic crystallization based on a study of melt inclusions. *Fluid Incl. Res.* 9, 182–253.

Sorby H.C. (1858). On the microscopical structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks, *Quarterly Journal of the Geological Society of London* 14, 453-500.

Tuinstra F., and Koenig J.L. (1970). Raman spectra of graphite. *J Chem Phys* 53: 1126±1170.

Vernon (2004). *A practical guide to rock microstructure* (Cambridge, UK ; New York: Cambridge University Press).

Vernon R. H., and Clarke G. L. (2008). *Principles of Metamorphic Petrology*.

Wang, X., Chou, I.-M., Hu, W., Burruss, R.C., Sun, Q., and Song, Y. (2011). Raman spectroscopic measurements of CO₂ density: Experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused silica capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4080–4093.

Wang A., Freeman J., and Kuebler K.E. (2002). *Raman Spectroscopic Characterization of Phyllosilicates*. Dept. Earth & planetary Sciences & McDonnell Center for Space Sciences, Washington University, St. Louis, MO, 63130.

Webster J.D. (2006). Melt inclusions in plutonic rocks: short course delivered in association with the annual meeting of the Geological Association of Canada and the Mineralogical Association of Canada, Montreal, Quebec, 13 - 14 May, 2006 (Montreal: Mineralogical Association of Canada).

Williams, M.L., and Hanmer, S. (2006). Structural and metamorphic processes in the lower crust: evidence from a deep-crustal isobarically cooled terrane, Canada. In: *Evolution and Differentiation of the Continental Crust* (eds Brown, M. & Rushmer, T.), pp. 231–267. Cambridge University Press, Cambridge.

Williams, M.L., Hanmer, S., Kopf, C., and Darrach, M (1995). Syntectonic generation and segregation of tonalitic melts from amphibolite dykes in the lower crust, Striding-Athabasca mylonite zone, northern Saskatchewan. *Journal of Geophysical Research*, 100, 15717–15734.

Williams, M.L., Kopf, C., Hanmer, S., and Melis, E. A. (2000). Microstructural tectonometamorphic processes and the development of gneissic layering: a mechanism for metamorphic segregation. *Journal of Metamorphic Geology*, 18, 41–57.

Williams, M.L., Karlstrom, K.E., Dumond, G., and Mahan, K.H. (2009). Perspectives on the architecture of continental crust from integrated field studies of exposed isobaric sections. *Geological Society of America Special Papers*, 456, 219–241.

Winter, J.D. (2014). *Principles of igneous and metamorphic petrology* (Harlow: Pearson Education).

Wirth, R. (2009). Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chem. Geol.* 261, 217–229.

In primo luogo desidero ringraziare il Dottor Omar Bartoli per i suoi suggerimenti e la costante disponibilità dimostratami durante lo sviluppo e revisione di questo lavoro di tesi.

Ringrazio il Professor Bernardo Cesare per il tempo dedicatomi ed i suoi preziosi insegnamenti.

Un ulteriore ringraziamento lo rivolgo al Professor Csaba Szabó dell'Università Elte di Budapest per avermi dato la possibilità di operare presso il suo laboratorio assieme al suo team di ricerca. In particolare ringrazio il Dott. Laszlo Elod Aradi e la Dott.ssa Marta Berkesi per il tempo e aiuto concessomi durante la parte di acquisizione ed elaborazione dei dati raccolti.

Ringrazio tutti coloro con cui ho collaborato durante questo lavoro di tesi, Leonardo Tauro (Università degli Studi di Padova), Raul Carampin del CNR di Padova.

Un grazie di cuore è rivolto ai miei genitori e ai miei fratelli per il loro supporto. A Giulia per aver sempre creduto in me.

11. Appendice

In **Tabella 6.5** i risultati delle analisi in microsonda elettronica del granato (A). I valori riportati sono relativi alle analisi puntuali effettuate lungo il transetto *a-b* (**Figura 6.4**).

In **Tabella 6.6** i risultati delle analisi in microsonda elettronica del granato (B). I valori riportati sono relativi alle analisi puntuali effettuate lungo il transetto *a-b* (**Figura 6.5**).

N° analisi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
MgO	8,56	8,86	8,62	8,58	8,37	8,40	8,20	8,19	8,10	8,16	7,92	8,04	7,90	7,75	8,00	7,67	7,72
Al ₂ O ₃	21,65	21,88	21,76	21,94	21,81	21,88	21,87	22,02	21,92	21,97	21,88	21,57	21,97	21,84	21,85	21,88	21,92
SiO ₂	39,31	38,36	38,20	38,42	38,38	38,40	38,51	38,34	38,46	38,42	38,41	38,27	38,72	38,61	38,39	38,42	38,43
CaO	1,12	1,32	1,61	1,76	1,99	2,19	2,30	2,59	2,71	2,81	2,86	3,00	3,17	3,27	3,37	3,37	3,46
TiO ₂	0,03	0,03	0,05	0,03	0,04	0,06	0,02	0,03	0,04	0,03	0,06	0,05	0,06	0,05	0,04	0,06	0,05
Mno	0,23	0,33	0,23	0,24	0,30	0,26	0,30	0,35	0,37	0,28	0,25	0,25	0,29	0,26	0,24	0,30	0,32
FeO	28,73	29,56	29,20	28,85	29,14	29,59	29,38	29,32	28,99	29,19	29,03	28,64	28,87	28,04	29,42	28,67	28,90
Totale	99,63	100,33	99,68	99,81	100,03	100,77	100,59	100,85	100,58	100,85	100,42	99,83	100,97	99,82	101,31	100,37	100,80
XAlm	0,63	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,61	0,61	0,62	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
XPrp	0,33	0,33	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,29	0,29
XGrS	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09

N° analisi	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
MgO	7,76	7,73	7,82	7,74	7,74	7,78	7,78	7,70	7,73	7,77	7,85	7,74	7,81	7,87	8,02	7,94	7,90
Al ₂ O ₃	21,89	21,82	22,01	22,02	21,85	21,97	21,77	21,82	21,98	21,75	21,82	21,80	21,83	21,89	21,98	21,89	21,84
SiO ₂	38,50	38,24	38,22	38,51	38,32	38,65	38,22	38,88	38,41	38,53	38,29	38,37	38,48	38,53	38,56	38,49	38,51
CaO	3,52	3,53	3,48	3,44	3,55	3,48	3,47	3,49	3,48	3,39	3,36	3,37	3,24	3,23	3,19	3,10	3,08
TiO ₂	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,01	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04	0,07	0,03	0,02	0,02	0,05	0,02
Mno	0,28	0,26	0,22	0,31	0,21	0,24	0,24	0,27	0,25	0,30	0,23	0,31	0,27	0,28	0,23	0,32	0,25
FeO	28,62	28,30	28,86	28,60	28,82	28,81	28,33	28,84	28,61	28,62	28,52	28,54	28,41	28,52	29,05	28,82	28,57
Totale	100,62	99,91	100,65	100,66	100,52	100,94	99,85	101,01	100,49	100,39	100,12	100,20	100,08	100,34	101,04	100,60	100,16
XAlm	0,61	0,60	0,61	0,61	0,61	0,61	0,60	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
XSps	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
XPrp	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,30	0,29	0,29	0,29	0,30	0,29	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
XGrS	0,10	0,10	0,09	0,09	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08

N° analisi	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
MgO	7,98	8,00	8,14	8,06	8,20	8,15	8,35	8,15	8,21	8,21	8,26	8,27	8,19	8,41	8,34	8,43
Al ₂ O ₃	21,75	21,77	22,02	21,98	21,93	22,01	22,10	22,03	22,02	21,98	21,80	22,08	21,94	21,99	22,06	22,31
SiO ₂	38,53	38,44	38,38	38,42	38,71	38,75	38,55	38,58	38,39	38,66	38,30	38,86	38,67	38,45	38,39	38,57
CaO	2,98	2,96	2,89	2,84	2,72	2,69	2,59	2,62	2,58	2,43	2,38	2,39	2,32	2,30	2,32	2,15
TiO ₂	0,03	0,05	0,01	0,05	0,02	0,04	0,03	0,05	0,06	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05
Mno	0,30	0,24	0,26	0,28	0,32	0,20	0,23	0,25	0,29	0,25	0,29	0,28	0,26	0,28	0,29	0,32
FeO	29,15	29,19	28,75	29,11	29,11	28,95	28,94	28,95	29,34	29,13	29,27	29,26	28,82	29,74	29,50	29,39
Totale	100,71	100,64	100,45	100,73	101,02	100,81	100,79	100,63	100,90	100,71	100,32	101,19	100,23	101,22	100,94	101,22
XAlm	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,30	0,30	0,31	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,32
XGrS	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06

Tabella 6.5 Composizione chimica del granato (A) ottenuta mediante analisi puntuali lungo il profilo composizionale (a-b).

N° analisi	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
MgO	8,52	8,47	8,61	8,47	8,59	8,60	8,60	8,53	8,65	8,70	8,76	8,55	8,75	8,79	8,59	8,68	8,74
Al ₂ O ₃	22,05	21,79	22,07	21,94	21,98	22,01	22,16	22,12	22,03	22,00	22,12	22,12	22,17	22,19	22,09	22,29	22,20
SiO ₂	38,55	38,77	38,53	38,73	38,70	38,69	38,76	38,47	38,64	38,59	38,77	38,57	38,46	38,68	38,81	38,59	38,74
CaO	2,14	1,92	1,92	1,86	1,82	1,66	1,65	1,59	1,55	1,54	1,49	1,51	1,45	1,47	1,52	1,44	1,53
TiO ₂	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,04	0,02	0,05	0,04	0,02	0,02	0,05	0,00
Mno	0,29	0,33	0,30	0,26	0,26	0,22	0,27	0,24	0,32	0,27	0,28	0,30	0,30	0,23	0,25	0,29	0,29
FeO	29,74	29,39	29,53	29,51	29,78	29,90	29,78	29,99	30,25	30,06	29,95	30,10	30,15	29,85	30,07	30,33	30,28
Totale	101,31	100,70	100,97	100,79	101,14	101,10	101,23	100,94	101,45	101,21	101,37	101,20	101,31	101,24	101,36	101,66	101,78
XAlm	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,33	0,32	0,33	0,33	0,32	0,32	0,32
XGrS	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

N° analisi	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84
MgO	8,68	8,64	8,62	8,73	8,67	8,69	8,61	8,69	8,76	8,57	8,67	8,60	8,70	8,61	8,69	8,71	8,58
Al ₂ O ₃	22,11	21,97	22,03	21,94	22,08	22,13	22,10	22,08	22,12	22,09	21,94	22,15	22,24	22,12	22,33	22,27	22,01
SiO ₂	38,75	39,00	38,66	38,71	38,32	38,38	38,68	38,63	38,78	38,76	38,46	38,49	38,77	38,32	38,20	38,77	38,24
CaO	1,51	1,49	1,43	1,46	1,39	1,43	1,42	1,42	1,41	1,42	1,50	1,50	1,44	1,43	1,43	1,48	1,51
TiO ₂	0,04	0,01	0,01	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06	0,04	0,03	0,02	0,04	0,02	0,01	0,02	0,01
Mno	0,32	0,25	0,28	0,22	0,27	0,33	0,21	0,26	0,28	0,27	0,27	0,31	0,30	0,23	0,30	0,23	0,31
FeO	29,89	30,58	29,82	29,78	30,26	30,00	30,19	30,13	30,31	30,28	30,30	30,48	30,46	30,19	30,58	30,26	30,19
Totale	101,30	101,94	100,85	100,88	101,02	100,99	101,24	101,23	101,72	101,43	101,18	101,54	101,94	100,92	101,54	101,75	100,86
XAlm	0,63	0,64	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,64	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
XPrp	0,32	0,32	0,32	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

N° analisi	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
MgO	8,66	8,44	8,71	8,76	8,55	8,70	8,67	8,56	8,74	8,68	8,60	8,72	8,69	8,76	8,65	8,71
Al ₂ O ₃	22,31	22,13	22,28	22,18	22,17	22,09	22,05	22,05	22,34	21,88	22,24	22,12	22,15	22,04	22,14	22,16
SiO ₂	38,62	38,60	38,73	38,62	38,68	38,47	38,46	38,77	38,48	38,52	38,67	38,66	38,62	38,45	38,56	38,64
CaO	1,45	1,49	1,45	1,42	1,38	1,39	1,46	1,47	1,45	1,48	1,43	1,42	1,46	1,46	1,49	1,39
TiO ₂	0,01	0,06	0,06	0,02	0,02	0,01	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03	0,06	0,02	0,03
Mno	0,27	0,27	0,32	0,27	0,26	0,25	0,29	0,26	0,26	0,34	0,33	0,30	0,30	0,31	0,29	0,33
FeO	30,09	30,05	30,53	30,35	29,86	30,11	30,14	29,83	30,37	30,42	30,44	30,66	30,11	30,29	30,32	30,63
Totale	101,41	101,03	102,08	101,61	100,93	101,02	101,12	101,02	101,65	101,27	101,75	101,93	101,37	101,38	101,46	101,89
XAlm	0,63	0,64	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

Tabella 6.5 (Continua)

N° analisi	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117
MgO	8,66	8,62	8,69	8,59	8,60	8,63	8,72	8,53	8,57	8,55	8,73	8,42	8,68	8,72	8,47	8,57	8,64
Al ₂ O ₃	22,09	22,09	22,00	22,16	22,14	21,76	21,75	21,95	22,12	22,01	22,08	22,06	21,84	22,20	21,94	21,98	21,95
SiO ₂	38,34	38,41	38,72	38,41	38,84	38,53	38,65	38,52	38,54	38,21	38,27	38,43	38,24	38,47	38,61	38,33	38,55
CaO	1,40	1,43	1,43	1,39	1,36	1,43	1,44	1,43	1,39	1,38	1,43	1,43	1,41	1,39	1,43	1,46	1,38
TiO ₂	0,03	0,06	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02	0,04	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,00	0,00
Mno	0,31	0,25	0,28	0,28	0,29	0,28	0,23	0,37	0,24	0,30	0,28	0,26	0,28	0,23	0,33	0,31	0,29
FeO	30,15	29,98	29,48	29,87	29,76	29,80	29,62	29,72	29,78	29,41	29,78	29,98	29,74	30,00	29,77	29,93	29,33
Totale	100,99	100,84	100,60	100,74	101,03	100,47	100,42	100,56	100,67	99,90	100,57	100,60	100,20	101,04	100,59	100,58	100,14
XAlm	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,64	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,32	0,32	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,32	0,32	0,33	0,33	0,32	0,33	0,33	0,32	0,32	0,33
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

N° analisi	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134
MgO	8,59	8,57	8,50	8,85	8,61	8,50	8,48	8,54	8,55	8,54	8,49	8,51	8,76	8,75	8,68	8,57	8,71
Al ₂ O ₃	21,88	22,03	21,99	22,01	21,92	21,95	22,20	22,13	22,15	22,00	21,99	22,25	21,97	22,11	21,91	21,94	21,89
SiO ₂	38,52	38,61	38,61	38,62	38,80	38,70	38,77	38,62	38,41	38,24	38,33	38,58	38,72	38,64	38,61	38,64	38,42
CaO	1,35	1,44	1,43	1,43	1,48	1,43	1,43	1,45	1,51	1,42	1,47	1,39	1,49	1,38	1,45	1,45	1,42
TiO ₂	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06	0,03	0,02	0,04	0,07	0,01	0,03
Mno	0,28	0,30	0,28	0,28	0,31	0,26	0,25	0,31	0,26	0,29	0,25	0,24	0,25	0,26	0,29	0,29	0,29
FeO	29,74	29,56	29,44	29,85	29,49	29,70	29,67	30,28	29,73	29,32	29,76	29,71	30,23	29,47	29,62	29,42	29,88
Totale	100,37	100,54	100,28	101,06	100,63	100,59	100,84	101,36	100,63	99,83	100,35	100,71	101,45	100,65	100,64	100,31	100,64
XAlm	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,64	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,33	0,33	0,32	0,33	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,33	0,32	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

N° analisi	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151
MgO	8,65	8,57	8,68	8,60	8,73	8,64	8,66	8,37	8,61	8,54	8,71	8,57	8,55	8,48	8,50	8,62	8,68
Al ₂ O ₃	22,34	21,86	21,93	22,00	21,95	22,02	22,12	22,03	22,14	22,03	21,92	21,88	21,97	22,19	22,02	21,97	22,06
SiO ₂	38,47	38,55	38,63	38,54	38,56	38,40	38,48	38,77	38,46	38,55	38,54	38,62	38,54	38,20	38,61	38,75	38,46
CaO	1,42	1,43	1,42	1,45	1,43	1,49	1,42	1,46	1,48	1,39	1,45	1,45	1,38	1,43	1,44	1,43	1,45
TiO ₂	0,02	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,05	0,01	0,03	0,02	0,01	0,03	0,05	0,05
Mno	0,28	0,27	0,23	0,31	0,26	0,28	0,26	0,27	0,29	0,24	0,32	0,24	0,25	0,28	0,25	0,27	0,22
FeO	29,58	29,68	29,84	29,63	29,66	29,31	29,74	29,98	29,68	29,49	29,88	29,27	29,56	29,53	29,67	29,77	29,99
Totale	100,75	100,38	100,74	100,56	100,62	100,17	100,70	100,91	100,67	100,28	100,83	100,07	100,27	100,13	100,52	100,86	100,90
XAlm	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,62	0,63	0,64	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
XPrp	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,32	0,32	0,33	0,33
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

Tabella 6.5 (Continua)

N° analisi	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168
MgO	8,68	8,61	8,69	8,78	8,57	8,73	8,60	8,56	8,64	8,77	8,52	8,62	8,58	8,56	8,56	8,53	8,59
Al ₂ O ₃	21,99	22,05	22,17	22,20	22,14	22,03	21,97	22,11	22,16	22,25	21,79	21,88	21,93	22,24	21,78	22,02	21,87
SiO ₂	38,41	38,12	38,61	38,69	38,13	38,57	38,33	38,60	38,72	38,40	38,65	38,68	38,87	38,35	38,38	38,51	38,37
CaO	1,44	1,42	1,41	1,45	1,44	1,49	1,46	1,41	1,44	1,45	1,46	1,50	1,50	1,50	1,46	1,50	1,56
TiO ₂	0,03	0,04	0,02	0,03	0,05	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,03	0,03	0,04	0,01	0,03	0,02	0,03
Mno	0,25	0,26	0,31	0,28	0,32	0,32	0,26	0,28	0,30	0,30	0,31	0,30	0,26	0,28	0,22	0,28	0,31
FeO	29,71	29,90	30,09	30,06	29,78	29,62	29,93	29,81	30,17	29,45	29,61	30,12	29,87	29,92	29,78	30,02	29,82
Totale	100,51	100,40	101,30	101,50	100,42	100,78	100,60	100,79	101,44	100,64	100,37	101,14	101,04	100,87	100,21	100,88	100,55
XAlm	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,62	0,63	0,63	0,63	0,62	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
XPrp	0,33	0,32	0,32	0,33	0,32	0,33	0,32	0,32	0,32	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

N° analisi	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185
MgO	8,65	8,64	8,59	8,58	8,41	8,43	8,40	8,20	8,03	8,18	7,98	8,02	8,22	8,10	7,92	7,73	8,07
Al ₂ O ₃	22,06	22,27	22,12	22,12	22,10	22,02	22,19	22,08	22,21	22,02	22,04	22,17	22,09	22,11	22,26	22,21	22,15
SiO ₂	38,58	38,62	38,75	38,63	38,59	38,43	38,61	38,57	38,49	38,51	38,68	38,61	38,41	38,75	38,60	38,56	38,35
CaO	1,55	1,62	1,75	1,86	1,88	2,01	2,11	2,71	2,70	2,71	2,76	2,84	2,91	2,90	2,97	2,96	3,07
TiO ₂	0,06	0,04	0,03	0,01	0,04	0,01	0,05	0,02	0,02	0,06	0,03	0,02	0,03	0,05	0,04	0,02	0,03
Mno	0,30	0,23	0,33	0,28	0,27	0,26	0,24	0,29	0,22	0,28	0,23	0,31	0,26	0,31	0,27	0,26	0,30
FeO	29,52	29,91	30,19	29,57	29,31	29,35	29,22	29,18	29,22	29,30	29,03	29,42	29,34	29,47	29,47	29,40	29,15
Totale	100,73	101,34	101,76	101,04	100,61	100,52	100,82	101,06	100,89	101,06	100,74	101,38	101,27	101,69	101,52	101,15	101,13
XAlm	0,62	0,63	0,63	0,62	0,62	0,62	0,62	0,61	0,62	0,62	0,62	0,62	0,61	0,61	0,62	0,62	0,61
XSps	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,31	0,30	0,31	0,30	0,30	0,31	0,30	0,30	0,29	0,30
XGrS	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08

N° analisi	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202
MgO	8,00	7,86	7,83	7,82	7,89	7,93	7,91	7,84	7,86	7,79	7,82	7,81	7,81	7,82	7,86	7,87	7,76
Al ₂ O ₃	21,97	22,06	22,11	22,03	22,02	22,00	22,16	21,90	22,12	22,26	21,87	22,19	21,94	21,91	22,16	22,09	21,87
SiO ₂	38,45	38,58	38,71	38,51	38,68	38,61	38,55	38,63	38,77	38,68	38,69	38,48	38,59	38,57	38,52	38,40	38,72
CaO	3,12	3,14	3,21	3,23	3,18	3,17	3,28	3,23	3,29	3,32	3,31	3,34	3,25	3,20	3,21	3,21	3,18
TiO ₂	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,00	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,02	0,05	0,03	0,04
Mno	0,33	0,29	0,28	0,28	0,26	0,22	0,25	0,30	0,24	0,27	0,23	0,23	0,35	0,28	0,31	0,21	0,27
FeO	29,01	29,17	29,05	29,18	29,22	29,04	28,80	28,71	28,59	28,90	28,74	28,78	29,08	29,18	28,85	28,90	28,97
Totale	100,89	101,13	101,22	101,06	101,26	100,99	100,95	100,58	100,96	101,24	100,75	100,88	101,05	100,97	100,95	100,72	100,82
XAlm	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
XPrp	0,30	0,29	0,29	0,29	0,30	0,30	0,30	0,30	0,29	0,30	0,30	0,29	0,29	0,29	0,30	0,30	0,29
XGrS	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09

Tabella 6.5 (Continua)

N° analisi	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219
MgO	7,89	7,71	7,89	7,82	7,80	7,94	8,12	8,21	8,11	8,14	8,21	8,15	8,38	8,22	8,32	8,40	8,45
Al ₂ O ₃	21,96	21,73	22,07	21,85	22,05	22,16	22,15	22,25	22,11	22,27	22,15	22,13	21,87	21,87	22,24	22,36	22,27
SiO ₂	38,63	38,43	38,75	38,32	38,24	38,90	38,53	38,80	38,40	38,65	38,40	38,64	38,27	38,84	38,65	38,65	38,73
CaO	3,14	3,13	3,04	3,05	2,88	2,85	2,70	2,60	2,57	2,48	2,28	2,22	2,05	2,02	1,86	1,81	1,80
TiO ₂	0,03	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03	0,05	0,04	0,04	0,00	0,01	0,06	0,05
Mno	0,25	0,24	0,27	0,27	0,30	0,22	0,27	0,27	0,27	0,28	0,31	0,29	0,30	0,27	0,27	0,24	0,28
FeO	29,28	29,05	28,95	28,81	28,83	29,18	28,99	29,18	29,21	29,46	29,27	29,62	29,32	29,61	29,56	29,51	29,45
Totale	101,18	100,35	101,00	100,14	100,12	101,29	100,81	101,35	100,69	101,31	100,68	101,09	100,23	100,82	100,91	101,02	101,02
XAlm	0,61	0,62	0,61	0,61	0,62	0,62	0,61	0,62	0,62	0,62	0,62	0,63	0,62	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,30	0,29	0,30	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,32	0,31	0,32	0,32	0,32
XGrS	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05

N° analisi	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230
MgO	8,31	8,59	8,57	8,65	8,54	8,67	8,68	8,59	8,53	8,63	8,73
Al ₂ O ₃	22,01	21,97	22,27	21,89	22,32	22,12	22,43	22,16	22,14	22,17	22,23
SiO ₂	38,62	38,83	39,02	38,71	38,49	38,70	38,85	38,59	38,65	38,82	38,72
CaO	1,55	1,48	1,43	1,30	1,26	1,32	1,26	1,26	1,27	1,19	1,24
TiO ₂	0,02	0,04	0,02	0,03	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,04	0,03
Mno	0,30	0,29	0,27	0,24	0,30	0,28	0,24	0,29	0,26	0,29	0,30
FeO	29,74	29,61	29,69	29,77	29,51	30,04	30,17	29,76	29,71	29,53	29,79
Totale	100,55	100,81	101,28	100,59	100,41	101,13	101,66	100,67	100,57	100,67	101,04
XAlm	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,64	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,32	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,32	0,33	0,33
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

Tabella 6.5 (Continua)

N° analisi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
MgO	8,61	8,59	8,47	8,77	8,76	8,58	8,59	8,60	8,73	8,74	8,62	8,69	8,77	8,66	8,67	8,80	8,64
Al ₂ O ₃	22,13	22,39	22,01	22,06	22,01	21,93	22,15	22,00	21,93	22,07	22,18	22,15	22,14	22,02	22,00	22,10	22,14
SiO ₂	38,58	38,64	38,26	38,49	38,31	38,96	38,77	38,41	38,87	38,43	38,57	38,64	38,54	38,70	38,44	38,75	38,32
CaO	1,43	1,42	1,39	1,35	1,39	1,38	1,37	1,41	1,36	1,40	1,36	1,38	1,36	1,44	1,38	1,40	1,34
TiO ₂	0,03	0,03	0,03	0,05	0,02	0,05	0,06	0,02	0,04	0,02	0,05	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
Mno	0,25	0,30	0,27	0,33	0,27	0,27	0,30	0,25	0,24	0,27	0,31	0,26	0,26	0,25	0,24	0,28	0,28
FeO	29,84	30,17	29,68	29,94	30,18	29,81	29,50	29,59	29,86	29,83	29,53	29,77	29,94	29,63	29,47	29,69	29,71
Totale	100,87	101,54	100,10	100,98	100,95	100,98	100,74	100,29	101,03	100,76	100,62	100,92	101,03	100,74	100,24	101,08	100,50
XAlm	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,32	0,32	0,32	0,33	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

N° analisi	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
MgO	8,61	8,76	8,73	8,71	8,70	8,67	8,56	8,70	8,54	8,69	8,55	8,77	8,70	8,66	8,82	8,72	8,70
Al ₂ O ₃	21,97	21,91	21,99	22,14	22,25	22,16	22,04	21,98	22,16	22,40	22,21	22,10	22,20	21,98	22,01	22,06	22,09
SiO ₂	38,37	38,71	38,43	38,58	38,44	38,33	38,50	38,80	38,39	38,50	38,40	38,59	38,72	38,48	38,58	38,61	38,38
CaO	1,40	1,40	1,43	1,44	1,39	1,46	1,40	1,40	1,39	1,39	1,47	1,40	1,43	1,44	1,41	1,40	1,43
TiO ₂	0,08	0,03	0,05	0,02	0,02	0,03	0,10	0,04	0,04	0,05	0,04	0,06	0,01	0,05	0,06	0,04	0,05
Mno	0,30	0,26	0,27	0,32	0,27	0,29	0,27	0,20	0,31	0,27	0,31	0,26	0,27	0,25	0,33	0,33	0,25
FeO	29,85	29,91	29,94	29,64	30,16	29,89	29,84	29,69	29,65	29,87	29,59	29,64	29,99	29,81	30,28	29,96	29,80
Totale	100,58	100,98	100,85	100,86	101,22	100,83	100,72	100,80	100,47	101,18	100,57	100,81	101,31	100,68	101,48	101,13	100,68
XAlm	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,32	0,33	0,32	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

N° analisi	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
MgO	8,74	8,69	8,58	8,63	8,65	8,71	8,58	8,73	8,59	8,53	8,57	8,71	8,62	8,74	8,70	8,67	8,61
Al ₂ O ₃	22,09	22,35	22,13	22,17	22,35	22,11	22,20	22,08	22,17	22,03	21,91	22,19	22,17	22,11	22,16	22,17	21,91
SiO ₂	38,49	38,59	38,51	38,51	38,40	38,52	38,75	38,55	38,53	38,34	38,62	38,80	38,36	38,47	38,52	38,56	38,61
CaO	1,44	1,42	1,49	1,43	1,45	1,41	1,47	1,38	1,42	1,45	1,36	1,40	1,43	1,49	1,39	1,44	1,43
TiO ₂	0,04	0,05	0,07	0,04	0,02	0,05	0,01	0,06	0,01	0,03	0,03	0,00	0,04	0,04	0,01	0,03	0,02
Mno	0,22	0,26	0,29	0,28	0,28	0,27	0,25	0,28	0,24	0,29	0,25	0,26	0,26	0,31	0,27	0,23	0,25
FeO	29,67	30,07	29,77	29,67	29,89	29,27	29,70	29,74	29,50	29,62	29,80	29,96	29,83	30,02	29,48	29,68	29,64
Totale	100,69	101,43	100,84	100,72	101,05	100,33	100,96	100,82	100,46	100,30	100,53	101,32	100,71	101,19	100,54	100,78	100,48
XAlm	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,62	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,33	0,33	0,32	0,33	0,32	0,33	0,32	0,33	0,33	0,32	0,32	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

Tabella 6.6 Composizione chimica del granato (B) ottenuta mediante analisi puntuali lungo il profilo composizionale (a-b).

N° analisi	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
MgO	8,59	8,66	8,67	8,76	8,72	8,57	8,76	8,70	8,62	8,61	8,68	8,71	8,64	8,63	8,76	8,66	8,68
Al ₂ O ₃	21,81	22,06	22,18	22,05	22,12	22,02	22,15	22,13	22,09	22,27	22,15	21,78	22,26	21,84	21,81	22,07	22,15
SiO ₂	38,37	38,43	38,55	38,48	38,38	38,50	38,42	38,54	38,75	38,32	38,71	38,49	38,71	38,63	38,51	38,56	38,26
CaO	1,45	1,46	1,44	1,45	1,33	1,43	1,44	1,37	1,47	1,41	1,41	1,36	1,42	1,42	1,40	1,49	1,39
TiO ₂	0,03	0,06	0,01	0,00	0,01	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,04	0,02	0,03	0,04
Mno	0,32	0,30	0,30	0,32	0,26	0,26	0,28	0,26	0,28	0,25	0,27	0,27	0,28	0,26	0,32	0,34	0,33
FeO	29,37	30,06	30,01	29,64	29,78	29,92	29,82	29,19	29,68	29,86	30,06	29,62	29,54	29,94	29,84	29,84	29,61
Totale	99,93	101,02	101,17	100,70	100,61	100,71	100,91	100,19	100,89	100,74	101,29	100,24	100,88	100,75	100,67	100,98	100,45
XAlm	0,63	0,63	0,63	0,62	0,63	0,63	0,63	0,62	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,33	0,32	0,32	0,33	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,32	0,32	0,33	0,33	0,32	0,33	0,32	0,33
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

N° analisi	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84
MgO	8,69	8,61	8,63	8,72	8,65	8,73	8,63	8,57	8,76	8,71	8,67	8,56	8,71	8,66	8,77	8,69	8,77
Al ₂ O ₃	22,22	21,97	22,04	21,96	22,37	21,83	22,17	22,25	21,95	22,08	22,01	22,00	22,08	21,91	21,97	22,10	22,19
SiO ₂	38,65	38,42	38,36	38,47	38,51	38,68	38,63	38,47	38,33	38,72	38,39	38,48	38,54	38,47	38,45	38,15	38,54
CaO	1,45	1,41	1,44	1,48	1,46	1,43	1,42	1,42	1,49	1,47	1,41	1,48	1,39	1,37	1,35	1,45	1,42
TiO ₂	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02	0,05	0,02	0,02	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03	0,06	0,00
Mno	0,30	0,28	0,21	0,27	0,25	0,24	0,31	0,24	0,27	0,29	0,30	0,28	0,29	0,33	0,29	0,29	0,28
FeO	29,75	29,33	29,60	29,60	29,78	29,88	29,81	29,76	29,63	29,67	29,54	29,53	30,07	29,32	29,69	29,66	29,71
Totale	101,08	100,05	100,31	100,50	101,05	100,83	100,99	100,73	100,48	100,98	100,35	100,36	101,11	100,08	100,53	100,41	100,90
XAlm	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,62	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

N° analisi	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101
MgO	9,76	8,23	8,62	8,72	8,60	8,60	8,71	8,68	8,61	8,66	8,60	8,71	8,54	8,70	8,70	8,71	8,62
Al ₂ O ₃	21,54	23,75	22,13	22,03	21,98	22,43	22,15	22,12	22,19	22,22	22,11	22,20	22,24	22,30	22,23	22,13	22,08
SiO ₂	37,42	41,36	38,57	38,71	38,57	38,51	38,69	38,49	38,85	38,47	38,67	38,67	38,56	38,58	38,56	38,70	38,66
CaO	1,41	1,41	1,46	1,38	1,52	1,41	1,44	1,46	1,43	1,49	1,47	1,44	1,40	1,45	1,48	1,41	1,38
TiO ₂	0,02	0,00	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,05	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
Mno	0,24	0,33	0,24	0,26	0,24	0,26	0,29	0,24	0,28	0,29	0,33	0,30	0,28	0,24	0,30	0,29	0,34
FeO	29,54	29,75	29,53	29,76	29,34	29,72	29,28	29,71	29,75	29,69	29,64	29,82	30,14	30,13	29,53	29,47	29,52
Totale	99,94	104,83	100,58	100,87	100,27	100,97	100,59	100,74	101,16	100,84	100,84	101,16	101,17	101,42	100,82	100,72	100,62
XAlm	0,60	0,64	0,63	0,63	0,63	0,63	0,62	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,64	0,63	0,63	0,63	0,63
XSps	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,36	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,32	0,33	0,32	0,33	0,32	0,32	0,33	0,33	0,33
XGrS	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

Tabella 6.6 (Continua)

N° analisi	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
MgO	3,00	8,61	8,63	8,54	8,68	8,62	8,72	8,75	8,69	8,61	8,57	8,67	8,55	8,57	8,58	8,53	8,59
Al ₂ O ₃	22,24	21,90	22,21	22,32	21,90	22,27	22,14	22,12	22,06	22,05	22,03	22,13	21,96	22,03	22,32	22,08	22,07
SiO ₂	38,33	38,37	38,24	38,61	38,49	38,65	38,61	38,46	38,55	38,40	38,60	38,66	38,52	38,45	38,59	38,87	38,57
CaO	1,47	1,47	1,46	1,44	1,46	1,41	1,45	1,44	1,48	1,57	1,54	1,48	1,57	1,54	1,86	1,77	1,93
TiO ₂	0,02	0,04	0,02	0,03	0,04	0,00	0,00	0,01	0,06	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,00
Mno	0,28	0,25	0,30	0,27	0,23	0,29	0,24	0,19	0,32	0,29	0,24	0,28	0,28	0,29	0,28	0,25	0,24
FeO	30,13	29,71	29,56	29,51	29,66	29,83	29,72	29,74	29,92	30,07	29,65	29,75	29,55	29,65	29,40	29,22	29,45
Totale	101,19	100,35	100,43	100,71	100,46	101,06	100,88	100,72	101,08	101,01	100,65	100,98	100,43	100,56	101,07	100,75	100,84
XAlm	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,62	0,62	0,62
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,32	0,33	0,33	0,32	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,32	0,32	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
XGrs	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05

N° analisi	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135
MgO	8,53	8,49	8,51	8,45	8,54	8,32	8,30	8,39	8,39	8,20	8,27	8,37	8,29	8,13	8,13	8,18	7,92
Al ₂ O ₃	22,14	22,21	22,26	22,21	22,17	22,14	22,19	22,08	21,92	22,03	21,87	22,17	22,22	21,98	22,21	21,85	22,11
SiO ₂	38,58	38,48	38,26	38,53	38,41	38,46	38,47	38,31	38,24	38,29	38,49	38,45	38,47	38,74	38,23	38,39	38,51
CaO	1,93	1,93	2,04	2,09	2,06	2,06	2,24	2,26	2,32	2,35	2,43	2,49	2,57	2,54	2,58	2,70	2,71
TiO ₂	0,01	0,02	0,00	0,02	0,03	0,02	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,03	0,04	0,04
Mno	0,28	0,27	0,28	0,28	0,31	0,30	0,26	0,26	0,26	0,26	0,28	0,26	0,23	0,28	0,31	0,28	0,26
FeO	29,52	29,34	29,40	29,48	29,09	29,71	29,40	29,56	29,66	29,41	29,30	29,53	29,55	29,20	28,95	29,31	29,17
Totale	100,98	100,74	100,75	101,07	100,62	101,01	100,91	100,89	100,81	100,55	100,64	101,29	101,34	100,89	100,44	100,74	100,72
XAlm	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,63	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,30
XGrs	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07

N° analisi	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152
MgO	8,02	7,99	8,05	8,12	8,04	7,93	8,02	8,04	8,06	7,98	8,01	7,97	7,93	7,87	7,94	8,07	8,21
Al ₂ O ₃	22,12	21,80	22,06	21,97	22,06	22,08	21,98	21,86	21,98	22,04	22,04	22,01	21,87	21,82	22,02	22,01	21,82
SiO ₂	37,99	38,46	38,15	38,43	38,31	38,22	38,40	38,39	38,37	38,31	38,18	38,34	38,41	38,19	38,01	38,15	37,86
CaO	2,78	2,81	2,92	2,97	2,99	2,97	2,94	3,03	2,99	2,85	2,89	2,74	2,75	2,66	2,54	2,34	2,19
TiO ₂	0,04	0,03	0,03	0,06	0,02	0,04	0,04	0,02	0,06	0,05	0,06	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
Mno	0,25	0,19	0,27	0,25	0,28	0,29	0,27	0,29	0,29	0,26	0,26	0,31	0,26	0,29	0,26	0,26	0,22
FeO	29,03	28,73	29,41	29,21	29,28	29,36	28,89	29,30	29,38	29,17	29,36	29,41	29,36	29,48	29,37	30,06	29,68
Totale	100,22	100,01	100,89	101,01	100,98	100,90	100,54	100,92	101,14	100,65	100,80	100,82	100,62	100,34	100,17	100,92	100,01
XAlm	0,62	0,61	0,62	0,61	0,61	0,62	0,61	0,61	0,61	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,63	0,63
XSps	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
XPrp	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,31
XGrs	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06

Tabella 6.6 (Continua)

N° analisi	153	154	155	156
MgO	8,28	8,40	8,13	8,12
Al₂O₃	22,06	21,79	21,89	21,97
SiO₂	37,91	37,93	37,62	38,43
CaO	2,11	1,93	1,79	2,97
TiO₂	0,01	0,04	0,02	0,06
Mno	0,30	0,30	0,28	0,25
FeO	30,28	30,05	30,61	29,21
Totale	100,94	100,44	100,33	101,01
XAlm	0,63	0,63	0,64	0,61
XSps	0,01	0,01	0,01	0,01
XPrp	0,31	0,31	0,30	0,30
XGrS	0,06	0,05	0,05	0,08

Tabella 6.6 (Continua)