

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

Dipartimento di Geoscienze  
Direttore Prof.ssa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE  
IN  
GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**APPLICAZIONE DEI TERMOMETRI  
TI-IN-QUARZO, TI-IN-ZIRCONO E ZR-IN-RUTILO  
ALLE GRANULITI METAPELITICHE DELLA  
SEQUENZA DI JUBRIQUE  
(CORDIGLIERA BETICA, SPAGNA MERIDIONALE)**

*Relatore: Dott. Omar Bartoli*  
*Correlatore: Prof. Bernardo Cesare*

*Laureando: Marco Crivellaro*

**ANNO ACCADEMICO 2015 / 2016**



# Sommario

Riassunto.....	5
Abstract.....	7
1. Introduzione.....	9
2. Inquadramento geologico.....	12
2.1 Il complesso Maláguide .....	12
2.2 Il complesso Alpujárride .....	12
2.2.1 Metamorfismo e percorso P-T.....	15
3. Tecniche analitiche .....	19
3.1 Microscopio elettronico a scansione (Scanning Electron Microscopy, SEM) .....	19
3.1.1 Caratteristiche.....	19
3.1.2 Caratterizzazione di rutili e zirconi.....	20
3.2 Microsonda elettronica (Electron Micro-Probe, EMP) .....	20
3.2.1 Caratteristiche.....	20
3.2.2 Analisi del contenuto in Ti del quarzo.....	21
3.2.3 Analisi delle fasi mineralogiche.....	21
3.3 Laser Ablation coupled with Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry (LA-ICP-MS).....	22
3.3.1 Caratteristiche.....	22
3.3.2 Analisi su rutilo e zircone .....	22
3.4 Catodoluminescenza associata al SEM (SEM-CL).....	23
3.4.1 Caratteristiche.....	23
3.4.2 Caratterizzazione di zirconi e polimorfi di $Al_2SiO_5$ .....	23
4. Petrografia .....	25
4.1 Caratterizzazione petrografica.....	25
4.1.1 Catodoluminescenza su polimorfi di $Al_2SiO_5$ .....	29
4.1.2 Rutilo.....	31
4.1.3 Zircone .....	33
5. Termometria .....	37
5.1 Ti-in-quarzo .....	37
5.2 Zr-in-rutilo .....	38

5.3 Ti-in-zircone.....	39
6. Risultati.....	42
6.1 Titanio nel quarzo.....	42
6.1.1 Contenuto in Ti del quarzo .....	42
6.1.2 Termometria Ti-in-quarzo .....	47
6.2 Zirconio nel rutilo .....	50
6.2.1 Contenuto in Zr del rutilo .....	50
6.2.2 Termometria Zr-in-rutilo .....	54
6.3 Titanio nello zirconio .....	55
6.3.1 Contenuto in Ti dello zirconio .....	55
6.3.2 Termometria Ti-in-zirconio.....	58
6.4 Analisi chimica delle fasi mineralogiche.....	60
6.4.1 Granato.....	60
6.4.2 Biotite .....	62
6.4.3 K-feldspato .....	62
6.4.4 Plagioclasio .....	62
6.4.5 Cordierite.....	63
6.4.6 Spinello .....	63
7. Discussione .....	73
7.1 Termometria di quarzo e rutilo inclusi in granato.....	74
7.2 Termometria di quarzo e rutilo in matrice.....	75
7.3 Termometria dello zirconio .....	77
7.4 Possibili sviluppi futuri.....	80
Ringraziamenti.....	84
Bibliografia.....	85

## Riassunto

In questa tesi, tre termometri sviluppati recentemente e basati sulla concentrazione di elementi in traccia in fasi mineralogiche, (Ti-in-quarzo, Zr-in-rutilo e Ti-in-zircone) sono stati applicati agli gneiss milonitici della sequenza anatettica di Jubrique. Questa sequenza si colloca strutturalmente al di sopra delle peridotiti di Ronda (Cordigliera Betica, Spagna meridionale) e rappresenta una sezione crostale fortemente assottigliata. Le rocce studiate sono gneiss migmatitici in facies granulitica formati da Grt, Qz, Kfs, Pl, Ky, Sil, Crd, Bt con Rt, Ilm, Zrn, Mnz, Spl, Gr, Ap e Py come fasi accessorie (abbreviazioni dei minerali da Whitney & Evans, 2010).

I campioni studiati mostrano la coesistenza delle fasi necessarie all'applicazione dei termometri (quarzo, rutilo, zircone) e offrono l'opportunità di confrontare i risultati con quelli ottenuti in studi precedenti tramite modellizzazione degli equilibri di fase e termobarometria classica.

Sono stati analizzati numerosi cristalli di quarzo, rutilo e zircone, sia inclusi in porfiroclasti di granato che presenti nella matrice esterna ai porfiroclasti stessi. Lo zircone è stato caratterizzato tramite catodoluminescenza al fine di rivelarne la struttura interna: la maggior parte mostra un nucleo a struttura complessa e un bordo, omogeneo o debolmente zonato, di spessore irregolare. Questo bordo è stato l'oggetto principale delle analisi. Rutilo e zircone, analizzati tramite LA-ICP-MS, hanno fornito contenuti rispettivamente di 1000–2800 ppm di Zr e 7–25 ppm di Ti. Il contenuto in Ti del quarzo, misurato tramite microsonda elettronica, è compreso fra 100 e 260 ppm. I valori di pressione utilizzati nei calcoli termometrici sono: 13 kbar per i minerali inclusi in granato, 5 kbar per il quarzo in matrice, 9 kbar per il rutilo in matrice.

Sono state riconosciute due tipologie di quarzo incluso in granato: 1) inclusioni di grandi dimensioni ( $\approx 800 \mu\text{m}$ ) e forma irregolare, presenti tanto al nucleo quanto al bordo dei granati, per le quali il termometro Ti-in-quarzo fornisce una temperatura media di  $878 \pm 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2) inclusioni monocristalline euedrali, di ridotte dimensioni ( $< 50 \mu\text{m}$ ), presenti esclusivamente al nucleo del granato, per le quali il

termometro fornisce una temperatura media di  $906 \pm 36$  °C. Il quarzo in matrice mostra temperature medie di  $692 \pm 44$  °C (nel melanosoma) e  $665 \pm 24$  °C (nel leucosoma). Le temperature di cristallizzazione calcolate per il rutilo sono:  $847 \pm 50$  °C (rutilo in granato) e  $810 \pm 25$  °C (rutilo in matrice). Le temperature medie fornite dal termometro Ti-in-zircone per lo zircone incluso in granato sono  $747 \pm 34$  °C (bordo) e  $750 \pm 55$  °C (nucleo), mentre per lo zircone in matrice sono  $766 \pm 38$  °C (bordo) e  $759 \pm 46$  °C (nucleo).

Quarzo e rutilo inclusi in granato sembrano registrare le temperature di picco metamorfico: le isoplete Ti-in-quarzo e Zr-in-rutilo si intersecano a  $\approx 850$ °C e  $\approx 12$  kbar, in accordo con le temperature di picco pubblicate in letteratura. Comunque, queste rocce hanno probabilmente raggiunto condizioni prossime al metamorfismo di ultra-alta temperatura, come suggerito dalle temperature registrate dal quarzo incluso in granato ( $\approx 900$  °C). Le temperature inferiori fornite dal termometro Ti-in-zircone probabilmente registrano la cristallizzazione dello zircone durante il raffreddamento dalle condizioni di picco. Le temperature inferiori calcolate per il quarzo in matrice ( $< 700$  °C) probabilmente registrano le fasi terminali di cristallizzazione di un fuso anatettico di composizione granitica e/o la ricristallizzazione durante la deformazione retrograda. Queste temperature sono molto più basse di quelle ottenute tramite modellizzazione degli equilibri di fase e termobarometria classica.

## Abstract

In this thesis, the new trace-element thermometers Ti-in-quartz, Zr-in-rutile and Ti-in-zircon are applied to the mylonitic gneisses from the anatectic sequence of Jubrique, which is located on the top of the Ronda peridotite slab (Betic Cordillera, Southern Spain). This sequence constitutes a strongly thinned crustal section. The rocks studied are granulite-facies migmatitic gneisses made up of Grt, Qz, Kfs, Pl, Ky, Sil, Crd, Bt and accessory Rt, Ilm, Zrn, Mnz, Spl, Gr, Ap and Py.

The studied samples show the simultaneous presence of all three minerals required for the application of these thermometers (quartz, rutile, zircon) and offer the opportunity to compare the results with those previously obtained through phase equilibria modeling and conventional thermobarometry.

Several crystals of quartz, zircon and rutile, both included in garnet porphyroclasts and present in the rock matrix, were investigated. Zircon was imaged by cathodoluminescence in order to reveal its internal structure: most zircons show a complex core and an irregular, homogeneous or weakly zoned, rim. Rutile and zircon were analyzed by LA-ICP-MS, giving contents of 1000-2800 ppm Zr and 7-25 ppm Ti, respectively. Ti in quartz was measured by EMP, resulting in 100-260 ppm. Pressure values used for calculations are 13 kbar for minerals included in garnet, 5 kbar for matrix quartz, 9 kbar for matrix rutile.

Two types of quartz included in garnet were recognized: 1) large ( $\approx 800 \mu\text{m}$ ) irregularly shaped inclusions, both at the rim and at the core of garnet, yielding an average Ti-in-quartz temperature of  $878 \pm 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2) small ( $< 50 \mu\text{m}$ ) single-crystal inclusions, at the garnet core only, yielding an average temperature of  $906 \pm 36 \text{ }^\circ\text{C}$ . Matrix quartz gave temperatures of  $692 \pm 44 \text{ }^\circ\text{C}$  (in melanosome) and  $665 \pm 24 \text{ }^\circ\text{C}$  (in leucosome). Crystallization temperatures calculated for rutile are  $847 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$  (rutile in garnet) and  $810 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (matrix rutile). Average Ti-in-zircon temperatures for zircon included in garnet are  $747 \pm 34 \text{ }^\circ\text{C}$  (rim) and  $750 \pm 55 \text{ }^\circ\text{C}$  (core), whereas for matrix zircon the average temperatures are  $766 \pm 38 \text{ }^\circ\text{C}$  (rim) and  $759 \pm 46 \text{ }^\circ\text{C}$  (core).

Quartz and rutile included in garnet seem to record peak metamorphic temperatures: Ti-in-quartz and Zr-in-rutile isopleths intersect at  $\approx 850^\circ\text{C}$  and 12 kbar, in agreement with peak conditions published in the literature. However, these rocks likely reached temperatures approaching UHT metamorphism conditions, as suggested by quartz in garnet ( $\approx 900^\circ\text{C}$ ). Lower Ti-in-zircon temperatures probably record growth of zircon during cooling from peak temperatures. Lower temperatures calculated for matrix quartz ( $< 700^\circ\text{C}$ ) probably record crystallization from an anatectic melt and/or recrystallization under retrograde conditions and deformation. These temperatures are much lower than those obtained through phase equilibria modeling and conventional thermometry.



# 1. Introduzione

Il metamorfismo di alta temperatura e l'anatessi crostale sono fra i principali processi responsabili della differenziazione geochimica della crosta terrestre, e ne influenzano profondamente la reologia (Vanderhaeghe, 2001; Sawyer et al., 2011). Per meglio comprendere questi processi è di fondamentale importanza ricostruire le condizioni di pressione e temperatura (P-T) che hanno interessato i terreni metamorfici di alto grado. Una delle principali tecniche utilizzate in petrologia a partire dagli anni '70 è la termobarometria classica o convenzionale basata sulla distribuzione all'equilibrio dei componenti chimici maggiori (e.g., Fe, Mg, Ca) nelle fasi principali che costituiscono la roccia (e.g., Thompson, 1976; Holdaway and Lee, 1977; Ferry & Spear, 1978). Questo approccio si basa sulla modellizzazione termodinamica di reazioni di scambio cationico o di "net transfer" registrate dalla roccia. Spesso però la termobarometria convenzionale non permette di ricavare le condizioni di picco metamorfico, a causa dell'elevata diffusività di molti elementi maggiori alle alte temperature. A causa della diffusione retrograda post-picco la discrepanza tra i valori di temperatura misurati e quelli massimi raggiunti può essere nell'ordine di 100-150 °C (Pattison et al., 2003).

Negli ultimi trent'anni un importante impulso alla caratterizzazione dell'evoluzione P-T dei basamenti cristallini è avvenuto grazie alla modellizzazione termodinamica degli equilibri di fase in sistemi multicomponente. Infatti, con l'allestimento di banche dati delle proprietà termodinamiche delle principali fasi costituenti le rocce (e.g., Holland & Powell, 1998), è stato possibile iniziare a calcolare le relazioni di fase utilizzando software –quali THERMOCALC (Powell et al., 1998), Perple\_X (Connolly & Kerrick, 1987) e Theriak/Domino (de Capitani & Brown, 1987)– per composizioni che approssimano quelle naturali (e.g., Carson et al., 1999; White et al., 2001, 2007) e ricostruire così l'evoluzione P-T dei terreni metamorfici (e.g., Štípská et al., 2008; Groppo et al., 2012; Yakymchuk et al., 2015). Tuttavia, la mancanza di dati termodinamici affidabili per molti minerali, in particolare per alcuni termini

estremi di soluzioni solide e per le loro proprietà di mescolamento, e per i fusi silicatici (White et al., 2011), rende problematica la modellizzazione degli equilibri di fase soprattutto in sistemi complessi come quelli anatettici (Bartoli et al., 2013, 2016).

Nell'ultimo decennio, tre nuovi termometri, basati sulla concentrazione di elementi in traccia, sono stati sviluppati e applicati con successo alla stima delle condizioni P-T in rocce metamorfiche di alto grado: Ti-in-quarzo (TitaniQ; Wark & Watson, 2006; Thomas et al., 2010), Zr-in-rutilo (Watson et al., 2006; Tomkins et al., 2007) e Ti-in-zircone (Watson et al., 2006). In particolare, il termometro Zr-in-rutilo sembra registrare con successo il picco metamorfico di rocce che hanno subito metamorfismo di alta ed ultra alta temperatura (800-1000 °C; Baldwin & Brown, 2008; Meyer et al., 2011; Ewing et al., 2013; Korhonen et al., 2014; Liu et al., 2015). Data l'abbondanza del quarzo nella crosta continentale il termometro Ti-in-quarzo risulta utile per vincolare la temperature di tutti quei processi che portano alla cristallizzazione o ricristallizzazione di questa fase –e.g., cristallizzazione da un fuso silicatico, precipitazione da un fluido acquoso ricco in Si, cristallizzazione durante l'evoluzione progradata o ricristallizzazione dinamica in un regime deformativo (Haertel et al., 2013; Ashley et al., 2013, 2014; Bestmann & Pennacchioni, 2015). l'applicazione contemporanea di questi tre termometri può permettere di ottenere buoni vincoli sulla storia progradata e retrogradata dei basamenti cristallini (e.g., Ewing et al., 2013).

In questa tesi sono stati applicati i tre termometri Ti-in-quarzo, Zr-in-rutilo e Ti-in-zircone agli gneiss milonitici in facies granulitica della sequenza di Jubrique, la quale si colloca strutturalmente al di sopra del massiccio della Sierra Barmeja, il più esteso degli affioramenti che costituiscono le peridotiti di Ronda, nella Cordigliera Betica (Spagna meridionale). Questa sequenza rappresenta una sezione di crosta continentale fortemente assottigliata. La coesistenza all'equilibrio di tutte e tre le fasi necessarie all'applicazione dei termometri (quarzo, rutilo, zircone) e la possibilità di confrontare i risultati con quelli ottenuti in studi precedenti con la modellizzazione termodinamica degli equilibri di fase e la termobarometria classica, rende queste rocce particolarmente interessanti per

uno studio di questo tipo. Inoltre, le rocce cristalline associate alle peridotiti di Ronda presentano evidenze di polimetamorfismo e fusione parziale, ad indicare una storia metamorfica complessa, in buona parte ancora da chiarire (Platt et al., 2013; Massonne, 2014; Acosta-Vigil et al., 2014, 2016; Barich et al., 2014; Bartoli et al., 2013, 2016). Pertanto, fare luce sulla loro evoluzione P-T ci permetterà anche di migliorare le conoscenze sull'evoluzione geodinamica di questa porzione del Mediterraneo occidentale.

## **2. Inquadramento geologico**

La Cordigliera Betica nel sud della Spagna e il Rif nel Marocco settentrionale costituiscono un orogene ad arco sviluppatosi fra l'Eocene medio-inferiore e il Miocene inferiore a seguito della collisione nord-sud delle placche Eurasia e Africana e la migrazione verso ovest del dominio litosferico di Alborán (Platt et al., 2013). Quest'ultimo rappresenta la parte interna dell'orogene ed è composto da un complesso impilamento di falde di sovrascorrimento formate per lo più da rocce metamorfiche cristalline. Il dominio di Alborán, nella porzione occidentale della Cordigliera Betica, è stato suddiviso in due complessi principali sulla base di criteri litostratigrafici e metamorfici: l'Alpujárride e il Maláguide (dal basso verso l'alto). Nel complesso Alpujárride sono compresi i massicci delle peridotiti di Ronda, il più esteso affioramento di peridotite di mantello sotto-continentale (Fig. 2.1; Obata, 1980).

### **2.1 Il complesso Maláguide**

Il complesso Maláguide rappresenta la parte più alta dei domini interni della Cordigliera Betica (Fig. 2.2). È composto da rocce di età compresa fra il Paleozoico inferiore e l'Eocene. Una discordanza separa le serie carbonifere, affette da metamorfismo di basso grado, dalle sovrastanti serie permo-triassiche, non metamorfosate. La mancanza di metamorfismo e di deformazione nelle formazioni posteriori alla discordanza è attribuita al fatto che il metamorfismo sia di età variscica e che quindi le serie più antiche del complesso rappresentino il basamento ercinico.

### **2.2 Il complesso Alpujárride**

Il complesso Alpujárride è posto strutturalmente al di sotto del complesso Maláguide (Fig. 2.2). Nell'area di studio è composto, escludendo le peridotiti di Ronda, da due principali unità tettoniche: il gruppo di Blanca, costituito dalle unità di Ojén e Guadaiza, sottostante le rocce ultramafiche di Ronda, e l'unità di

Jubrique che rappresenta l'unità strutturalmente più alta del complesso Alpujárride, situata al di sopra dei massicci peridotitici.

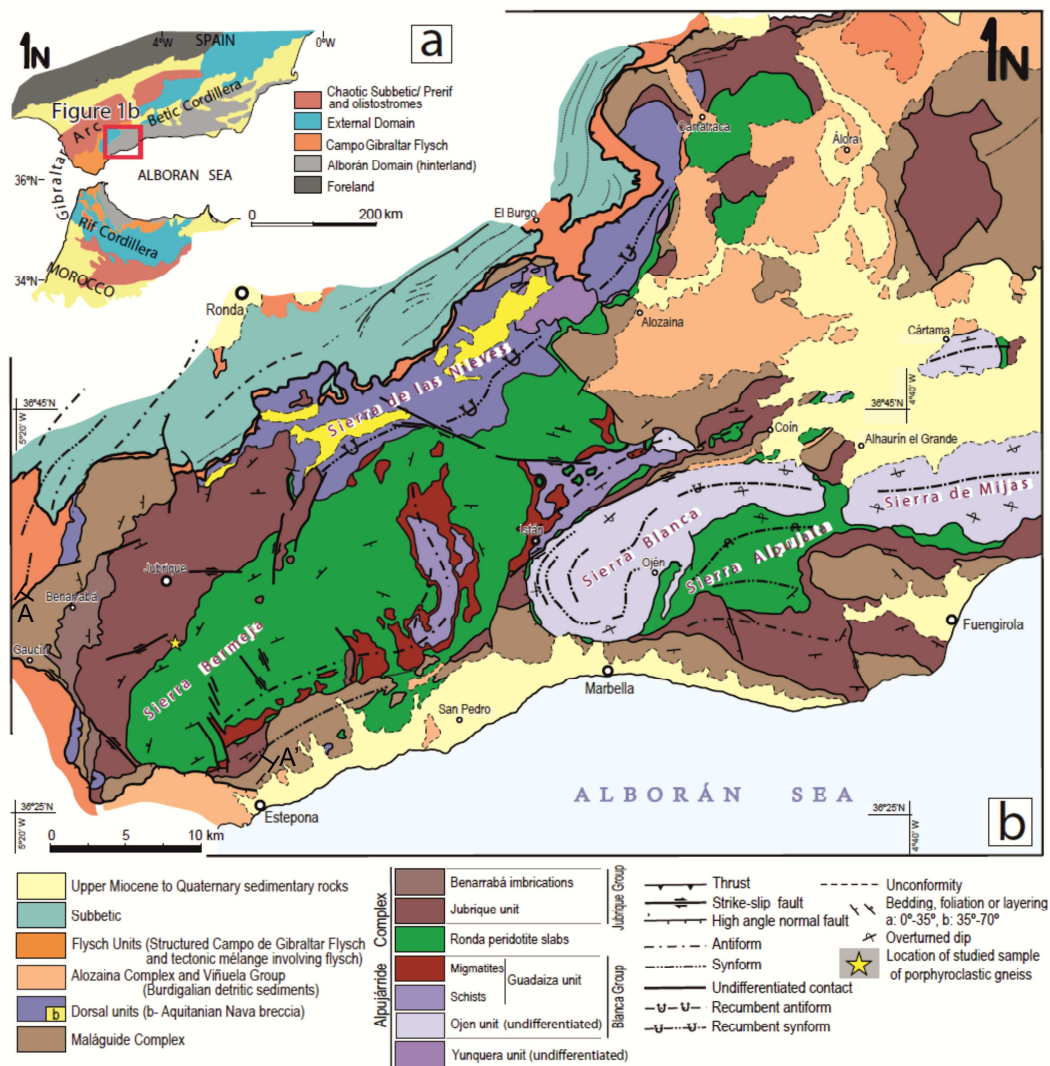


Figura 2.1. Carta geologica dell'orogene Cordigliera Bética-Rif (a) e della parte occidentale della Cordigliera Bética (b) (tratta da Acosta-Vigil et al., 2014; modificata da Balanyá et al., 1997; con dati da Martín-Algarra, 1987; Sanz de Galdeano & Andreo, 1995; Mazzoli & Martín-Algarra, 2011; Tubia et al., 2013).

L'unità di Jubrique contiene una sezione crostale condensata, spessa fino ad un massimo di 5 km (Fig. 2.2). La sequenza include, dall'alto al basso: carbonati triassici, filladi e quarziti permo-triassiche (queste litologie sono da attribuire alle coperture post-erciniche) e un basamento cristallino composto da micascisti

grafitici, gneiss e migmatiti. La sequenza anatettica alla base della sezione è spazialmente associata, nella Cordigliera Betica occidentale, alle peridotiti di Ronda. In prossimità delle peridotiti le rocce cristalline mostrano sistematicamente estesa deformazione e fusione parziale. Il contatto fra gli gneiss dell'unità di Jubrique e le peridotiti è fragile e sovrapposto su di una precedente zona di shear di alta temperatura (Loomis, 1972; Torre-Roldán, 1981; Platt et al., 2013).

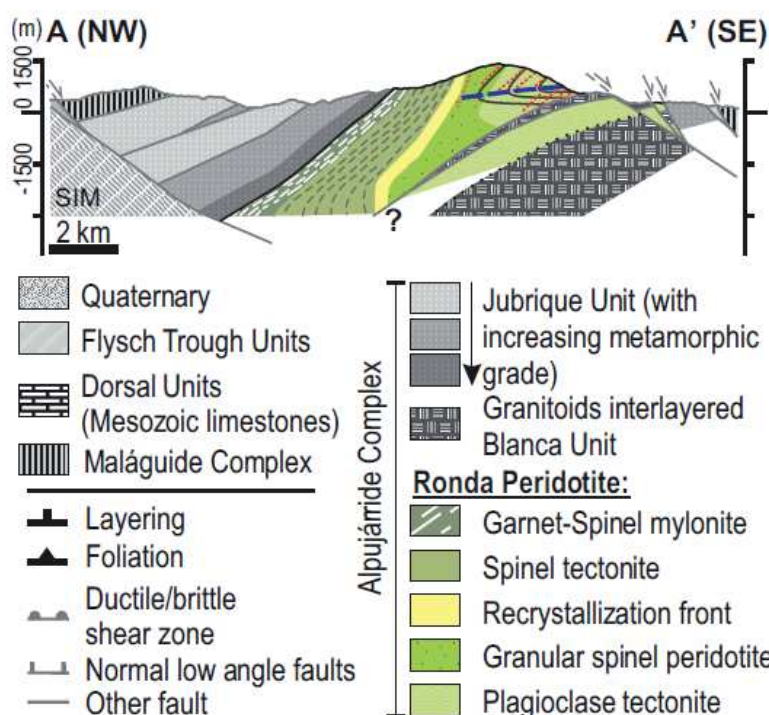
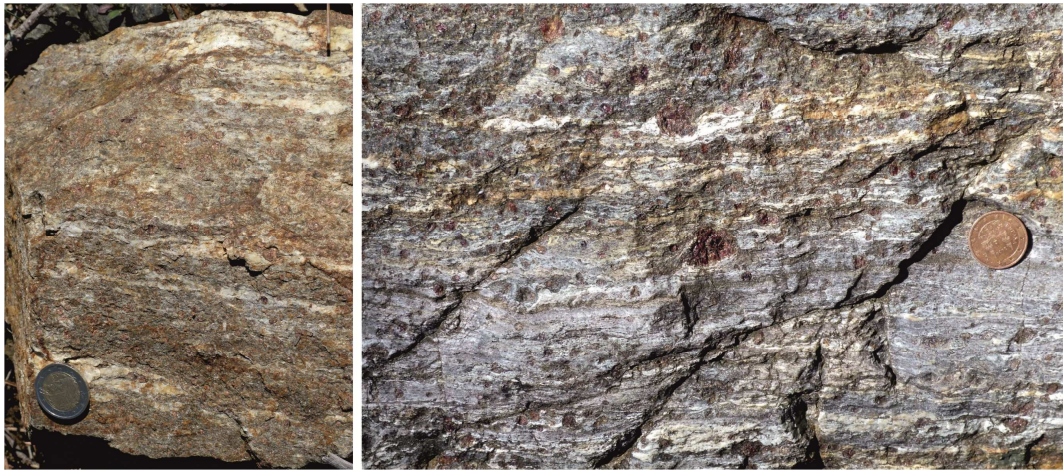


Figura 2.2. Profilo geologico della parte occidentale del dominio di Alborán (A-A' in Fig. 2.1) (da Hidas et al., 2013).

La maggior parte degli studi petrologici precedenti ha diviso questa sequenza anatettica in due unità. Barich et al. (2014) ha distinto: (i) gneiss milonitici, alla base della sequenza, a contatto con le peridotiti e (ii) gneiss porfiroblastici, al di sopra degli gneiss milonitici e al di sotto degli scisti della sequenza di Jubrique. Le due tipologie corrispondono rispettivamente agli gneiss a granato e agli gneiss migmatitici distinti da Platt et al. (2003), e alle parti rispettivamente inferiore e superiore della zona a granato-cianite-feldspato potassico, descritta da Torres-Roldán (1981). I campioni analizzati per questa tesi provengono dalla sequenza

degli gneiss milonitici della sezione di Jubrique, sovrastante le peridotiti del massiccio di Sierra Bermeja (Fig. 2.1). Si tratta di una sequenza di  $\approx 300$ -500 metri di spessore di rocce ricche in granato, caratterizzate dall'alternanza di porzioni meso- e melanocratiche e bande leucocratiche. Questa alternanza definisce una foliazione e permette di classificare queste rocce come migmatiti metatessitiche stromatiche (Fig. 2.3).



**Figura 2.3.** Aspetto in affioramento degli gneiss milonitici della sequenza di Jubrique. Si notano i granati di grandi dimensioni e la foliazione definita dall'alternanza di porzioni leucocratiche, melanocratiche e mesocratiche.

### *2.2.1 Metamorfismo e percorso P-T*

Il complesso Alpujarride è caratterizzato da una storia metamorfica complessa i cui aspetti principali, condivisi dalla maggior parte degli autori, sono (Platt et al., 2013):

1. una prima fase di deformazione contrazionale, accompagnata da metamorfismo di alta pressione e bassa temperatura, associato a subduzione e accrezione;
2. una fase di estensione crostale con esumazione delle rocce di alta pressione e assottigliamento dell'originale impilamento tettonico. L'estensione ha creato foliazione parallela ai contatti litologici, successiva alle associazioni di medio-alta pressione e antecedente le associazioni di bassa pressione;

3. decompressione, isoterma o accompagnata da un aumento di temperatura, associata all'estensione, risultante in associazioni metamorfiche che includono andalusite o sillimanite e caratterizzate dalla destabilizzazione dei minerali precedentemente formati. Localmente il metamorfismo ha raggiunto alti gradi, con il *breakdown* della muscovite e l'inizio della fusione parziale;
4. una fase di piegamento e scorrimento lungo faglie a basso angolo, con sovrapposizione di rocce di alto grado su rocce di grado più basso. Questo evento è stato attribuito ad una tardiva fase compressiva che avrebbe portato al sovrascorrimento di rocce che erano state precedentemente esumate (Balanyá et al., 1997) o ad una fase di formazione di pieghe coricate, associate a faglie normali a basso angolo, formatesi durante l'evento estensivo miocenico (Orozco et al., 1998).

In Figura 2.4 sono rappresentati i percorsi pressione-temperatura (P-T) riportati in letteratura per il complesso Alpujárride. In linea con gli aspetti principali dell'evoluzione metamorfica, per la maggior parte delle unità è indicato un percorso di decompressione isoterma o con leggero aumento di temperatura (si veda la didascalia per i riferimenti bibliografici).

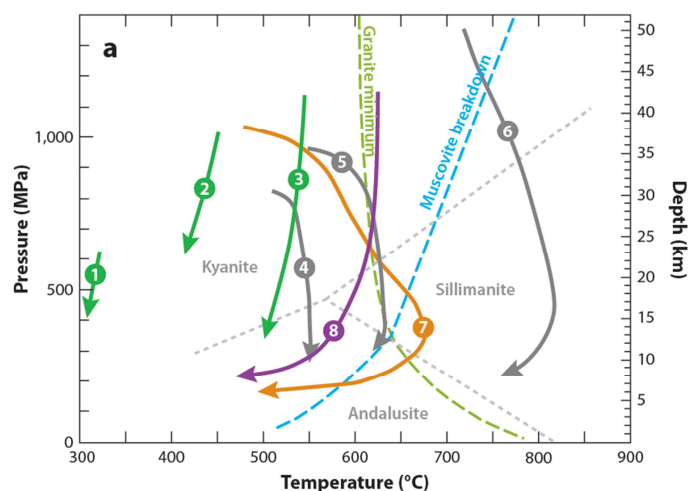


Figura 2.4. Compilazione secondo Platt et al. (2013) dei percorsi P-T per le diverse unità del complesso Alpujárride. (1–3) Alpujárride centro-meridionale (Azañon & Crespo-Blanc, 2000); (4–8) Alpujárride centro-occidentale: (4–6) rocce crostali associate alle peridotiti del massiccio del Carratraca (Argles et al., 1999); (7) ODP Site 976 nel Mare di Alborán (Soto & Platt, 1999); (8) Unità di Torrox (García-Casco & Torres-Roldán, 1996).



Per quanto riguarda gli gneiss della sezione di Jubrique, la maggior parte degli studi precedenti riporta un percorso P-T di decompressione isoterma (o quasi isoterma), da condizioni di picco di 12-14 kbar e 730-800 °C, a condizioni di 3-4 kbar e 700-800 °C (Torres-Roldán, 1981; Balanyá et al., 1997; Argles et al., 1999; Platt et al., 2003b). L'associazione mineralogica di alta pressione sarebbe rappresentata dai nuclei dei granati di grandi dimensioni e dalle relative inclusioni di cianite, plagioclasio, quarzo, rutilo e biotite. Inoltre Barich et al. (2014) hanno evidenziato la presenza al nucleo dei granati di *melt inclusions*, ponendo per la prima volta l'attenzione sui processi anatettici avvenuti, in più riprese, in queste migmatiti. L'associazione di più bassa pressione è composta da cordierite, spinello, plagioclasio ricco in anortite, biotite, feldspato potassico e ilmenite che formano le corone di reazione intorno al granato. La modellizzazione termodinamica degli equilibri di fase e la termobarometria classica per uno dei campioni studiati in questa tesi (campione JU-7), hanno fornito condizioni di picco di  $\approx 850$  °C e  $\approx 12-14$  kbar e condizioni post-picco di  $\approx 800-850$  °C e  $\approx 5-6$  kbar (Barich et al., 2014) (Fig. 2.5). Il percorso P-T evidenziato da Barich et al. (2014) conferma il tragitto decompressionale ma a temperature maggiori rispetto a quanto sinora riportato in letteratura. Inoltre non viene confermata la presenza di microdiamanti nelle rocce di Jubrique, come invece riportato da (Ruiz Cruz & Sanz de Galdeano, 2014). Massonne (2014) ha ipotizzato che i diamanti in queste rocce siano stati artificialmente introdotti durante la fase di preparazione delle sezioni sottili.

Molti aspetti rimangono da chiarire riguardo l'evoluzione metamorfica, tettonica e geocronologica del complesso Alpujarride, in particolare per quanto concerne i massicci peridotitici e le rocce metamorfiche di alto grado che li circondano. Infatti la modalità e l'età della messa in posto delle rocce di mantello, così come la relazione fra questo evento, il metamorfismo di alto grado e la fusione parziale subita dalle sequenze crostali sono tuttora materia di dibattito. Alla messa in posto delle peridotiti sono state attribuite età sia Alpine (al limite fra Oligocene e Miocene) che Varisiche (Paleozoico) (Platt et al., 2013; Acosta-Vigil et al., 2014). Sicuramente le sequenze crostali che circondano le peridotiti di Ronda mostrano

evidenze di polimetamorfismo e ulteriori studi sono necessari per poterne meglio comprendere l'evoluzione P-T-t (vedasi discussione in Bartoli et al., 2016).

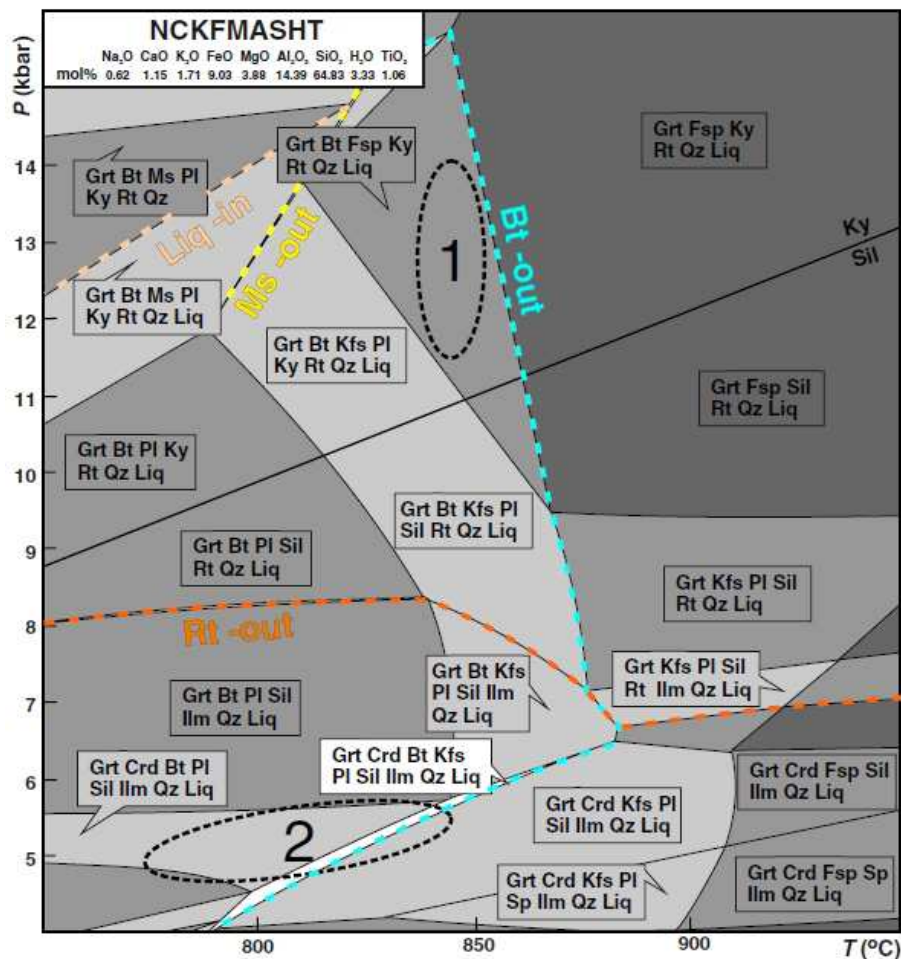


Figura 2.5. Pseudosezione P-T calcolata nel sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (NCKFMASH) per il campione JU-7 (da Barich et al., 2014). Le regioni 1 e 2 indicano rispettivamente le condizioni di picco e post-picco, calcolate sulla base della modellizzazione termodinamica degli equilibri di fase, termobarometria convenzionale e osservazioni microstrutturali.

## 3. Tecniche analitiche

### 3.1 Microscopio elettronico a scansione (Scanning Electron Microscopy, SEM)

#### 3.1.1 Caratteristiche

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) utilizza un fascio elettronico focalizzato, prodotto dallo strumento, per generare una serie di segnali sulla superficie del campione. I principali prodotti dell'interazione fascio elettronico-campione sono:

1. Elettroni secondari (SE): sono gli elettroni dei gusci esterni degli atomi del campione che ricevono dal fascio incidente energia aggiuntiva sufficiente per esserne allontanati. Sono emessi dallo strato più superficiale del campione e, rilevati da un *detector* dedicato, forniscono indicazioni morfologiche;
2. Elettroni retrodiffusi (BSE): rappresentano la porzione di elettroni del raggio incidente riflessa dal campione. La quantità di elettroni riflessa è dipendente dal numero atomico medio della porzione di materiale irradiato dal fascio. Un'immagine BSE rispecchia perciò la variazione di valore atomico medio all'interno del campione, permettendo di riconoscere le varie fasi;
3. Raggi X: caratteristici degli elementi costituenti del campione, possono essere analizzati sulla base della lunghezza d'onda (WDS) o dell'energia (EDS) permettendo di misurare, più o meno quantitativamente, la composizione chimica del materiale;

A seconda del *detector* utilizzato (e quindi del segnale raccolto) si possono perciò ricavare informazioni sulla morfologia, composizione e struttura cristallina del materiale. Nella maggior parte delle applicazioni (soprattutto per quel che riguarda SE e BSE) il fascio opera a scansione e i rilevatori creano un'immagine in due dimensioni che mostra la variazione spaziale sulla superficie del campione della proprietà considerata. Il SEM ha grande potere di ingrandimento (da 20x a

30000x, con risoluzioni fino a 50-100 nm) su aree che vanno da 1 cm a qualche micron quadrato di superficie.

### *3.1.2 Caratterizzazione di rutili e zirconi*

Il microscopio elettronico a scansione CamScan MX3000 con sorgente LaB<sub>6</sub>, presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova, è stato utilizzato per individuare e caratterizzare i rutili e gli zirconi che sarebbero poi stati oggetto di analisi degli elementi in traccia tramite LA-ICP-MS. Per realizzare le immagini sono stati utilizzati un fascio di elettroni accelerato con  $\Delta V = 20$  kV, una corrente di 20 nA e una distanza di lavoro di circa 25 mm.

## **3.2 Microsonda elettronica (Electron Micro-Probe, EMP)**

### *3.2.1 Caratteristiche*

La microsonda elettronica effettua misure composizionali quantitative analizzando i raggi X prodotti dal campione colpito dal fascio elettronico. Gli elettroni incidenti scalzano gli elettroni dai gusci interni degli atomi del campione; la vacanza lasciata dall'elettrone estromesso viene occupata da un elettrone di un guscio più esterno, che nel farlo rilascia una certa quantità di energia, in forma di raggi X. Queste energie sono quantizzate e caratteristiche per ogni elemento e vengono misurate dallo strumento.

Una microsonda elettronica è composta principalmente da 4 parti: (1) una sorgente di elettroni, solitamente un filamento di tungsteno; (2) una serie di lenti elettromagnetiche che condensano e focalizzano il fascio elettronico; (3) una camera per l'alloggiamento del campione (nella quale viene solitamente creato il vuoto per evitare interazioni fra molecole di gas e fascio elettronico), con portacampioni mobile nelle tre dimensioni e corredata di microscopio ottico, per il posizionamento del campione sotto il fascio; (4) un sistema di rilevazione (uno o più spettrometri) che raccoglie e analizza i raggi X in uscita dal campione. Gli spettrometri più utilizzati sono di tipo WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy), costituiti da un cristallo analizzatore, che separa le radiazioni

emesse in funzione della loro lunghezza d'onda, secondo la legge di Bragg, e un contatore, che misura l'intensità delle stesse.

La microsonda elettronica è utilizzata di routine in petrologia, ed in generale nelle scienze geologiche, per la capacità di acquisire velocemente analisi chimiche quantitative precise ad alta risoluzione spaziale (con spot di diametro di 1-2  $\mu\text{m}$ ).

### *3.2.2 Analisi del contenuto in Ti del quarzo*

Le misure del contenuto in Ti del quarzo sono state effettuate per mezzo della microsonda Cameca SX-50 presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova, utilizzando una corrente di fascio di 150 nA e un  $\Delta V$  di 15 kV. Lo standard utilizzato per il silicio è stato il DIOPA-20kV (wt% 46,740), mentre per il Ti il MNTIO3-20. Il tempo di acquisizione per ogni misura è stato di 900 secondi: 300 secondi per il conteggio al picco e 600 secondi per la lettura del fondo. Durante le analisi in microsonda è stato analizzato come controllo il quarzo sintetico QTIP-38 (380 ppm), utilizzato nella calibrazione del termometro (Thomas et al., 2010).

### *3.2.3 Analisi delle fasi mineralogiche*

Le composizioni chimiche delle fasi mineralogiche sono state effettuate con il JEOL 8200 Super Probe presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Milano, utilizzando una corrente di fascio di 5 nA e un  $\Delta V$  di 15 kV, con un fascio di 1  $\mu\text{m}$  di ampiezza. Per le analisi di Bt, Pl, Kfs, Crd e Spl gli standard naturali utilizzati sono stati: Hbl-123 (F), Omp-154 (Na), Kfs-113 (K), Ol-153 (Mg), Fa-143 (Fe), Ilm-149 (Ti). Gli standard sintetici: Rdn (Mn), Sep (Cl), Grs (Ca, Al, Si), Cr puro (Cr). Gli stessi standard sono stati utilizzati per l'analisi del Grt ad eccezione di: Alm sintetico (Si, Al e Fe) e Pyp sintetico (Mg). Il tempo di acquisizione è stato di 30 secondi per il conteggio del picco e di 10 secondi per il conteggio del fondo.

### **3.3 Laser Ablation coupled with Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)**

#### *3.3.1 Caratteristiche*

Nella Laser Ablation coupled with Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) una porzione di materia del campione da analizzare è prelevata focalizzando un raggio laser pulsante sulla sua superficie. L'energia fornita dal laser è assorbita dal materiale che vaporizza in un aerosol, il quale viene successivamente trasportato in una torcia al plasma (Inductively Coupled argon Plasma, ICP). L'ICP, con temperature attorno agli 8000°C, ionizza il campione. Gli ioni prodotti sono quindi analizzati da uno spettrometro di massa (MS) che li separa e raccoglie in base al loro rapporto massa/carica. Il sistema ICP-MS permette analisi composizionali anche su quantità molto piccole di campione, consentendo la misura di elementi in traccia in minerali, con risoluzione spaziale nell'ordine delle decine di micron (Petrelli et al., 2008).

#### *3.3.2 Analisi su rutilo e zircono*

Le analisi degli elementi in traccia su zircono e rutilo sono state effettuate attraverso il sistema laser NEW WAVE UP213 accoppiato al Thermo Fisher Scientific X-SERIES quadrupole ICP-MS, al Dipartimento di Fisica e Geologia dell'Università di Perugia. Il diametro dello spot è stato variabile: 15 e 25 µm per i rutili; 12, 15 e 25 µm per gli zirconi. La frequenza di pulsazione è stata di 8 Hz. Velocità di ablazione e densità di energia del laser sono state variabili al fine di migliorare la sensibilità. I dati in uscita erano in funzione del tempo di acquisizione, permettendo l'integrazione di solo parte del segnale in caso fossero state incontrate eventuali eterogeneità, identificate monitorando il variare di alcuni elementi selezionati. La calibrazione è stata effettuata sugli standard NIST-610 per rutilo e zircono e NIST-612 per il quarzo, con i valori di riferimento in Pearce et al. (1997). L'analisi degli standard è stata effettuata ogni 10-12 misurazioni. Come standard secondario è stato utilizzato il vetro basaltico BCR-2G, misurato

anch'esso ogni 10-12 misurazioni. Standard interni sono stati:  $\text{TiO}_2 = 99 \text{ wt\%}$  per il rutilo,  $\text{SiO}_2 = 32.45 \text{ wt\%}$  per lo zircono (vedi anche Ewing et al., 2013).

### **3.4 Catodoluminescenza associata al SEM (SEM-CL)**

#### *3.4.1 Caratteristiche*

La catodoluminescenza è l'emissione di fotoni di lunghezze d'onda caratteristiche da parte di un materiale colpito da un fascio elettronico. La natura di questo fenomeno è complessa e funzione della composizione, della struttura cristallina e dell'eventuale deformazione subita dalla struttura del materiale in esame. Il fascio elettronico può essere prodotto da un apparato collegato ad un microscopio petrografico (Optical-CL), da una microsonda elettronica o da un microscopio elettronico a scansione (SEM-CL); negli ultimi due casi il segnale viene raccolto da un detettore dedicato che produce un'immagine ad alta risoluzione dei minerali luminescenti dell'area coinvolta dal fascio. Quest'immagine può essere prodotta raccogliendo contemporaneamente, in scala di grigio, l'intero intervallo spettrale (circa 200-800 nm), oppure separando lo spettro in tre bande a cui saranno poi associati i tre colori additivi primari rosso, verde e blu, creando un'immagine RGB.

Una delle maggiori applicazioni di questa tecnica è quella di distinguere le diverse generazioni, o i diversi sovraccrescimenti, di uno stesso minerale, la cui catodoluminescenza può variare in base a differenze minime nelle abbondanze degli elementi che la determinano.

#### *3.4.2 Caratterizzazione di zirconi e polimorfi di $\text{Al}_2\text{SiO}_5$*

Immagini in SEM-CL sono state utilizzate per indagare la struttura interna degli zirconi e la natura dei polimorfi di alluminosilicato, come descritto nelle sezioni successive. Osservazioni e immagini sono state eseguite con il JEOL 8200 Super Probe presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Milano. Le immagini degli zirconi sono state eseguite con un  $\Delta V$  di 15 kV e una corrente di

fascio di 20 nA. Per i polimorfi di  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  sono stati utilizzati un  $\Delta V$  di 15 kV e un'intensità del fascio di 150 nA.



## 4. Petrografia

Inizialmente un totale di 22 campioni, raccolti nella primavera 2012, da Antonio Acosta-Vigil, Omar Bartoli e Bernardo Cesare, sono stati analizzati in sezione sottile al microscopio ottico. Successivamente otto di essi (JU-42, JU-42.1, JU-42.2, JU-42C, JU-46, JU-47, JU-12, JU-SN) sono stati selezionati per la caratterizzazione petrografica di dettaglio e per le ulteriori analisi. In particolare: JU-42, JU-42.2, JU-46, JU-47, JU-SN per le analisi di Ti-in-quarzo; JU-42.2, JU-42C, JU-47 per le analisi di Zr-in-rutilo e Ti-in-zircone; JU-42.2 per la composizione delle fasi mineralogiche e JU-42.1, JU-12 per le immagini in catodoluminescenza. Di questi campioni sono state preparate sezioni sottili classiche (spessore 30  $\mu\text{m}$ ) e sezioni spesse (spessore 50-60  $\mu\text{m}$ ).

### 4.1 Caratterizzazione petrografica

I minerali principali che compongono la roccia sono: Grt, Qz, Kfs, Pl, Ky, Sil, Crd, Bt. Fra le fasi accessorie si osservano: Rt, Ilm, Zrn, Mnz, Spl, Gr, Ap e Py.

Le rocce hanno microstruttura milonitica porfiroclastica con matrice a grana fine (40-50  $\mu\text{m}$ ): la foliazione principale è definita dall'isorientazione di porfiroclasti allungati e di aghi e prismi di sillimanite nella matrice, e dal quarzo a struttura *ribbon*. I porfiroclasti principali sono di granato, polimorfi di  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  e meno frequentemente feldspato potassico. Per quanto riguarda i porfiroclasti di  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , sembrerebbe trattarsi di cristalli di cianite metastabile con orlo di sostituzione da parte di frange di cristalli aciculari di sillimanite. Poiché però una completa caratterizzazione non è stata possibile tramite il solo microscopio ottico, i polimorfi  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  dei campioni sono stati osservati e fotografati anche in catodoluminescenza.

La roccia mostra una microstruttura migmatitica: le parti leucocratiche, formate prevalentemente da quarzo, feldspato potassico e plagioclasio, con grana maggiore (200-300  $\mu\text{m}$ ) rispetto al resto della matrice, sono riconoscibili come leucosoma (Sawyer, 2008). In alcuni campioni (JU-42, JU-42.2, JU-42.1, JU-47) il leucosoma è molto scarso o assente. Il melanosoma, più abbondante rispetto alle

porzioni leucocratiche, è composto principalmente da granato, sillimanite, cordierite, con accessori ilmenite e grafite. Non sono state ritrovate microstrutture che suggeriscono la originaria presenza di fuso anattico, quali pseudomorfo di fuso o cristalli euedrali nel leucosoma (Holness et al., 2011). È probabile che esse siano state cancellate dall'intensa deformazione che ha caratterizzato l'evoluzione *subsolidus* di queste rocce.

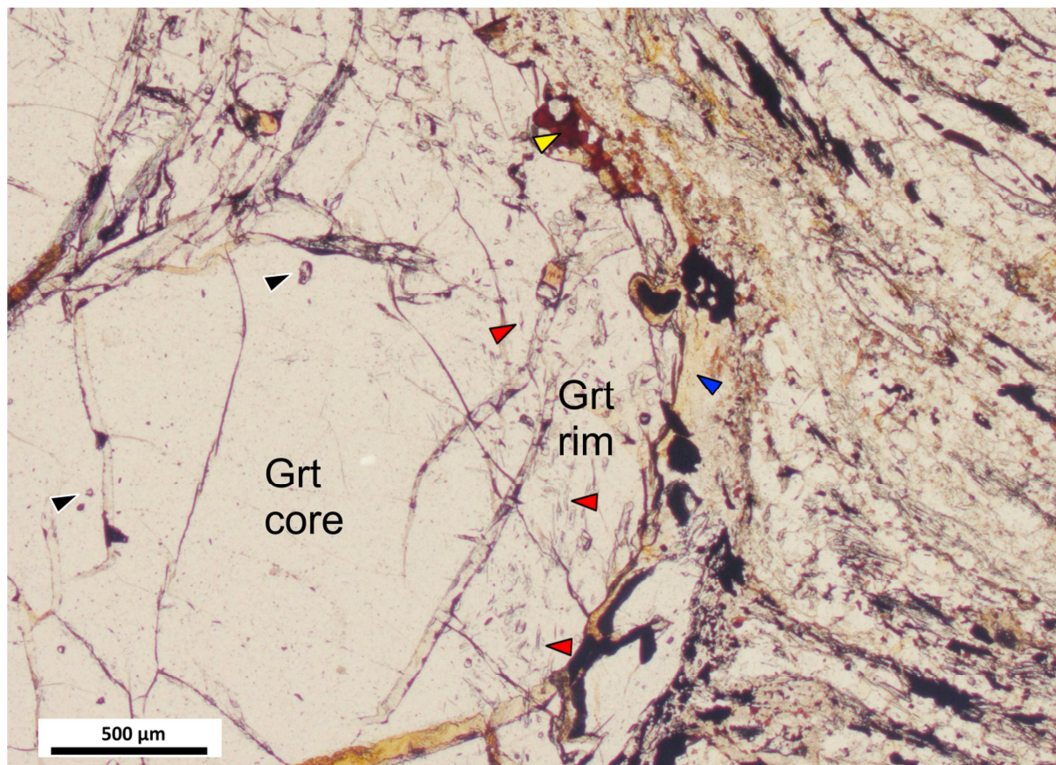


Figura 4.1: Porfiroclasto di granato con corona di reazione del campione JU-12. Le inclusioni di Sil aciculare (freccie rosse) sono presenti al bordo (Grt rim) ma non al nucleo (Grt core). La corona è qui composta da Bt (freccia gialla), Crd (freccia blu) e minerali opachi. Si notano inoltre delle melt inclusions policristalline (freccie nere). Immagine a nicol paralleli.

Il granato è abbondante in tutti i campioni e forma porfiroclasti di dimensioni variabili (fino a più di 1 cm di diametro, media 3-4 mm), arrotondati o allungati parallelamente alla foliazione, fratturati e ricchi di inclusioni. Le inclusioni sono sia mono- che poli-cristalline di Qz, Bt, Ky, Rt, Zrn, Mnz, Ilm, Sil. Nei granati di dimensione maggiore si può notare un bordo, di spessore fino a circa 1 mm, ricco di inclusioni di sillimanite aciculare e ilmenite, spesso orientate subparallelamente

alla foliazione esterna, e privo di inclusioni di cianite. Nei granati più piccoli e al nucleo dei granati più grandi invece non si ritrovano inclusioni di sillimanite. Sono presenti anche *melt inclusions* cristallizzate (Fig. 4.1; vedasi anche Barich et al., 2014) che provano inequivocabilmente la presenza di fuso anatettico in queste rocce (Cesare et al., 2015). Il nucleo dei granati e le relative inclusioni di Ky, Pl, Bt, Rt e *melt inclusions* sembrerebbero registrare le condizioni di picco metamorfico (Barich et al., 2014). La maggior parte dei granati mostra una corona di reazione composta da Crd, Pl, Spl, Bt e minerali opachi (Fig. 4.1).

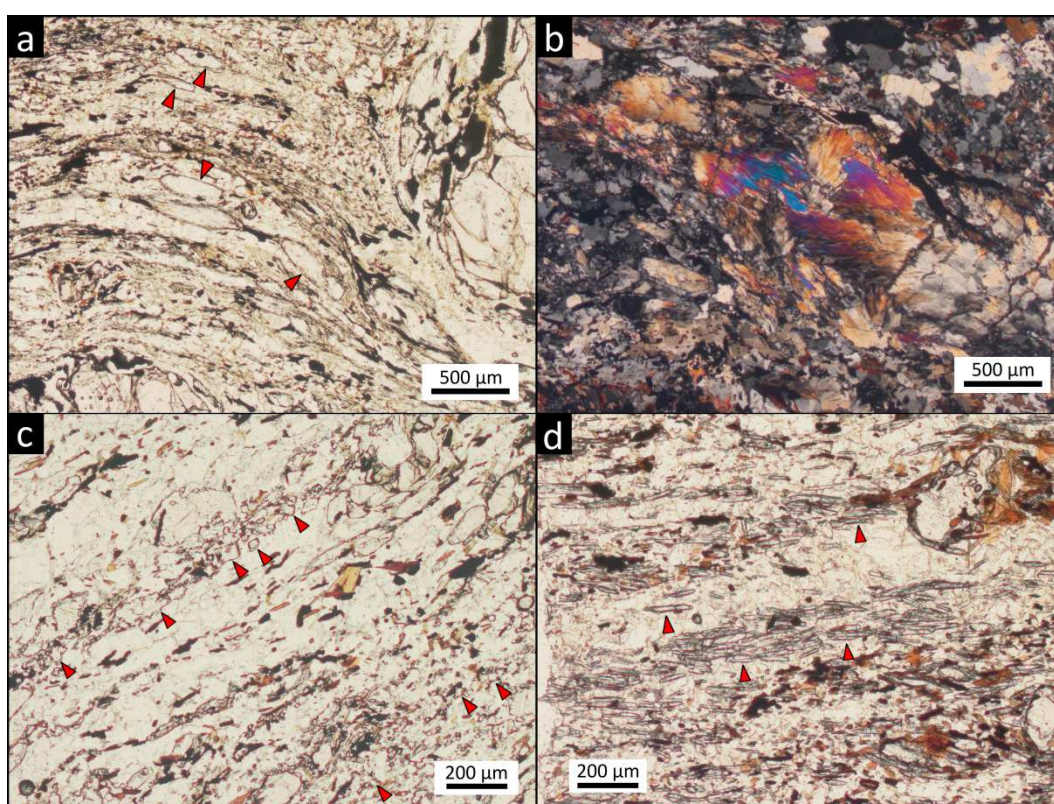


Figura 4.2. a) Porfiroclasti prismatici di polimorfi  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  paralleli alla foliazione (nicol paralleli); b) aggregato policristallino di  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  ad estinzione ondulata (nicol incrociati); c) cristalli prismatici di Sil orientati parallelamente alla foliazione (nicol paralleli); d) cristalli aciculari di Sil paralleli alla foliazione (nicol paralleli). Campione JU-12.

I polimorfi di  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  si trovano come porfiroclasti, come inclusioni in granato e come componente abbondante della matrice. In particolare, oltre alle inclusioni, sono state osservate quattro tipologie di polimorfi  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ : (1) porfiroclasti prismatici da sub- ad anedrali, paralleli alla foliazione, quasi sempre orlati da

cristalli aciculari, sempre di  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , o corone ricche di spinello (Fig. 4.2a); (2) aggregati “a ventaglio” ad estinzione ondulata (Fig. 4.2b); (3) cristalli prismatici euedrali di piccole dimensioni, orientati parallelamente alla foliazione (Fig. 4.2c) e (4) cristalli aciculari di piccole dimensioni subparalleli alla foliazione (Fig. 4.2d).

Il feldspato potassico è raro come porfiroclasto ma molto abbondante in matrice, sia nel melanosoma, sia nel leucosoma dove raggiunge le dimensioni maggiori, fino a diverse centinaia di micron.

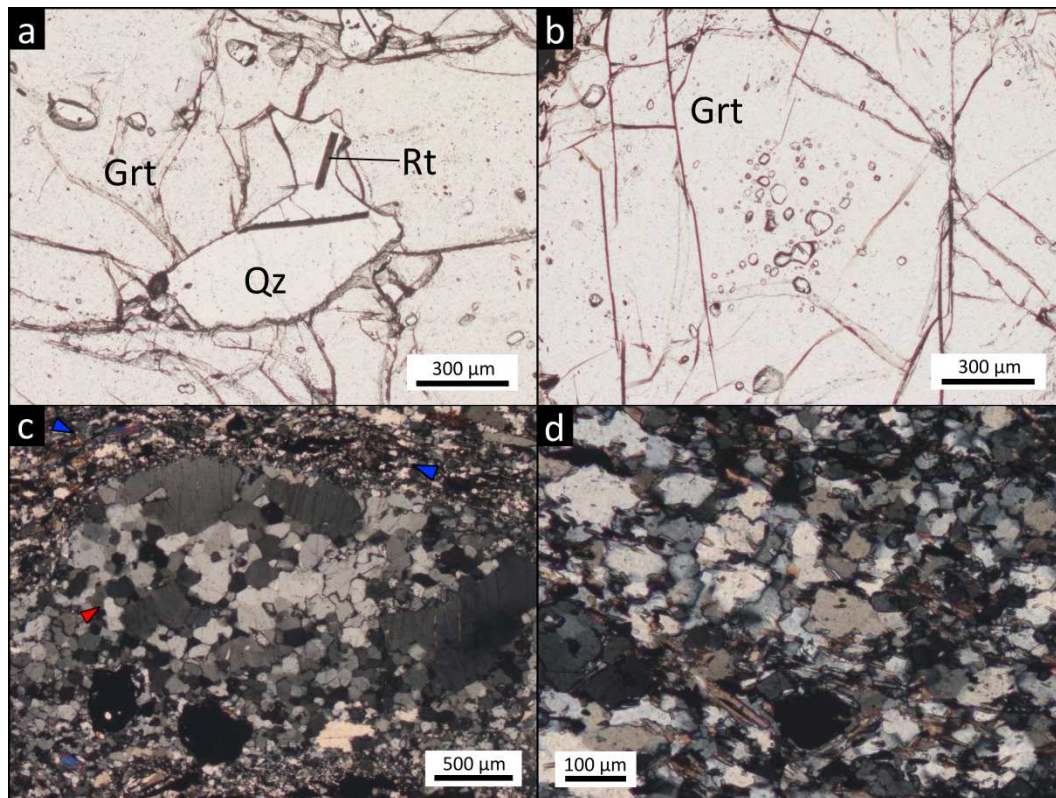


Figura 4.3. Immagini al microscopio ottico del campione JU-42.2: a) inclusione di quarzo di tipologia 1 in granato; b) inclusioni di quarzo di tipologia 2 in granato; c) porzione di matrice. Al centro si nota una porzione leucocratica a grana maggiore (probabile leucosoma) con quarzo di tipologia 3 (freccia rossa). Nella parte superiore una porzione melanocratica con quarzo di tipologia 4 (freccie blu); d) quarzo in matrice di tipologia 4 ad ingrandimento maggiore rispetto alla figura 4.3c.

Il quarzo è abbondante e si ritrova sia incluso in granato, sia nella matrice. In base alle caratteristiche e al contesto microstrutturale possono essere distinte quattro tipologie principali di quarzo: (1) inclusioni in granato, di grandi dimensioni (da

200 a 800  $\mu\text{m}$ ) e forma irregolare, presenti tanto nei granati di piccole dimensioni, quanto in quelli più grandi, al nucleo come al bordo. Sono spesso associate a rutilo, biotite e ilmenite (Fig. 4.3a); (2) singoli cristalli inclusi in granato, di ridotte dimensioni ( $< 50 \mu\text{m}$ ), spesso euedrali. Si ritrovano al nucleo dei granati, spesso in gruppo con una disposizione regolare caratteristica (Fig. 4.3b); (3) in matrice con struttura *ribbon* ed estinzione ondulata (freccie rosse in Fig. 4.3c); (4) in matrice nelle parti a grana più fine, con bordi lobati irregolari (freccie blu in Fig. 4.3c e a maggiore ingrandimento in Fig. 4.3d).

La biotite è piuttosto scarsa e si ritrova soprattutto inclusa nel granato e nelle corone attorno allo stesso (Fig. 4.1), in questo caso spesso associata a cordierite e minerali opachi. Nella matrice, sia nel leucosoma che nel melanosoma, è rara e si ritrova in cristalli idiomorfi di piccole dimensioni.

Il plagioclasio è abbondante in matrice, tanto nelle porzioni melanocratiche quanto in quelle leucocratiche. Si ritrova inoltre incluso nel granato e nelle corone di sostituzione dello stesso, dove spesso presenta microstruttura simplettitica in associazione con lo spinello.

La cordierite si ritrova soprattutto nelle corone di reazione attorno al granato, associata a biotite, plagioclasio, spinello e minerali opachi (Fig. 4.1).

#### 4.1.1 Catodoluminescenza su polimorfi di $\text{Al}_2\text{SiO}_5$

Di tutte e quattro le tipologie di polimorfi  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  descritte nel paragrafo precedente sono state acquisite delle immagini in catodoluminescenza.

In Figura 4.4a è mostrato un porfiroclasto anedrale e allungato (tipologia 1 fra quelle descritte precedentemente). La parte centrale del cristallo, di tonalità più scura, è stata interpretata come cianite metastabile, mentre il bordo più chiaro come sillimanite di sostituzione in cristalli ad abito aciculare. Lo stesso tono di grigio chiaro è mostrato dai cristalli aciculari di sillimanite nella matrice (tipologia 3), indicati dalle frecce in Figura 4.4b.

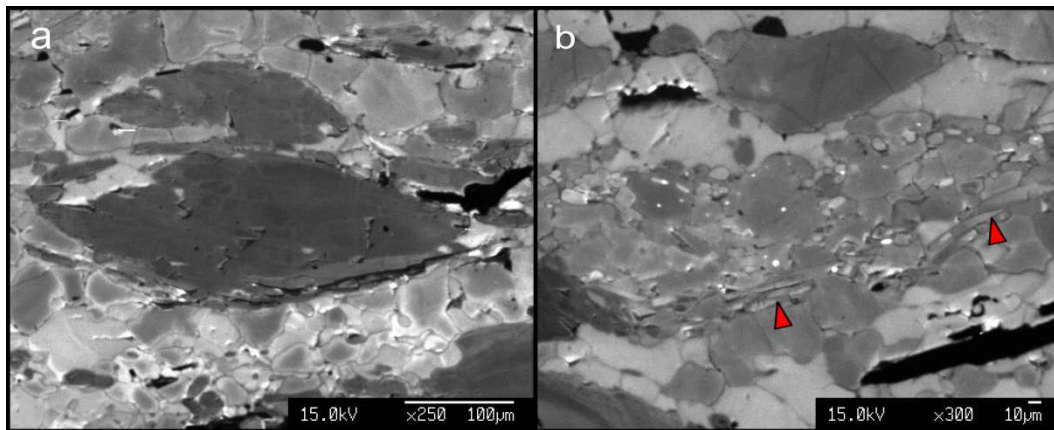


Figura 4.4. Immagini in SEM-CL di: a) porfiroclasto anedrale e allungato di cianite, orlato di sillimanite ad abito aciculare (tipologia 1); b) cristalli aciculari di sillimanite in matrice (tipologia 3, frecce rosse).

In Figura 4.5 invece è mostrato, a diverso ingrandimento, un aggregato policristallino ad estinzione ondulata (tipologia 2). Il tono di grigio intermedio e variabile potrebbe essere dovuto alla coesistenza intima a scala micrometrica e nanometrica di domini di cianite e sillimanite: la trasformazione potrebbe avere interessato parte dei singoli cristalli aciculari che costituiscono l'aggregato. In effetti la sostituzione sembrerebbe più pervasiva in alcuni punti (indicati dalle frecce in Figura 4.5b), ovvero in corrispondenza delle terminazioni dei cristalli o di piccole fratture che attraversano l'aggregato.

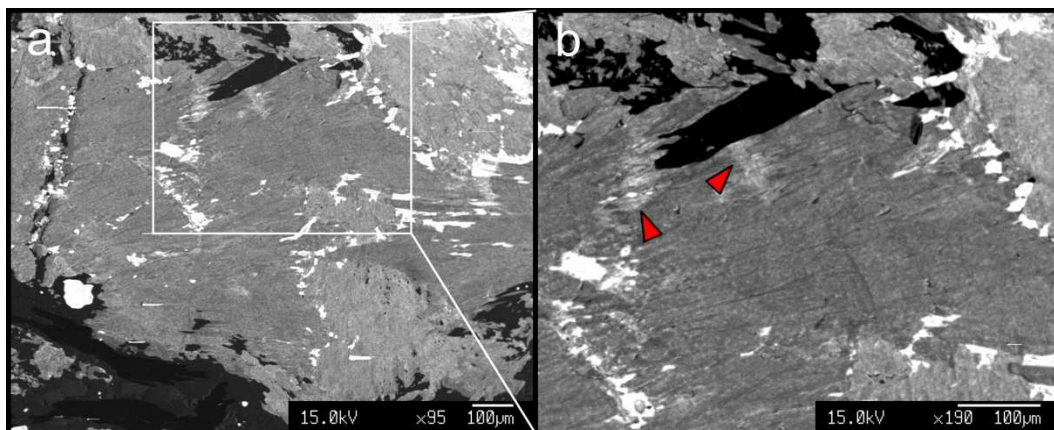


Figura 4.5. Due immagini in SEM-CL, a diverso ingrandimento, di un aggregato policristallino ad estinzione ondulata (tipologia 2). Le frecce rosse indicano le parti più chiare in corrispondenza delle terminazioni dei cristalli o di piccole fratture che attraversano l'aggregato.

La Figura 4.6a mostra dei cristalli di sillimanite prismatica nella matrice. In questo caso l'interpretazione risulta difficoltosa: infatti la zonatura più scura al nucleo dei cristalli non può essere interpretata come cianite metastabile, come nel caso dei porfiroclasti. La differenza di tono perciò deve essere dovuta ad un altro fattore, diverso dalla natura del polimorfo (cianite o sillimanite). Una possibile spiegazione potrebbe essere la variazione nel contenuto di uno o più elementi in traccia. In effetti zonature evidenti, per quanto meno marcate, sono state trovate anche in alcuni porfiroclasti prismatici, come mostrato in Figura 4.6. Eterogeneità della luminescenza, nella banda del rosso, per la Sil presente in alcune migmatiti archeane delle Beartooth Mountains (Montana) sono state attribuite da Maas & Henry (2002) all'alternanza di fasi di crescita e dissoluzione.

Ulteriori analisi sono necessarie per fare luce sulla questione. Una possibilità è quella di analizzare i cristalli tramite spettroscopia Raman, realizzando possibilmente una mappatura, in modo da rivelare inequivocabilmente la mineralogia degli aggregati.

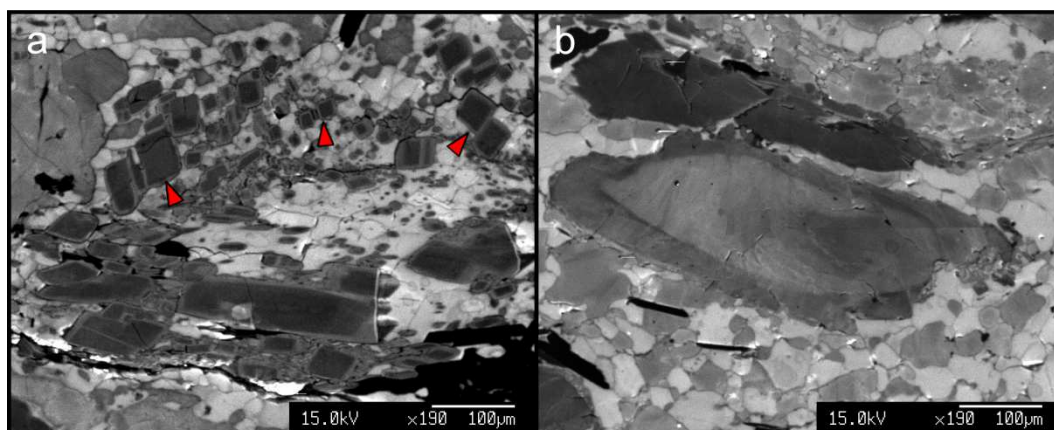
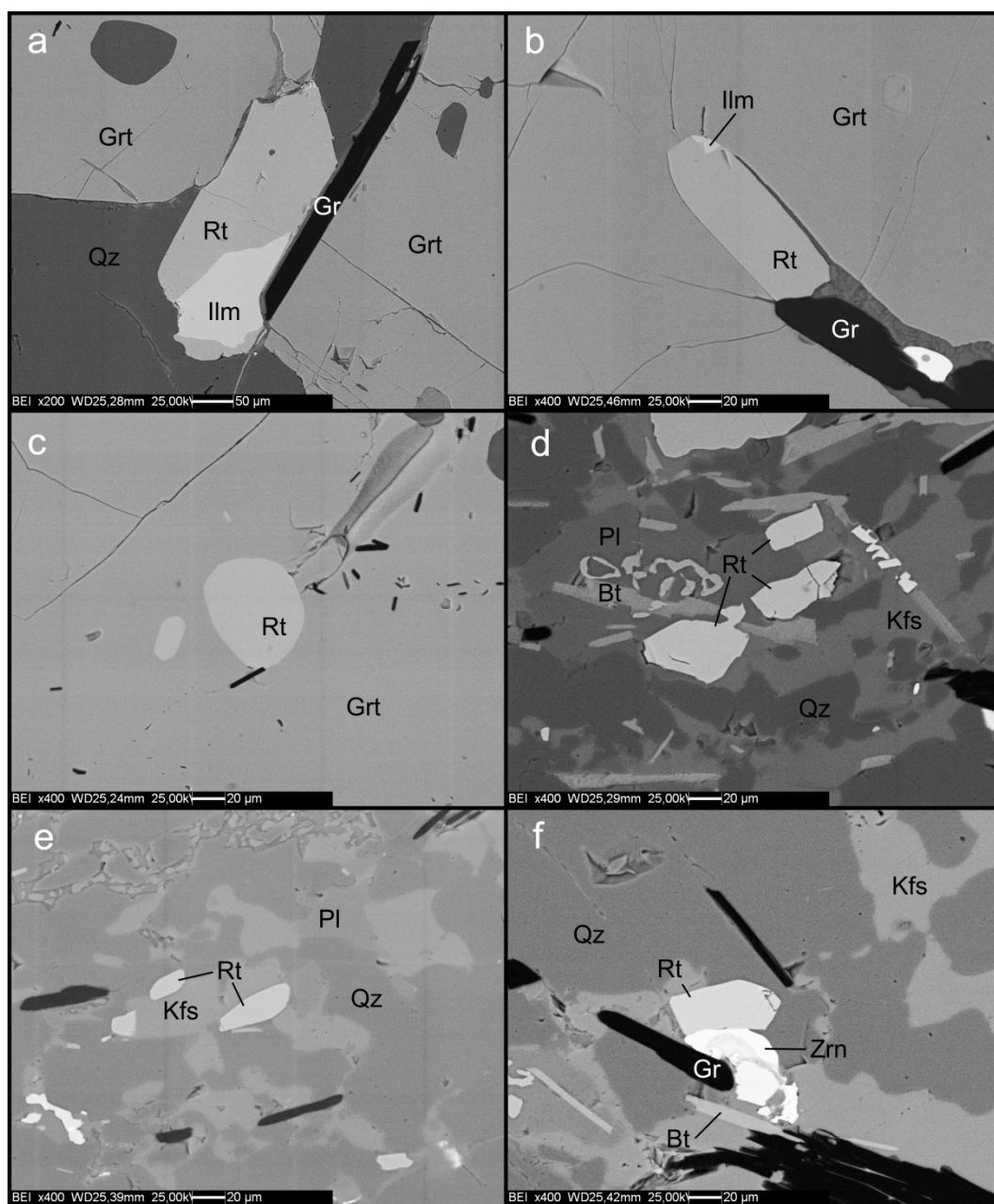


Figura 4.6. a) Immagine in SEM-CL di cristalli di sillimanite prismatica nella matrice (freccie rosse); si nota la zonatura più scura al nucleo dei cristalli. b) Zonatura in SEM-CL di un porfiroclasto prismatico. Si veda il testo per l'interpretazione.

#### 4.1.2 Rutilo

Una caratterizzazione di dettaglio è stata eseguita in sezione sottile sui rutili, affiancando al microscopio ottico osservazioni ed immagini BSE al microscopio elettronico (SEM).



**Figura 4.7. Immagini degli elettroni retrodiffusi (BSE) realizzata al SEM dei campioni JU-42.2, JU-42C e JU-47: a-c) rutilo incluso in granato; d-f) rutilo in matrice.**

I rutili sono di dimensioni comprese fra 20 e 200  $\mu\text{m}$  (media 40-50  $\mu\text{m}$ ) e non presentano domini di sovraccrescita. Sono frequenti come inclusioni all'interno dei granati, sia al nucleo, sia al bordo, mentre sono meno frequenti nella matrice, dove presentano dimensioni minori, superando raramente i 50  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.7 d, e, f). I rutili inclusi nel granato (Fig. 4.7 a, b, c) sono spesso associati a ilmenite,



probabilmente per sostituzione retrograda, mentre lo stesso non è stato osservato nei rutili della matrice. È probabile che il granato fornisca il Fe necessario all'ilmenitizzazione (Ewing et al., 2013).

#### 4.1.3 Zircone

Gli zirconi dei campioni sono stati caratterizzati in sezione sottile, attraverso osservazioni e immagini in microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione (SEM) e catodoluminescenza associata al SEM (SEM-CL).

Gli zirconi sono di dimensioni comprese fra 50 e 100  $\mu\text{m}$  e per la maggior parte anedrali e arrotondati. Si ritrovano sia nella matrice (Fig. 4.8 a, b), sia nel granato come inclusioni (tanto al nucleo, rari, quanto al bordo) (Fig. 4.8 c, d).

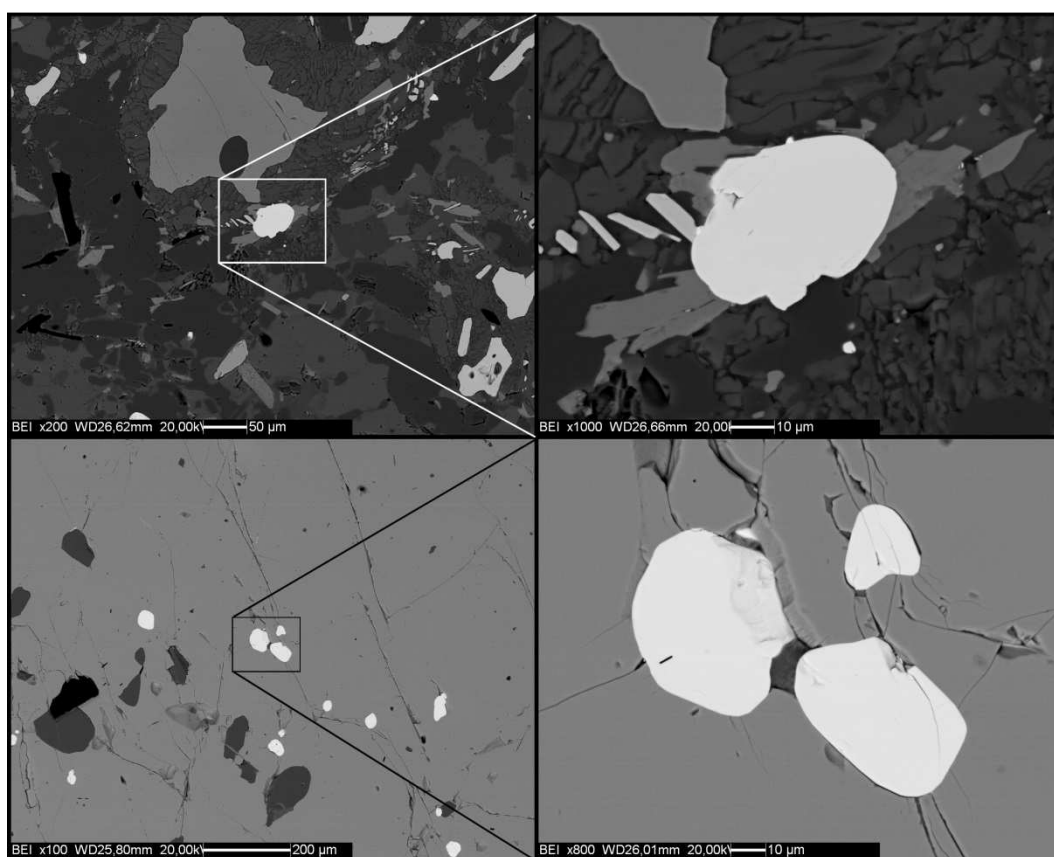
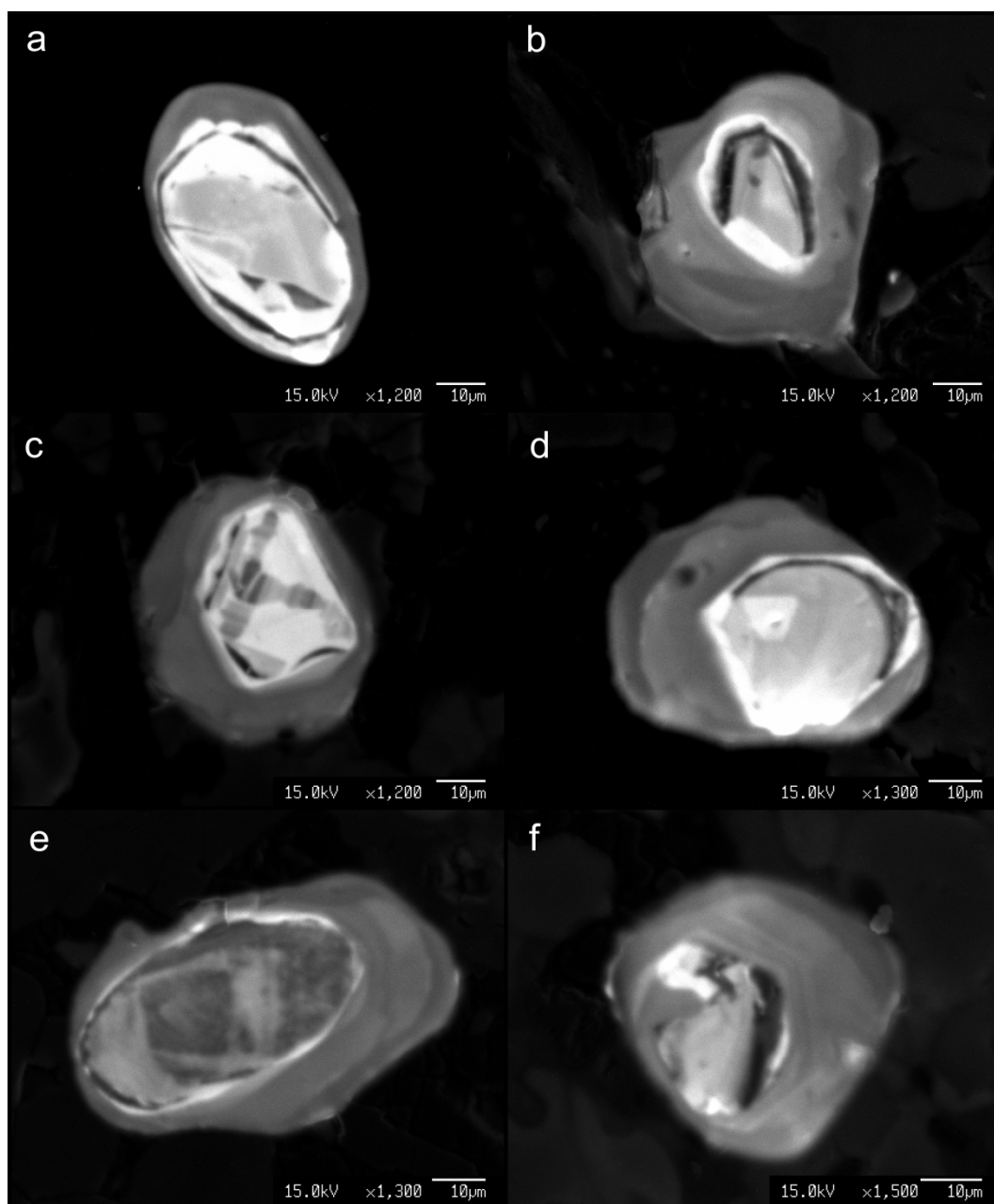


Figura 4.8. Immagine degli elettroni retrodiffusi (BSE) realizzata al SEM del campione JU-42.2. a, b) zircone in matrice; c, d) zirconi inclusi in granato.

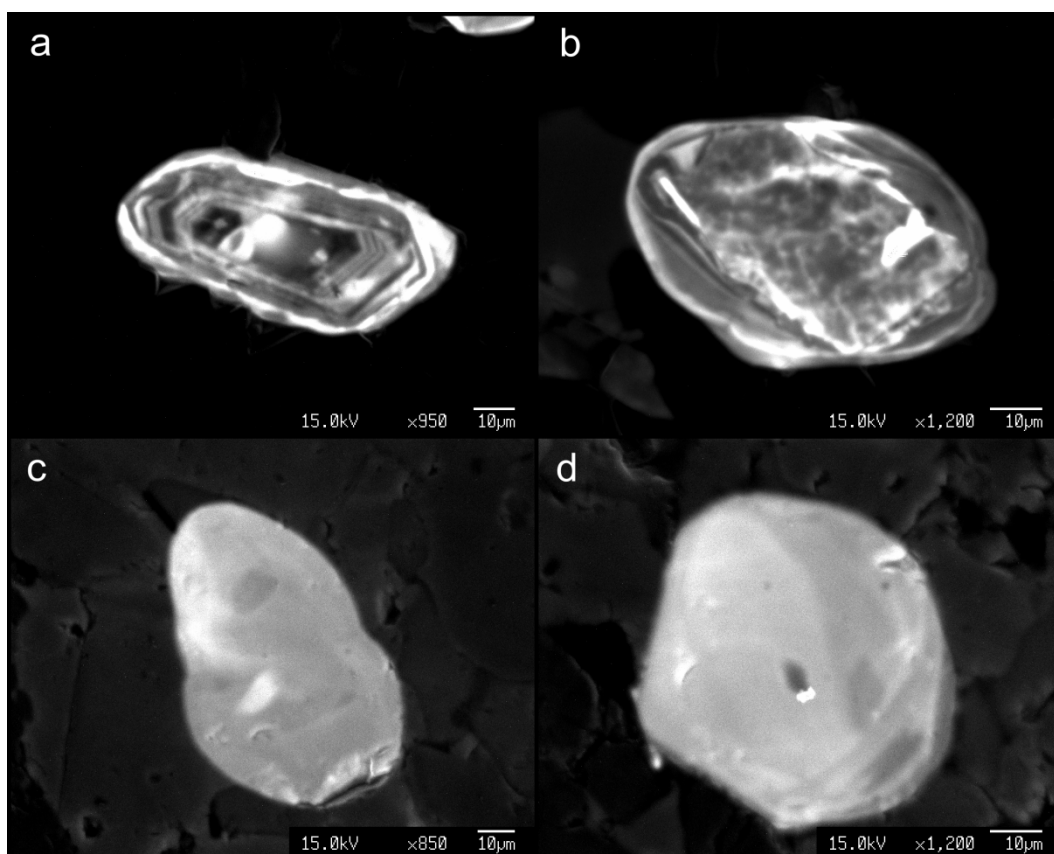


**Figura 4.9.** Immagini in SEM-CL degli zirconi in matrice del campione JU-42.2. Si nota in tutti i cristalli un bordo omogeneo o debolmente zonato, oggetto principale delle analisi.

La struttura interna, indagata attraverso la catodoluminescenza, è piuttosto complessa (Fig. 4.9 e Fig. 4.10).

La maggior parte degli zirconi mostra un nucleo e un bordo. Il nucleo presenta struttura complessa, spesso con zonature ritmiche di crescita o a settori, e in molti casi è parzialmente riassorbito. Il bordo, grigio scuro in catodoluminescenza, è

omogeneo o debolmente zonato, spesso discordante sul dominio interno; ha inoltre spessore irregolare, da circa 2 a 30  $\mu\text{m}$ . Fra il bordo e il nucleo è spesso presente una banda leggermente più chiara in catodoluminescenza (Fig. 4.9).



**Figura 4.10.** Immagini in SEM-CL di zirconi del campione JU-42.2. a) zircone incluso al bordo di un granato di grandi dimensioni; b) zircone incluso nella zona di transizione fra bordo e nucleo di un granato di grandi dimensioni; c, d) zirconi in matrice debolmente zonati (Fig. 4.9).

Questa struttura interna si ritrova in quasi tutti gli zirconi della matrice e in molti zirconi inclusi nel granato; in questi ultimi generalmente il bordo è meno sviluppato. Altri zirconi inclusi in granato invece non mostrano il bordo osservato precedentemente (Fig. 4.10 a, b): alcuni di questi zirconi sono inclusi verso il centro di granati di grosse dimensioni, ma, con i dati a disposizione, non è possibile definire una sicura correlazione fra assenza di bordo e posizione dello zircone al nucleo del granato. Alcuni zirconi in matrice mostrano struttura interna omogenea o debolmente zonata, di un tono simile a quello dei bordi degli altri

zirconi presenti in matrice (Fig. 4.10 c, d). Questo può essere dovuto ad un effetto di taglio (non trattandosi di sezioni equatoriali), intersecando in tal caso solo il bordo.

## 5. Termometria

### 5.1 Ti-in-quarzo

Numerosi studi hanno quantificato sperimentalmente la dipendenza della solubilità del Ti nel quarzo dalla temperatura (Ostapenko et al., 1987; Wark & Watson, 2006; Thomas et al., 2010; Huang & Audétat, 2012). Inoltre Thomas et al. (2010) hanno dimostrato sperimentalmente che questa solubilità è fortemente dipendente dalla pressione, oltreché dalla temperatura, sintetizzando quarzo e rutilo da fluidi acquosi saturi in silice a pressioni comprese fra 5 e 20 kbar e temperature fra 700 e 940°C in un *piston-cylinder apparatus*. La regressione ai minimi quadrati dei dati sperimentali di Thomas et al. (2010) ha permesso di ricavare un'espressione che esprime questa dipendenza:

$$RT \ln X_{TiO_2}^{quarzo} = -60952 + 1,520 \cdot T - 1741 \cdot P + RT \ln a_{TiO_2}$$

nella quale  $R$  è la costante dei gas (8,3145 J/K),  $T$  è la temperatura in Kelvin,  $P$  è la pressione in kbar,  $X_{TiO_2}^{quarzo}$  è la frazione molare di  $TiO_2$  e  $a_{TiO_2}$  è l'attività di  $TiO_2$  nel sistema. Riformulata per poterne permettere l'uso come termometro:

$$T(^{\circ}C) = \frac{60952 + 1741P}{1,520 - R \times \ln X_{TiO_2}^{Qz} + R \times \ln a_{TiO_2}} - 273,15$$

questa calibrazione è utilizzata per il calcolo delle temperature Ti-in-quarzo in questa tesi. Essa è in accordo con la calibrazione proposta da Wark & Watson (2006), mentre differisce in parte da quella di Huang & Audétat (2012). Una ricalibrazione, basata su esperimenti di ricristallizzazione, è stata eseguita recentemente da Thomas et al. (2015), confermando le calibrazioni di Wark & Watson (2006) e Thomas et al. (2010). La ricalibrazione ha inoltre dimostrato che la dimensione dei cristalli non influenza la solubilità del Ti nel quarzo.

I valori della pressione utilizzati nel calcolo sono stati ricavati dalla letteratura: 13 kbar per il quarzo incluso in granato e 5 kbar per il quarzo in matrice (Barich et al. 2014).

L'attività di  $\text{TiO}_2$  nel sistema ( $a_{\text{TiO}_2}$ ) è stata stimata pari a 1. Questo è certamente vero se nell'associazione mineralogica è presente rutilo, come nel caso del quarzo incluso in granato. Quando il rutilo è assente, come nel caso dell'associazione mineralogica della matrice per cui è stata stimata una pressione di equilibratura di circa 5 kbar (Barich et al 2014) alla quale il rutilo non è stabile, l'attività deve essere più bassa. In questo caso le temperature calcolate con  $a_{\text{TiO}_2} = 1$  sarebbero da considerarsi come temperature minime (Wark & Watson, 2006).

Alle temperature ottenute dal termometro Ti-in-quarzo è stato applicato un errore di  $\pm 9-10\%$ , risultato del contributo degli errori relativi alla stima della pressione, all'incertezza relativa alla misurazione dei tenori di Ti, e all'incertezza inerente alla calibrazione (Ewing et al. 2013). Alla pressione è stata attribuita un'incertezza pari a  $\pm 1$  kbar mentre alla misurazione del Ti un'incertezza del 15 %. L'incertezza relativa alla calibrazione è stata calcolata da Ewing et al. (2013) basandosi sui parametri di Thomas et al. (2010), ed è del 7 %.

## 5.2 Zr-in-rutilo

Le temperature Zr-in-rutilo sono state calcolate tramite il termometro calibrato da Tomkins et al. (2007) per il campo del quarzo- $\beta$ . Questa calibrazione è stata ottenuta da esperimenti in laboratorio in cui si è cristallizzato rutilo in un sistema  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , a temperature comprese fra 1000 e 1500 °C e a pressioni di 1 atm e 10, 20 e 30 kbar. I risultati degli esperimenti, con l'aggiunta di quelli di Watson et al. (2006) a 10 kbar, sono stati rielaborati con il metodo dei minimi quadrati, ottenendo la formula (già modificata per facilitarne l'applicazione come termometro):

$$T \text{ (}^\circ\text{C)} = \frac{85,7 + 0,473P}{0,1453 - R \ln \phi} - 273$$

nella quale  $\phi$  è il contenuto di Zr in ppm, P è la pressione espressa in kbar e R è la costante dei gas, 0,0083145 kJ K<sup>-1</sup>.

L'applicazione di questo termometro (più correttamente termobarometro) necessita di una stima indipendente della pressione. Le pressioni utilizzate per il calcolo sono state: 13 kbar per i rutili inclusi in granato (Barich et al. 2014) e 9 kbar per i rutili in matrice. Il rutilo non è stabile alle condizioni P-T calcolate per l'associazione mineralogica che si osserva nella matrice delle granuliti della sequenza di Jubrique (circa 5 kbar; Barich et al. 2014). E' probabile che il rutilo si sia formato lungo il percorso di decompressione, a pressioni superiori a 7-8 kbar (i.e., a pressioni superiori a quelle della curva Rt-out) e inferiori alla curva di trasformazione Ky-Sil (pressioni di 9-10 kbar a temperature di poco inferiori a 850 °C; vedi figura 2.5).

Per essere applicato correttamente il termometro Zr-in-rutilo necessita inoltre che il rutilo si formi in presenza di zircone e quarzo. Nei campioni analizzati per questa tesi, il rutilo si considera formato in presenza sia di quarzo che di zircone, vista la litologia metapelitica delle rocce e l'abbondanza di queste fasi in tutti i campioni, sia nella matrice che nei porfiroclasti. In assenza di zircone le temperature calcolate con questo termometro sono da considerare come temperature minime (Zack et al. 2004a).

La precisione attribuita alle temperature Zr-in-rutilo è quella calcolata, per l'intervallo 700-1050 °C, da Ewing et al. (2013), ed è pari a  $\pm 4,5$  %. Questa tiene conto dell'incertezza analitica ( $\pm 15$  %), dell'incertezza inerente la calibrazione [ $\pm 3$  %, calcolata per la calibrazione di Watson et al. (2006) e assunta come stima ragionevole dell'incertezza della calibrazione di Tomkins et al. (2007)] e dell'incertezza relativa alla stima della pressione ( $\pm 1$  kbar).

### **5.3 Ti-in-zircone**

Per il calcolo delle temperature Ti-in-zircone è stato utilizzato il termometro di Watson et al. (2006). La calibrazione di questo termometro è stata ottenuta cristallizzando zirconi sintetici sia da fuso silicatico che da soluzioni idrotermali, in presenza di rutilo, a temperature comprese fra 1025 e 1450°C e pressioni di 1–2

GPa. I cristalli così prodotti sono stati analizzati tramite EMP. Per rendere i risultati sperimentali più rappresentativi sono stati analizzati anche zirconi naturali provenienti da cinque rocce, le cui condizioni P-T sono ben vincolate. I risultati sperimentali e naturali rivelano una dipendenza log-lineare del contenuto in Ti degli zirconi rispetto al reciproco della temperatura:

$$\log(Ti_{Zrn}) = (6,01 \pm 0,03) - \frac{5080 \pm 30}{T (K)}$$

dove  $Ti_{Zrn}$  è il contenuto in Ti dello zircone espresso in ppm. L'espressione può essere riformulata per poterla utilizzare come termometro:

$$T (^{\circ}C) = \frac{5080 \pm 30}{(6,01 \pm 0,03) - \log(Ti_{Zrn})} - 273$$

Diversamente dai precedenti, questo termometro non necessita di una stima indipendente della pressione. La calibrazione è stata effettuata utilizzando dati relativi ad un intervallo di pressioni piuttosto ampio: gli esperimenti sono stati condotti a ~1 e 2 GPa, mentre i campioni naturali analizzati presentano pressioni variabili (0,7–1 GPa). Il fatto che tutti i dati cadano sulla stessa linea del diagramma  $\log[Ti]-1/T$  (vedasi Fig. 4 in Watson et al., 2006), e possano quindi essere descritti dalla stessa espressione termodinamica, sembrerebbe indicare che l'effetto della pressione sul contenuto in Ti dello zircone sia relativamente modesto.

Per poter utilizzare correttamente questo termometro lo zircone deve essere cristallizzato in presenza di rutilo ( $a_{TiO_2} = 1$ ) e di quarzo ( $a_{SiO_2} = 1$ ). In caso contrario,  $a_{TiO_2}$  e  $a_{SiO_2}$  del sistema devono essere stimate indipendentemente. La coesistenza di zircone e quarzo, nelle rocce qui studiate, è verosimile, data l'abbondanza di quest'ultima fase in tutti i campioni e in diverse posizioni microstrutturali. La cristallizzazione in presenza di rutilo non è scontata, soprattutto per quel che riguarda gli zirconi di matrice (vedi sopra). L' $a_{TiO_2}$  è stata comunque considerata pari a 1, data l'abbondanza di fasi titanifere e la natura



metapelitica della roccia (Ghent & Stout, 1984). Nel caso in cui l' $a_{\text{TiO}_2}$  del sistema sia più bassa, le temperature calcolate con  $a_{\text{TiO}_2} = 1$  sono da considerare come temperature minime (Ferry & Watson, 2007).

L'errore applicato è del 2,2 % (Ewing et al. 2013) e tiene conto dell'errore analitico ( $\pm 15$  %) e dell'incertezza relativa alla calibrazione (Watson et al. 2006).

## 6. Risultati

### 6.1 Titanio nel quarzo

#### 6.1.1 Contenuto in Ti del quarzo

Il contenuto di Ti nel quarzo dei campioni JU-42.2, JU-SN, JU-46, JU-47 e JU-42 è stato misurato tramite EMP. Sono state analizzate tutte e quattro le tipologie di quarzo descritte nel Paragrafo 4.1, per un totale di 118 analisi. Il quarzo incluso al nucleo dei granati (tipologia 2) è stato analizzato nella sola sezione JU-42.2, mentre nella sezione JU-47 è stato analizzato solamente il quarzo in matrice di tipologia 4.

I risultati sono riportati in Tabella 6.1, con le relative temperature ottenute applicando il termometro Ti-in-quarzo.

Tabella 6.1. Contenuto in Ti, misurato tramite EMP, e relativa temperatura Ti-in-quarzo dei cristalli di quarzo analizzati. Sono riportati inoltre: posizione microstrutturale del cristallo (il numero in parentesi si riferisce alle tipologie di quarzo distinte nel Paragrafo 4.1) e i valori di pressione utilizzati nel calcolo delle temperature (da Barich et al., 2014),. La temperatura è stata calcolata con la calibrazione di Thomas et al. (2010). L'errore sulla temperatura include le incertezze relative alla stima della pressione e alla calibrazione del geotermobarometro (Paragrafo 5.1).

Campione	Analisi	Posizione microstrutturale	Ti (ppm)	P (kbar)	T (°C)	± (°C)
JU-42.2	JU42.2-1-2	in granato (1)	115	13	840	80
	JU42.2-1-3	in granato (1)	123	13	850	80
	JU42.2-1-4	in granato (1)	127	13	850	80
	JU42.2-1-5	in granato (1)	126	13	850	80
	JU42.2-1-6	in granato (1)	133	13	860	80
	JU42.2-1-7	in granato (1)	151	13	870	80
	JU42.2-1-8	in granato (1)	263	13	950	90
	JU42.2-1-9	in granato (1)	205	13	920	80
	JU42.2-1-10	in granato (1)	164	13	890	80
	JU42.2-1-11	in granato (1)	254	13	950	90
	JU42.2-2-1	in granato (2)	163	13	890	80
	JU42.2-2-2	in granato (2)	192	13	910	80
	JU42.2-2-3	in granato (2)	144	13	870	80
	JU42.2-2-4	in granato (2)	167	13	890	80
	JU42.2-2-5	in granato (2)	171	13	890	80
	JU42.2-2-6	in granato (2)	211	13	920	80
	JU42.2-2-7	in granato (2)	226	13	930	80

	JU42.2-2-8	in granato (2)	202	13	910	80
	JU42.2-2-9	in granato (2)	212	13	920	80
	JU42.2-2-10	in granato (2)	222	13	930	80
	JU42.2-2-11	in granato (2)	193	13	910	80
	JU42.2-2-12	in granato (2)	169	13	890	80
	JU42.2-2-13	in granato (2)	232	13	930	80
	JU42.2-2-14	in granato (2)	194	13	910	80
	JU42.2-2-15	in granato (2)	175	13	890	80
	JU42.2-4-1	in matrice (4)	132	5	670	60
	JU42.2-3-6	in matrice (4)	142	5	680	60
	JU42.2-3-7	in matrice (4)	158	5	690	60
	JU42.2-4-5	in matrice (4)	232	5	730	70
	JU42.2-4-6	in matrice (4)	138	5	670	60
	JU42.2-3-8	in matrice (4)	169	5	700	60
	JU42.2-3-9	in matrice (4)	232	5	730	70
	JU42.2-4-7	in matrice (4)	153	5	690	60
	JU42.2-4-8	in matrice (4)	227	5	730	70
	JU42.2-4-9	in matrice (4)	145	5	680	60
	JU42.2-3-1	in matrice (3)	119	5	660	60
	JU42.2-3-2	in matrice (3)	130	5	670	60
	JU42.2-3-3	in matrice (3)	122	5	660	60
	JU42.2-3-4	in matrice (3)	146	5	680	60
	JU42.2-3-5	in matrice (3)	135	5	670	60
<b>JU-SN</b>	JUSN-1-1	in granato (1)	117	13	840	80
	JUSN-1-3	in granato (1)	174	13	890	80
	JUSN-1-4	in granato (1)	218	13	930	80
	JUSN-1-5	in granato (1)	257	13	950	90
	JUSN-3-1	in granato (1)	140	13	870	80
	JUSN-3-2	in granato (1)	145	13	870	80
	JUSN-3-3	in granato (1)	132	13	860	80
	JUSN-3-4	in granato (1)	137	13	860	80
	JUSN-3-5	in granato (1)	123	13	850	80
	JUSN-3-6	in granato (1)	121	13	850	80
	JUSN-3-7	in granato (1)	127	13	850	80
	JUSN-3-8	in granato (1)	134	13	860	80
	JUSN-2-11	in matrice (4)	147	5	680	60
	JUSN-2-1	in matrice (3)	99	5	640	60
	JUSN-2-2	in matrice (3)	109	5	650	60
	JUSN-2-3	in matrice (3)	119	5	660	60
	JUSN-2-4	in matrice (3)	128	5	670	60

	JUSN-2-5	in matrice (3)	120	5	660	60
	JUSN-2-6	in matrice (3)	123	5	660	60
	JUSN-2-7	in matrice (3)	166	5	690	60
	JUSN-2-8	in matrice (3)	145	5	680	60
	JUSN-2-9	in matrice (3)	166	5	690	60
	JUSN-2-10	in matrice (3)	118	5	660	60
	JUSN-2-12	in matrice (3)	160	5	690	60
<b>JU-46</b>	JU46-1-4	in granato (1)	146	13	870	80
	JU46-1-5	in granato (1)	142	13	870	80
	JU46-1-6	in granato (1)	148	13	870	80
	JU46-1-7	in granato (1)	125	13	850	80
	JU46-2-1	in granato (1)	120	13	850	80
	JU46-2-2	in granato (1)	203	13	920	80
	JU46-2-3	in granato (1)	122	13	850	80
	JU46-3-7	in matrice (4)	118	5	660	60
	JU46-3-8	in matrice (4)	127	5	670	60
	JU46-3-9	in matrice (4)	126	5	660	60
	JU46-1-1	in matrice (3)	122	5	660	60
	JU46-1-1 bis	in matrice (3)	141	5	680	60
	JU46-1-3	in matrice (3)	126	5	660	60
	JU46-1-8	in matrice (3)	120	5	660	60
	JU46-1-9	in matrice (3)	125	5	660	60
	JU46-3-1	in matrice (3)	125	5	660	60
	JU46-3-2	in matrice (3)	133	5	670	60
	JU46-3-3	in matrice (3)	135	5	670	60
	JU46-3-4	in matrice (3)	126	5	660	60
	JU46-3-5	in matrice (3)	123	5	660	60
	JU46-3-6	in matrice (3)	129	5	670	60
<b>JU-42</b>	JU42-2-1	in granato (1)	169	13	890	80
	JU42-2-2	in granato (1)	219	13	930	80
	JU42-2-4	in granato (1)	153	13	880	80
	JU42-2-5	in granato (1)	140	13	870	80
	JU42-2-6	in granato (1)	145	13	870	80
	JU42-2-7	in granato (1)	170	13	890	80
	JU42-1-7	in matrice (4)	228	5	730	70
	JU42-1-8	in matrice (4)	206	5	720	60
	JU42-1-11	in matrice (4)	166	5	690	60
	JU42-1-12	in matrice (4)	143	5	680	60
	JU42-1-13	in matrice (4)	186	5	710	60
	JU42-1-14	in matrice (4)	155	5	690	60

	JU42-1-15	in matrice (4)	194	5	710	60
	JU42-1-17	in matrice (4)	167	5	700	60
	JU42-1-18	in matrice (4)	190	5	710	60
	JU42-1-1	in matrice (3)	113	5	650	60
	JU42-1-2	in matrice (3)	110	5	650	60
	JU42-1-3	in matrice (3)	120	5	660	60
	JU42-1-4	in matrice (3)	116	5	660	60
	JU42-1-5	in matrice (3)	130	5	670	60
	JU42-1-6	in matrice (3)	97	5	640	60
	JU42-1-16	in matrice (3)	108	5	650	60
	JU42-2-8	in matrice (3)	132	5	670	60
	JU42-2-9	in matrice (3)	108	5	650	60
	JU42-2-10	in matrice (3)	125	5	660	60
	JU42-2-11	in matrice (3)	114	5	650	60
	JU42-2-12	in matrice (3)	128	5	670	60
<b>JU-47</b>	JU47-2-1	in matrice (4)	167	5	700	60
	JU47-2-2	in matrice (4)	137	5	670	60
	JU47-2-3	in matrice (4)	127	5	660	60
	JU47-2-4	in matrice (4)	181	5	700	60
	JU47-2-5	in matrice (4)	137	5	670	60
	JU47-2-6	in matrice (4)	149	5	680	60

La Figura 6.1 visualizza questi risultati, distinti per campione e posizione microstrutturale del cristallo. Nel campione JU-42.2 il quarzo incluso in granato (tipologia 1) presenta un intervallo di concentrazioni di Ti da 110 a 260 ppm circa, con un media di 166 ppm e deviazione standard ( $\sigma$ ) di 52 ppm. La stessa tipologia di quarzo mostra un intervallo simile nel campione JU-SN, con una media di 152 ppm e  $\sigma = 42$  ppm. Nei campioni JU-42 e JU-46 gli intervalli del contenuto di Ti sono più limitati, da 120 a circa 210 ppm, ma le medie simili: 166 ppm per il primo ( $\sigma = 26$  ppm) e 143 ppm per il secondo ( $\sigma = 26$  ppm).

Il quarzo che forma inclusioni monocristalline al nucleo dei granati (tipologia 2), analizzato solamente nel campione JU-42.2, presenta concentrazioni che vanno da 150 a 230 ppm, con una media di 191 ppm e  $\sigma = 25$  ppm (Fig. 6.1).

Il quarzo in matrice, a struttura *ribbon* ed estinzione ondulata (tipologia 3), ha tenori in Ti mediamente inferiori in tutti i campioni (valori medi compresi fra 117 e 132, con un intervallo che va da 97 a 166 ppm, Fig. 6.1).

Il quarzo in matrice a grana fine (tipologia 4) mostra concentrazioni di Ti variabili, ma comunque comprese fra 110 e 230 ppm circa (Fig. 6.1). Nel campione JU-42.2 la media è di 173 ppm ( $\sigma = 39$  ppm); nel campione JU-42 è di 181 ppm ( $\sigma = 25$  ppm); nel campione JU-47 di 149 ppm ( $\sigma = 19$  ppm). I dati, per il quarzo di tipologia 4, relativi ai campioni JU-SN e JU-46 sono troppo pochi per permettere una buona statistica.

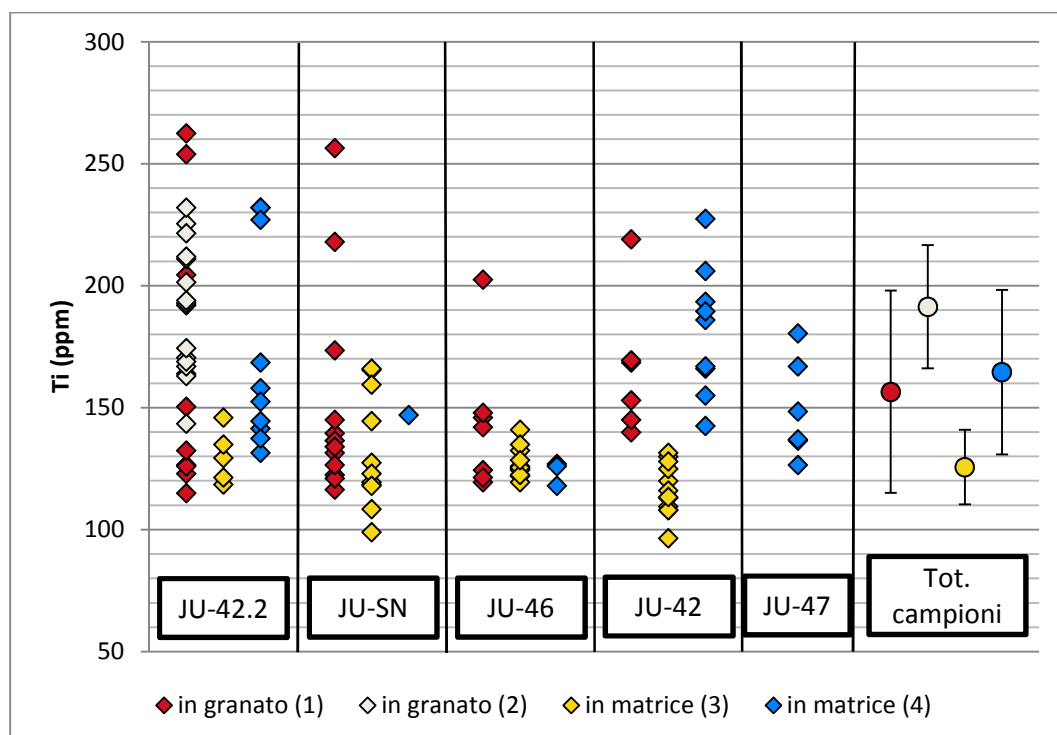


Figura 6.1. Concentrazioni in Ti, misurate tramite EMP, nei quarzi dei cinque campioni distinti per posizione microstrutturale. Il numero in parentesi si riferisce alle tipologie di quarzo descritte nel paragrafo 3.1. Nell'ultima colonna di destra sono riportati i valori medi per le quattro tipologie di quarzo in tutti i campioni analizzati. Le barre d'errore rappresentano la deviazione standard ( $\sigma$ ).

La media del totale delle analisi relative ai quarzi inclusi di tipologia 1 (Fig. 6.1) è di 157 ppm con  $\sigma = 41$  ppm; per i quarzi inclusi di tipologia 2 la media è 191 ppm con  $\sigma = 25$  ppm.

I quarzi in matrice con struttura ribbon ed estinzione ondulata (tipologia 3) hanno una concentrazione media nei cinque campioni di 126 ppm ( $\sigma = 15$  ppm), mentre i quarzi in matrice a grana fine (tipologia 4) una media di 165 ppm ( $\sigma = 34$  ppm).

### 6.1.2 Termometria Ti-in-quarzo

I valori medi ottenuti dalle temperature calcolate con il termometro Ti-in-quarzo (Tabella 6.1) sono riportati in Tabella 6.2 e rappresentati in Figura 6.2, disposti per posizione microstrutturale del quarzo.

**Tabella 6.2. Temperature medie, minime e massime per i diversi campioni e per il totale dei campioni, distinte per posizione microstrutturale dei quarzi analizzati. L'errore sulle temperature medie è pari a due volte la deviazione standard; l'errore sulle temperature minime e massime tiene conto delle incertezze analitiche, di calibrazione e di stima della pressione (Paragrafo 5.1).**

Campione	Tipologia Qz	N° analisi	T media (°C)	2σ (°C)	T min (°C)	T max (°C)
JU-42.2	1	10	883	81	840 ± 80	950 ± 90
	2	15	906	36	870 ± 80	930 ± 80
	3	5	668	15	660 ± 60	680 ± 60
	4	10	697	47	670 ± 60	730 ± 70
JU-SN	1	12	873	65	840 ± 80	950 ± 90
	3	11	668	33	640 ± 60	690 ± 60
	4	1	680	0	680 ± 60	680 ± 60
JU-46	1	7	869	46	850 ± 80	920 ± 80
	3	11	665	13	660 ± 60	680 ± 60
	4	3	663	9	660 ± 60	670 ± 60
JU-42	1	7	888	81	870 ± 80	930 ± 80
	3	12	657	19	640 ± 60	670 ± 60
	4	11	721	75	680 ± 60	730 ± 70
JU-47	4	6	680	31	660 ± 60	700 ± 60
Tot. campioni	1	35	878	65	840 ± 80	950 ± 90
	2	15	906	36	870 ± 80	930 ± 80
	3	39	665	24	640 ± 60	690 ± 60
	4	29	692	44	660 ± 60	730 ± 70

Nel campione JU-42.2 le temperature relative al quarzo in granato di tipologia 1 variano da  $840 \pm 80$  a  $950 \pm 90$  °C, per una media di  $883 \pm 81$  °C (Fig. 6.2). Si tratta di inclusioni spesso di grandi dimensioni, frequentemente associate a rutilo, ilmenite, biotite e plagioclasio e presenti sia al nucleo sia al bordo dei granati. Le inclusioni monocristalline di quarzo al nucleo del granato (tipologia 2), analizzate solamente in questo campione, danno temperature leggermente superiori, da  $870 \pm 80$  a  $930 \pm 80$  °C, con una media di  $906 \pm 36$  °C. Per quanto riguarda la matrice, i quarzi a struttura *ribbon* delle porzioni leucocratiche

(tipologia 3) forniscono una temperatura media di  $688 \pm 15$  °C, con massimo di  $680 \pm 60$  °C e minimo di  $660 \pm 60$  °C. Il quarzo delle porzioni melanocratiche a grana fine e bordi lobati (tipologia 4) presenta temperature comprese fra  $670 \pm 60$  e  $730 \pm 70$  °C, con una media di  $697 \pm 47$  °C (Fig. 6.2).

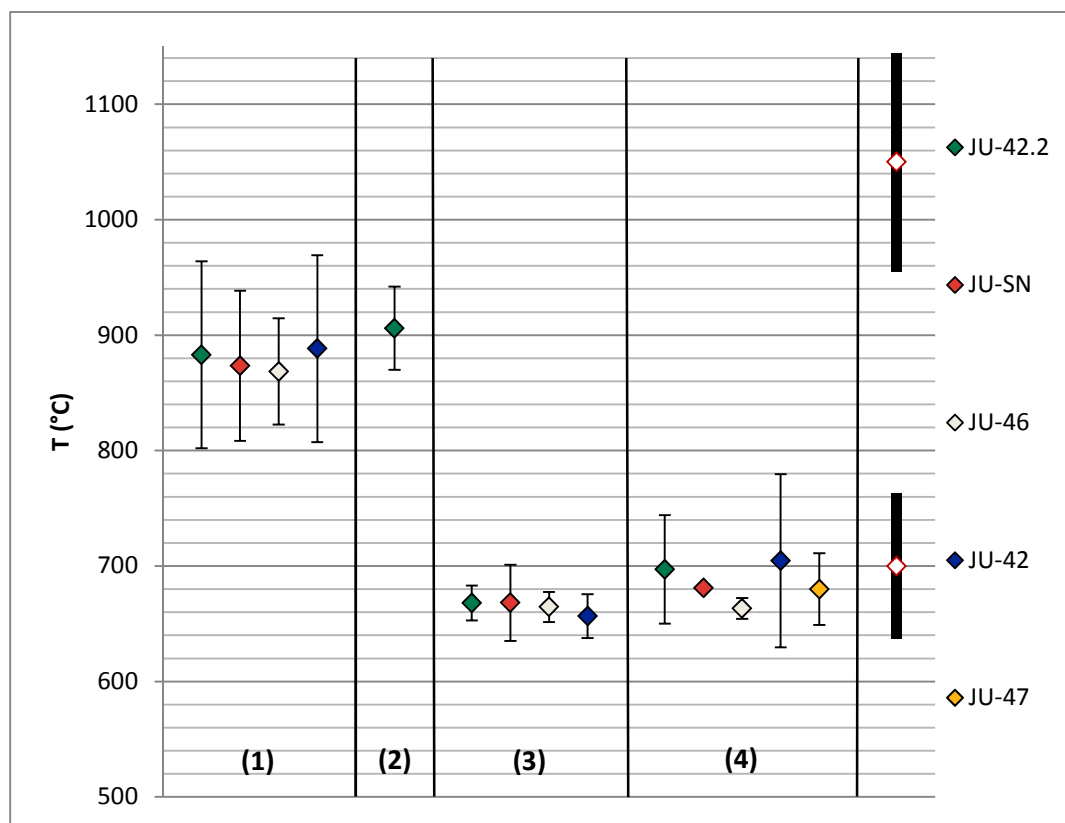


Figura 6.2. Medie delle temperature Ti-in-quarzo ricavate per i cristalli delle diverse posizioni microstrutturali nei singoli campioni. Il numero in parentesi si riferisce alle tipologie di quarzo distinte nel Paragrafo 4.1. Le barre di errore si riferiscono a  $2\sigma$ . Le barre nere sulla destra rappresentano agli errori totali a 700 e 1050 °C.

Nel campione JU-SN il quarzo incluso in granato (tipologia 1) presenta temperature comprese fra  $950 \pm 90$  e  $840 \pm 80$  °C; la media è di  $873 \pm 65$  °C. Per lo stesso campione, un intervallo di temperature fra  $640 \pm 60$  e  $690 \pm 60$  °C (media di  $668 \pm 33$  °C) è stato ricavato per i quarzi delle porzioni leucocratiche, mentre per i quarzi a grana più fine la sola analisi disponibile fornisce una temperatura di  $680 \pm 60$  °C (Fig. 6.2).



Nel campione JU-46 la media delle temperature calcolate per il quarzo in granato è di  $869 \pm 46$  °C, con un intervallo compreso fra  $850 \pm 80$  e  $920 \pm 80$  °C. Le temperature calcolate per il quarzo in matrice di tipologia (3) coprono un intervallo compreso fra  $660 \pm 60$  e  $680 \pm 60$  °C (con una media di  $665 \pm 13$  °C), mentre quelle per il quarzo di tipologia 4 un intervallo compreso fra  $660 \pm 60$  e  $670 \pm 60$  °C, con una media di  $663 \pm 9$  °C (Fig. 6.2).

Il campione JU-42 mostra temperature leggermente superiori agli altri campioni sia per quanto riguarda i quarzi inclusi in granato (tipologia 1), sia per quanto riguarda i quarzi a grana fine della matrice (tipologia 4): le medie delle temperature sono di  $888 \pm 81$  °C (temperatura massima  $930 \pm 90$  °C, temperatura minima  $870 \pm 80$  °C) per i primi e di  $721 \pm 75$  °C (con temperature comprese fra  $680 \pm 60$  e  $730 \pm 70$  °C) per i secondi. I quarzi delle porzioni leucocratiche, tipologia 3, mostrano temperature comprese fra  $640 \pm 60$  e  $670 \pm 60$  °C, con una media di  $657 \pm 19$  °C (Fig. 6.2).

Le temperature calcolate per i quarzi del melanosoma del campione JU-47 variano fra  $660 \pm 60$  e  $700 \pm 60$  °C, con una media di  $680 \pm 31$  °C.

Non si notano differenze sostanziali fra i diversi campioni. In generale in tutti i campioni le temperature più alte sono mostrate dai quarzi inclusi in granato, che occupano una fascia compresa all'incirca fra 850 e 900 °C (Fig. 6.2). Le temperature calcolate per i quarzi in matrice sono decisamente più basse e si collocano in una fascia compresa fra 650 e 750 °C. Le temperature misurate per i quarzi delle bande leucocratiche, di dimensioni maggiori rispetto al resto della matrice, presentano una dispersione minore rispetto a quelle misurate per i quarzi del melanosoma.

Considerando la totalità dei campioni analizzati (Tabella 6.2 e Figura 6.3): il quarzo incluso in granato (tipologia 1) mostra temperature comprese fra  $840 \pm 80$  e  $950 \pm 90$  °C, con una media di  $878 \pm 65$  °C; il quarzo incluso esclusivamente al nucleo del granato (tipologia 2) temperature comprese fra  $870 \pm 80$  e  $930 \pm 80$  °C, per una media di  $906 \pm 36$  °C; il quarzo in matrice di tipologia 3 temperature comprese fra  $640 \pm 60$  e  $690 \pm 60$  °C (media  $664 \pm 24$  °C); il quarzo in matrice di

tipologia 4, temperature comprese fra  $660 \pm 60$  e  $730 \pm 70$  °C (media  $692 \pm 44$  °C).

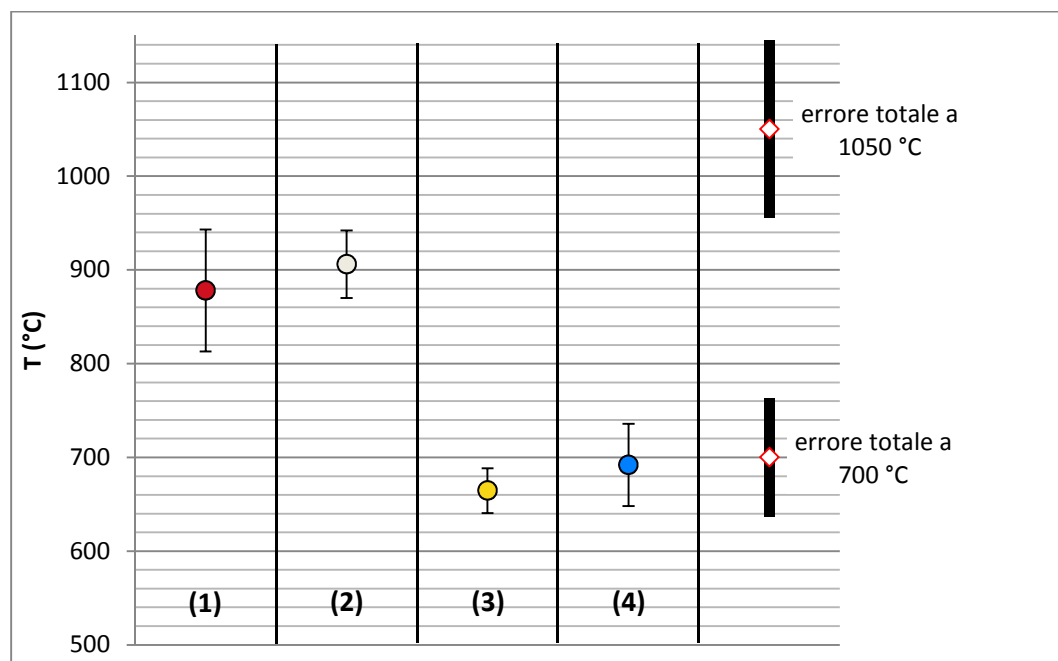


Figura 6.3. Temperature Ti-in-quarzo medie, relative alle quattro tipologie di quarzo, calcolate sulla totalità dei campioni. La barra d'errore si riferisce a  $2\sigma$ , mentre le barre nere a destra rappresentano l'errore totale a 700 e 1050 °C.

## 6.2 Zirconio nel rutilo

### 6.2.1 Contenuto in Zr del rutilo

È stato analizzato il contenuto in Zr del rutilo di 3 campioni: JU-42.2, JU-42C, JU-47. In ogni campione sono state effettuate da 10 a 20 analisi, per un totale di 43 punti, su 34 cristalli. Tre analisi sono state scartate poiché presentavano un segnale di scarsa qualità. La maggior parte delle analisi (35) è stata effettuata su rutili inclusi in granato; le analisi effettuate su rutili della matrice sono cinque, tutti provenienti dal campione JU-42.2.

I risultati delle analisi sono riportati in Tabella 6.3 e rappresentati in Figura 6.4, divisi per campione e distinti per posizione microstrutturale del cristallo analizzato.

Tabella 6.3. Contenuto in Zr e relativa temperatura del termometro Zr-in-Rt dei rutili analizzati. Sono inoltre riportati: la posizione microstruttura del rutilo; il granato di provenienza nel caso dei rutili inclusi; la presenza o meno di ilmenitizzazione; i valori di pressione utilizzati nel calcolo della temperatura (Paragrafo 5.1). Le temperature Zr-in-Rt sono state calcolate con la calibrazione di Tomkins et al. (2007). L'errore sulla temperatura include le incertezze relative alla stima della pressione e alla calibrazione del termobarometro (Paragrafo 5.2).

Campione	Rutilo	Posizione micro-strutturale	Granato	Ilm	Zr (ppm)	P (kbar)	T (°C)	± (°C)
<b>JU-42.2</b>	JU42.2_1g-1	in granato	G 42.2 I	sì	1615	13	820	40
	JU42.2_1g-2	in granato	G 42.2 I	no	2274	13	860	40
	JU42.2_4g-10 I	in granato	G 42.2 II	sì	2789	13	880	40
	JU42.2_4g-2	in granato	G 42.2 II	no	2142	13	850	40
	JU42.2_4g-3	in granato	G 42.2 II	no	2436	13	870	40
	JU42.2_4g-4	in granato	G 42.2 II	no	1700	13	830	40
	JU42.2_4g-4	in granato	G 42.2 II	no	1718	13	830	40
	JU42.2_4g-6	in granato	G 42.2 II	sì	2466	13	870	40
	JU42.2_4g-6	in granato	G 42.2 II	sì	2054	13	850	40
	JU42.2_4g-7 I	in granato	G 42.2 II	no	1566	13	820	40
	JU42.2_4g-9 I	in granato	G 42.2 II	sì	2400	13	870	40
	JU42.2_4g-9 II	in granato	G 42.2 II	sì	1851	13	840	40
	JU42.2_4g-10 II	in granato	G 42.2 II	no	2447	13	870	40
	JU42.2_7g-2	in granato	G 42.2 III	sì	2454	13	870	40
	JU42.2_6g-1	in granato	G 42.2 V	no	2015	13	850	40
<b>JU-42C</b>	JU42.2_12m-1 I	in matrice	-	no	1590	9	780	30
	JU42.2_11m-2	in matrice	-	no	2030	9	800	40
	JU42.2_2g-1	in matrice	-	no	1950	9	800	40
	JU42.2_12m-1 II	in matrice	-	no	1960	9	800	40
	JU42.2_9m-4 I	in matrice	-	no	1510	9	770	30
	JU42C_5g-1	in granato	G 42C IV	sì	2533	13	870	40
	JU42C_5g-1	in granato	G 42C IV	sì	2474	13	870	40
<b>JU-47</b>	JU42C_5g-2 I	in granato	G 42C IV	no	1955	13	840	40
	JU42C_5g-2 I	in granato	G 42C IV	no	2054	13	850	40
	JU42C_5g-2 II	in granato	G 42C IV	no	1937	13	840	40
	JU42C_5g-3	in granato	G 42C IV	sì	1991	13	850	40
	JU42C_6g-1 II	in granato	G 42C VI	no	1210	13	790	30
	JU42C_6g-1 I	in granato	G 42C VI	no	2427	13	870	40
	JU42C_6g-2 I	in granato	G 42C VII	no	2330	13	860	40
	JU42C_8g-1 I	in granato	G 42C VIII	no	2048	13	850	40
	JU47_1g-1	in granato	G 47 I	sì	1283	13	800	40

JU47_1g-1	in granato	G 47 I	sì	1091	13	780	30
JU47_1g-2 I	in granato	G 47 I	sì	1364	13	800	40
JU47_1g-2 II	in granato	G 47 I	sì	1935	13	840	40
JU47_1g-2 II	in granato	G 47 I	sì	1780	13	830	40
JU47_1g-5 II	in granato	G 47 II	no	2419	13	870	40
JU47_1g-5 I	in granato	G 47 I	no	2712	13	880	40
JU47_10g-1	in granato	G 47 III	no	2500	13	870	40
JU47_8g-1	in granato	G 47 IV	no	1821	13	840	40
JU47_9m-1	in granato	G 47 V	no	2051	13	850	40

Nel campione JU-42.2, i tenori in Zr dei rutili inclusi in granato variano da 1560 a 2790 ppm circa, con media di 2128 ppm e deviazione standard ( $\sigma$ ) di 363 ppm. I rutili in matrice, nello stesso campione, presentano concentrazioni in Zr comprese fra 1510 e 2030 ppm, con una media di  $1808 \pm 214$  ppm.

I rutili in granato del campione JU-42C mostrano tenori in Zr variabili fra 1210 e 2530 ppm, per una media di 2096 ppm e  $\sigma$  di 367 ppm.

Nei rutili del campione JU-47 le concentrazioni di Zr sono comprese fra un minimo di 1090 ppm e un massimo di 2710 ppm; la media è di 1896 ppm, con  $\sigma$  di 515 ppm.

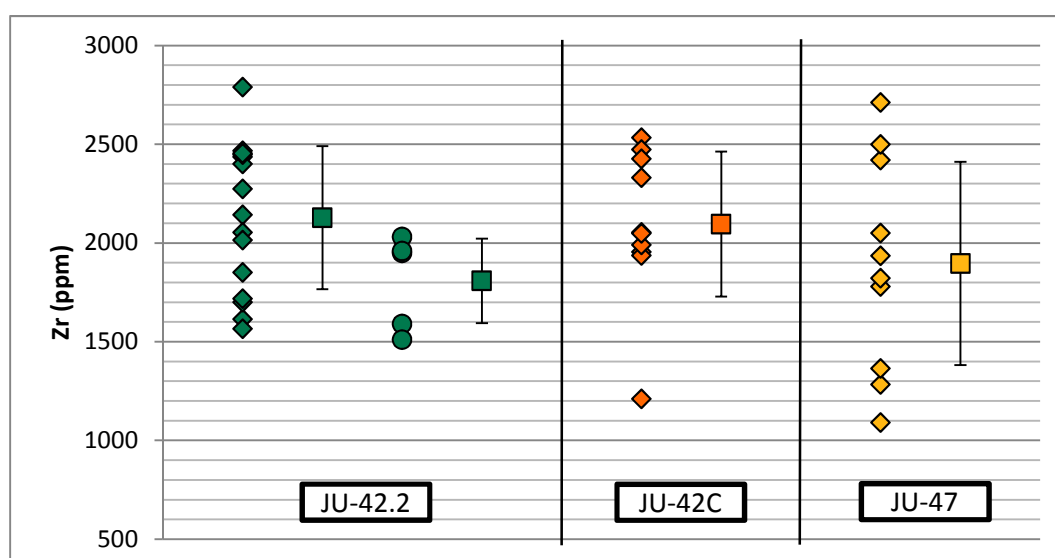


Figura 6.4. Concentrazioni in Zr dei rutili, misurati tramite LA-ICP-MS, disposti per campione. Le losanghe si riferiscono a rutili inclusi in granato, i cerchi a rutili provenienti dalla matrice. Per ogni serie è riportata, sulla destra, la media (quadrato): la barra d'errore rappresenta la deviazione standard.

In due zone del grafico di Figura 6.4 si può notare una maggiore concentrazione di punti: fra ~2300 e 2500 ppm (10 analisi) e intorno a ~1800–2000 ppm (12 analisi), con punti provenienti da tutti i campioni. La differenza in contenuto comunque non è marcata, vista l'alta variabilità dei dati (la deviazione standard sul totale dei dati infatti è di 413 ppm).

Non si notano differenze sostanziali fra i tre campioni: in generale i rutili inclusi in granato hanno contenuto di Zr variabile da circa 1090 a circa 2800 ppm, con media di 2053 ppm ( $\sigma = 425$  ppm). Anche se mediamente più bassi, i tenori dei cinque rutili in matrice occupano un intervallo che si sovrappone completamente a quelli dei rutili in granato (Fig. 6.4).

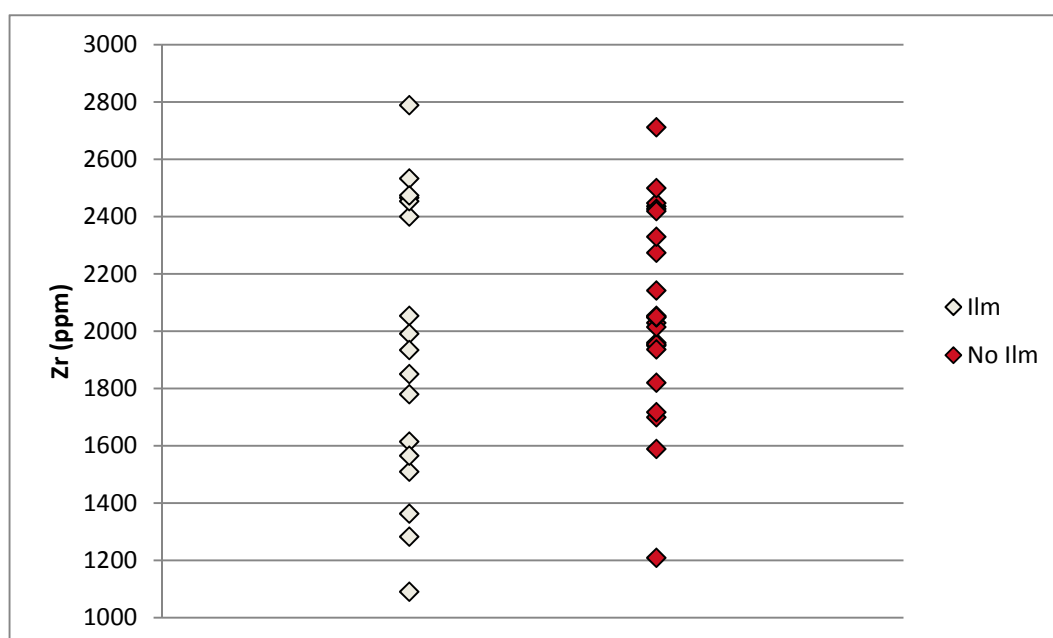


Figura 6.5. Concentrazioni in Zr dei rutili, distinti a seconda che presentino ilmenitizzazione (Ilm, in bianco), o meno (No Ilm, in rosso).

L'ilmenitizzazione del rutile potrebbe aver prodotto un resetting delle temperature ottenute applicando il termometro Zr-in-rutile (Ewing et al., 2013). Sono state perciò indagate eventuali differenze fra i rutili analizzati: i quindici rutili che presentano ilmenitizzazione non mostrano sostanziali differenze del contenuto in Zr rispetto a quelli che non mostrano evidenze di ilmenitizzazione (Fig. 6.5).

Non si notano inoltre differenze sistematiche in base al granato di provenienza del rutilo.

### 6.2.2 Termometria Zr-in-rutilo

Le temperature Zr-in-rutilo calcolate, relative ad ogni analisi, sono riportate in Tabella 6.3. Le medie delle temperature suddivise per campione sono riportate in Tabella 6.4 e rappresentate in Figura 6.6.

Tabella 6.4. Temperature medie, minime e massime per i diversi campioni e per il totale dei campioni, distinte per posizione microstrutturale dei rutili analizzati. L'errore sulle temperature medie è pari a due volte la deviazione standard; l'errore sulle temperature minime e massime tiene conto delle incertezze analitiche, di calibrazione e di stima della pressione (Paragrafo 5.2).

Campione	Posizione microstrutturale	N° analisi	T media (°C)	2σ (°C)	T min (°C)	T max (°C)
JU-42.2	in granato	15	852	39	820 ± 40	880 ± 40
	in matrice	5	810	25	790 ± 30	820 ± 40
JU-42C	in granato	10	849	45	790 ± 30	870 ± 40
JU-47	in granato	10	836	64	780 ± 30	880 ± 40
Tot. campioni	in granato	35	847	50	780 ± 30	880 ± 40

Nel campione JU-42.2 le temperature Zr-in-rutilo calcolate per i rutili inclusi in granato sono comprese fra  $820 \pm 40$  e  $880 \pm 40$  °C, con una media di  $852 \pm 39$  °C ( $2\sigma$ ). Le temperature calcolate per i rutili in matrice dello stesso campione sono di non molto inferiori, comprese fra un minimo di  $790 \pm 30$  °C e un massimo di  $820 \pm 40$  °C, con una media di  $810 \pm 25$  °C. Nel campione JU-42C le temperature, calcolate per i soli rutili inclusi in granato, variano fra un minimo di  $790 \pm 30$  °C e un massimo di  $870 \pm 40$  °C, per una media di  $849 \pm 45$  °C. I rutili in granato del campione JU-47 presentano temperature comprese fra  $780 \pm 30$  e  $880 \pm 40$  °C e una media di  $836 \pm 64$  °C.

La temperatura media calcolata sul totale dei rutili inclusi in granato (35 analisi) è di  $847 \pm 50$  °C; nel complesso l'intervallo coperto va da  $780 \pm 30$  a  $880 \pm 40$  °C (Fig. 6.6).

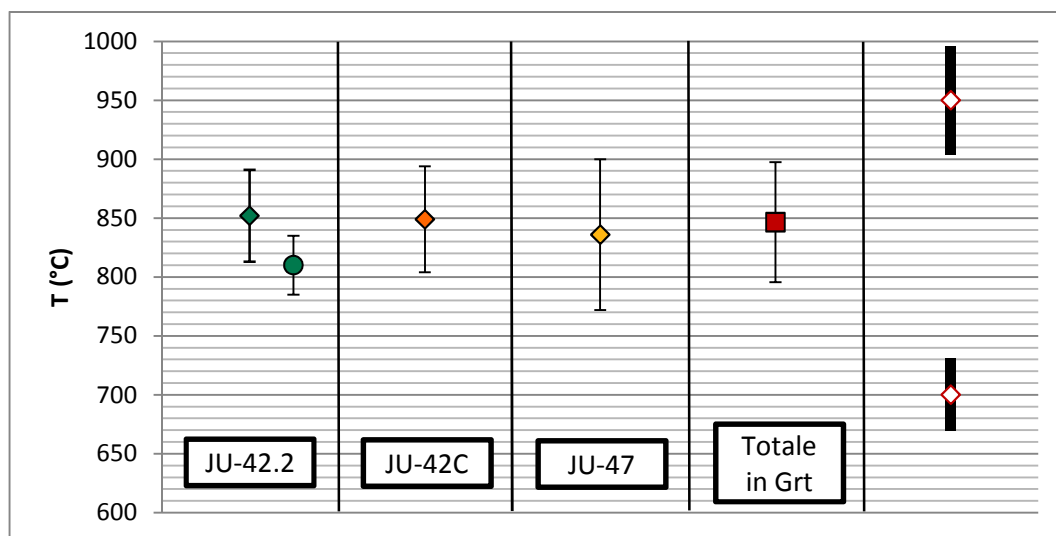


Figura 6.6. Temperature medie Zr-in-rutilo dei singoli campioni e del totale dei campioni (quadrato). Le losanghe si riferiscono a rutili inclusi in granato, i cerchi a rutili di matrice. Le barre d'errore si riferiscono a  $2\sigma$ , mentre le barre nere sulla destra si riferiscono agli errori totali a 700 e 1050 °C.

## 6.3 Titanio nello zirconio

### 6.3.1 Contenuto in Ti dello zirconio

Gli zirconi analizzati provengono, come i rutili, dai campioni JU-42.2, JU-42C e JU-47. Sono stati analizzati in totale 23 zirconi: 13 in matrice, 10 inclusi in granato. Seguendo lo stesso criterio adottato per i rutili, 4 analisi sono state scartate.

Vista la complessa struttura interna (messa in luce per mezzo della catodoluminescenza, Paragrafo 4.1.3.) particolare attenzione è stata posta nel posizionamento dello spot della LA-ICP-MS: i bordi, in discontinuità sul dominio interno e di spessore irregolare, sembrerebbero tipicamente metamorfici o anatettici (Cesare et al., 2003) e sono stati il principale obiettivo delle analisi. A causa dello spessore irregolare però, solo per 12 zirconi si sono ottenute analisi rappresentative, con buona approssimazione, del contenuto in Ti del bordo dello zirconio. Nei rimanenti zirconi lo spessore del bordo era troppo esiguo ( $< 10 \mu\text{m}$ ) per permettere le analisi con lo spot più piccolo utilizzato ( $12 \mu\text{m}$ ). Le restanti analisi (17) sono state effettuate al nucleo. In Tabella 6.5 sono riportati i risultati delle misurazioni.

Tabella 6.5. Contenuto in Ti e relativa temperatura del termometro Ti-in-Zrn degli zirconi analizzati; sono inoltre riportati: la posizione microstrutturale dello zircone; il dominio di crescita dello zircone dal quale proviene l'analisi (rim per bordo e core per nucleo). Le temperature Ti-in-Zrn sono state calcolate con la calibrazione di Watson et al. (2006). L'errore sulla temperatura include le incertezze relative alla stima della pressione e alla calibrazione del termometro (Paragrafo 5.3).

Campione	Zircone	Posizione microstrutturale	Dominio	Ti (ppm)	T (°C)	± (°C)
<b>JU-42.2</b>	JU42.2_1g-6	matrice	rim	8	720	20
	JU42.2_1g-9	matrice	rim	14	770	20
	JU42.2_1g-10	matrice	rim	24	820	20
	JU42.2_1g-10	matrice	core	12	760	20
	JU42.2_1g-11	matrice	core	11	750	20
	JU42.2_1g-11	matrice	core	11	750	20
	JU42.2_3g-4	granato	rim	14	770	20
	JU42.2_4g-5 I	granato	core	11	750	20
	JU42.2_4g-5 II	granato	core	11	750	20
	JU42.2_4g-5 III	granato	core	12	760	20
	JU42.2_4g-5 VII	granato	core	20	800	20
	JU42.2_4g-7 IV	granato	core	12	750	20
	JU42.2_8m-1	matrice	rim	7	710	20
	<b>JU-42C</b>	JU42C_4g-1	granato	rim	9	730
JU42C_6g-2		granato	core	8	720	20
JU42C_7m-1		matrice	rim	11	750	20
JU42C_7m-2		matrice	rim	14	770	20
JU42C_9m-3		matrice	rim	11	750	20
JU42C_9m-3		matrice	core	8	720	20
<b>JU-47</b>	JU47_1g-5	matrice	rim	14	770	20
	JU47_1g-5	corona	core	17	790	20
	JU47_2g-1	granato	rim	10	740	20
	JU47_2g-1	granato	core	8	730	20
	JU47_2g-2	granato	core	9	730	20
	JU47_4m-1 I	matrice	rim	25	830	20
	JU47_4m-1 I	matrice	core	13	760	20
	JU47_4m-1 II	matrice	core	18	800	20
	JU47_7m-1 I	matrice	core	10	740	20
JU47_7m-1 II	matrice	core	13	760	20	

In Figura 6.7 sono rappresentate le concentrazioni in Ti relative ai bordi degli zirconi, suddivise per campione. Sono riportati i contenuti in Ti sia degli zirconi



della matrice, sia degli zirconi inclusi in granato. Poiché solamente 3 analisi provengono da zirconi inclusi in granato, è difficile rilevare una correlazione fra contenuto in titanio e posizione microstrutturale del cristallo.

I bordi degli zirconi del campione JU-42.2 hanno concentrazioni comprese fra 7 e 24 ppm, con una media di 12 ppm e  $\sigma = 7$  ppm. Il campione JU-42C presenta concentrazioni comprese fra 9 e 14 ppm, con media di 11 ppm ( $\sigma = 2$  ppm), mentre il campione JU-47 concentrazioni da 10 a 25 ppm, con media di 17 ppm ( $\sigma = 6$  ppm).

La quantità di dati non è tale da permettere una buona statistica. Si può notare comunque che la maggior parte degli zirconi analizzati si concentra in una fascia compresa fra 7 e 15 ppm; solo due misure mostrano tenori decisamente più elevati ( $\geq 24$  ppm) (Fig. 6.7). La media dell'insieme dei tre campioni è di  $13 \pm 6$  ppm.

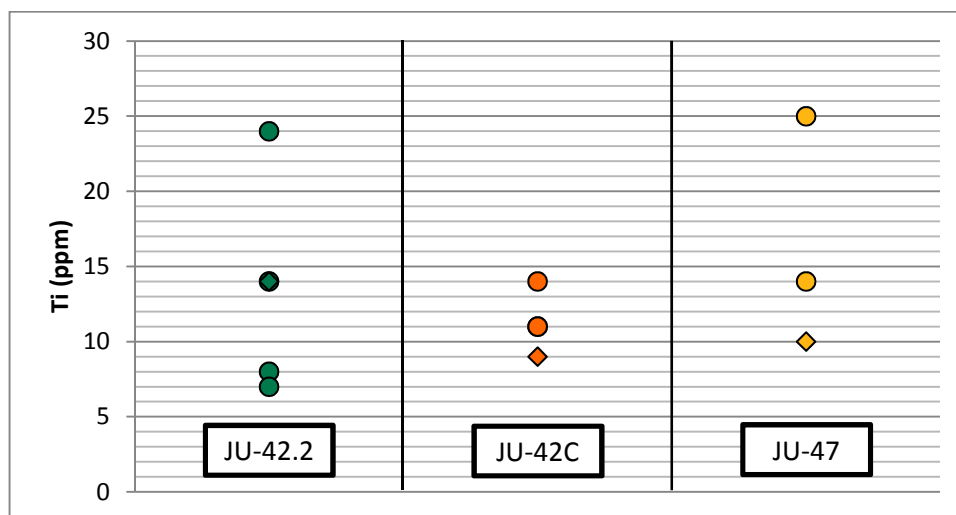


Figura 6.7. Concentrazioni di Ti dei bordi degli zirconi, misurate tramite LA-ICP-MS, suddivise per campione. Le losanghe si riferiscono a zirconi inclusi in granato, i cerchi a zirconi provenienti dalla matrice.

Parallelamente alle misure sui bordi sono state effettuate anche misurazioni dei nuclei. I dati sono riportati in Figura 6.8. Anche in questo caso non si notano differenze sostanziali fra i campioni, né è possibile stabilire una sicura relazione fra contenuto in Ti e posizione microstrutturale dello zirconio. I nuclei del campione JU-42.2 presentano contenuti in Ti variabili fra 11 e 20 ppm, con una media di 12 ppm e deviazione standard di 3 ppm. Nel campione JU-47 i tenori

sono compresi fra 8 e 18 ppm, con una media di 12 ppm e deviazione standard di 3 ppm. Solo due analisi sono disponibili per il campione JU-42C, entrambe del valore di 8 ppm.

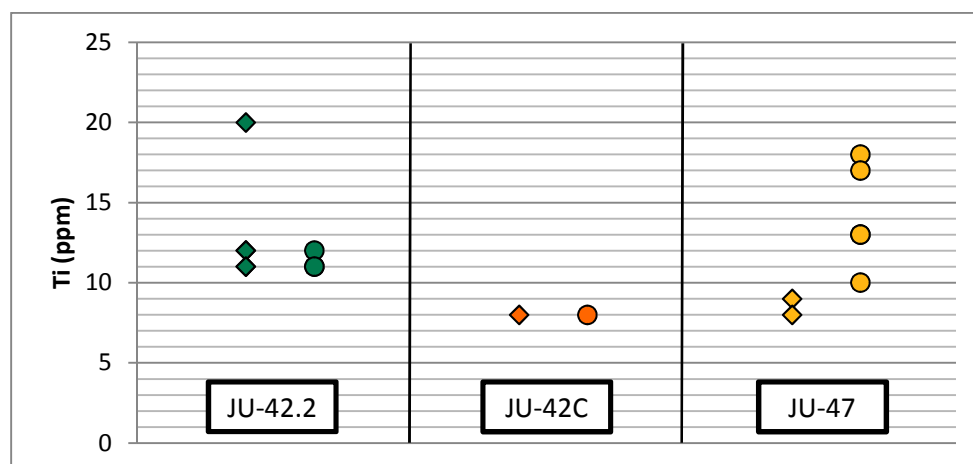


Figura 6.8. Concentrazioni di Ti dei nuclei degli zirconi, misurate tramite LA-ICP-MS, suddivise per campione. Le losanghe si riferiscono a zirconi inclusi in granato, i cerchi a zirconi provenienti dalla matrice.

### 6.3.2 Termometria Ti-in-zircone

Le temperature Ti-in-zircone calcolate per ogni analisi sono riportate in Tabella 6.5, mentre le medie delle temperature calcolate per i bordi degli zirconi, relative a ogni campione, sono riportate in Tabella 6.6 e rappresentate in Figura 6.9.

Le temperature Ti-in-zircone calcolate per i bordi degli zirconi in matrice del campione JU-42.2 variano fra  $710 \pm 20$  e  $820 \pm 20$  °C, con una media di  $755 \pm 88$  °C. Il bordo di un solo zircone incluso in granato è stato analizzato in questo campione, dando una temperatura di  $770 \pm 20$  °C. Nel campione JU-42C sono state calcolate temperature comprese fra  $750 \pm 20$  e  $770 \pm 20$  °C, con una media di  $757 \pm 19$  °C, per i bordi degli zirconi di matrice. L'unica analisi su zircone incluso in granato ha dato una temperatura di  $730 \pm 20$  °C. Le due analisi effettuate sui bordi dei granati in matrice del campione JU-47 hanno dato temperature di  $770 \pm 20$  e  $830 \pm 20$  °C, per una media di  $800 \pm 60$  °C. L'analisi effettuata su uno zircone incluso in granato dello stesso campione ha dato una temperatura di  $740 \pm 20$  °C.

Tabella 6.6. Medie delle temperature Ti-in-zircone relative ai bordi degli zirconi dei tre campioni. L'errore sulle temperature medie è pari a due volte la deviazione standard; l'errore sulle temperature minime e massime tiene conto delle incertezze analitiche, di calibrazione e di stima della pressione (Paragrafo 5.3).

Campione	Posizione microstrutturale	N° analisi	T media (°C)	2σ (°C)	T min (°C)	T max (°C)
JU-42.2	granato	1				770 ± 20
	matrice	4	755	88	710 ± 20	820 ± 20
JU-42C	granato	1				730 ± 20
	matrice	3	757	19	750 ± 20	770 ± 20
JU-47	granato	1				740 ± 20
	matrice	2	800	60	770 ± 20	830 ± 20
Tot. campioni	granato	3	747	34	730 ± 20	770 ± 20
	matrice	9	766	38	710 ± 20	830 ± 20

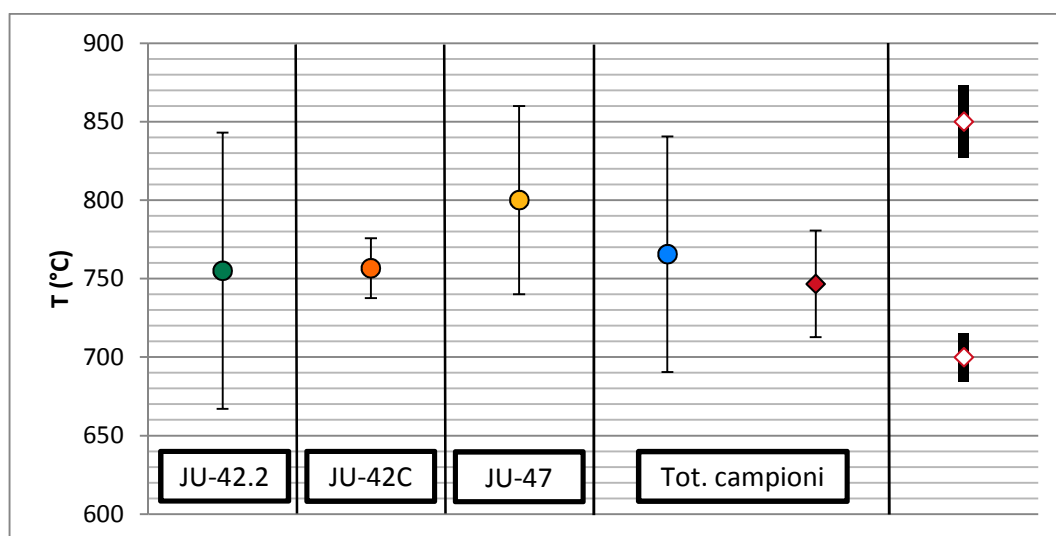


Figura 6.9. Temperature Ti-in-zircone medie, relative ai bordi degli zirconi, per i tre campioni e per la totalità dei campioni. I cerchi si riferiscono a zirconi in matrice, le losanghe a zirconi inclusi in granato. Le barre nere nella parte destra del grafico rappresentano l'errore totale a 700 e a 1050 °C.

La temperatura media ricavata per gli zirconi in matrice di tutti i campioni analizzati (9 analisi) è  $766 \pm 38$  °C; per gli zirconi in granato (3 analisi) è  $747 \pm 34$  °C.

In Tabella 6.7 sono riportate le medie delle temperature Ti-in-zircone relative ai nuclei: per gli zirconi inclusi in granato le temperature variano da  $720 \pm 20$  a  $810 \pm 20$  °C, con una media di  $750 \pm 55$  (°C,  $2\sigma$ ); per gli zirconi in matrice la

temperatura minima calcolata è di  $720 \pm 20$  °C, quella massima di  $800 \pm 20$  °C, la media è  $759 \pm 46$  °C.

**Tabella 6.7. Medie delle temperature Ti-in-zircone relative ai nuclei degli zirconi dei tre campioni. L'errore sulle temperature medie è pari a due volte la deviazione standard; l'errore sulle temperature minime e massime tiene conto delle incertezze analitiche, di calibrazione e di stima della pressione (Paragrafo 5.3).**

Campione	Posizione microstrutturale	N° analisi	T media (°C)	2σ (°C)	T min (°C)	T max (°C)
JU-42.2	granato	5	766	45	$750 \pm 20$	$810 \pm 20$
	matrice	3	753	9	$750 \pm 20$	$760 \pm 20$
JU-42C	granato	1	720			
	matrice	1	720			
JU-47	granato	2	725	10	$720 \pm 20$	$730 \pm 20$
	matrice	5	770	44	$740 \pm 20$	$800 \pm 20$
Tot. campioni	granato	8	750	55	$720 \pm 20$	$810 \pm 20$
	matrice	9	759	46	$720 \pm 20$	$800 \pm 20$

## 6.4 Analisi chimica delle fasi mineralogiche

La composizione chimica in elementi maggiori delle fasi mineralogiche del campione JU-42.2 è stata ottenuta mediante microsonda elettronica.

### 6.4.1 Granato

I granati sono mediamente ricchi nelle componenti almandino e piropo ( $\approx \text{Alm}_{65}$ ,  $\approx \text{Prp}_{29}$ ) e poveri nelle componenti grossularia e spessartina ( $\approx \text{Grs}_5$ ,  $\approx \text{Sps}_1$ ) (Tabella 6.8). Il valore medio di Mg# ( $\text{Mg\#} = [\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{FeO})]$ ) è  $\approx 0,31$ .

Un profilo composizionale realizzato diametralmente su di un granato di grandi dimensioni (diametro  $\approx 8$  mm) ha rivelato la presenza di un plateau centrale ricco in almandino e piropo ( $\approx \text{Alm}_{65}$ ,  $\approx \text{Prp}_{30}$ ) e di un bordo di circa 200-300  $\mu\text{m}$  relativamente arricchito in almandino e spessartina ( $\approx \text{Alm}_{78,6}$ ,  $\approx \text{Sps}_{2,2}$ ) e impoverito in piropo ( $\approx \text{Prp}_{13}$ ). Il lato destro del profilo non mostra queste variazioni poiché probabilmente il granato in questo punto è troncato dal bordo della sezione sottile. Il lato sinistro è a contatto con la corona a cordierite, biotite,

spinello e plagioclasio. La componente grossularia è meno regolare lungo il profilo, con oscillazioni comprese fra 3,5 e 6,5 % circa (Figura 6.11).

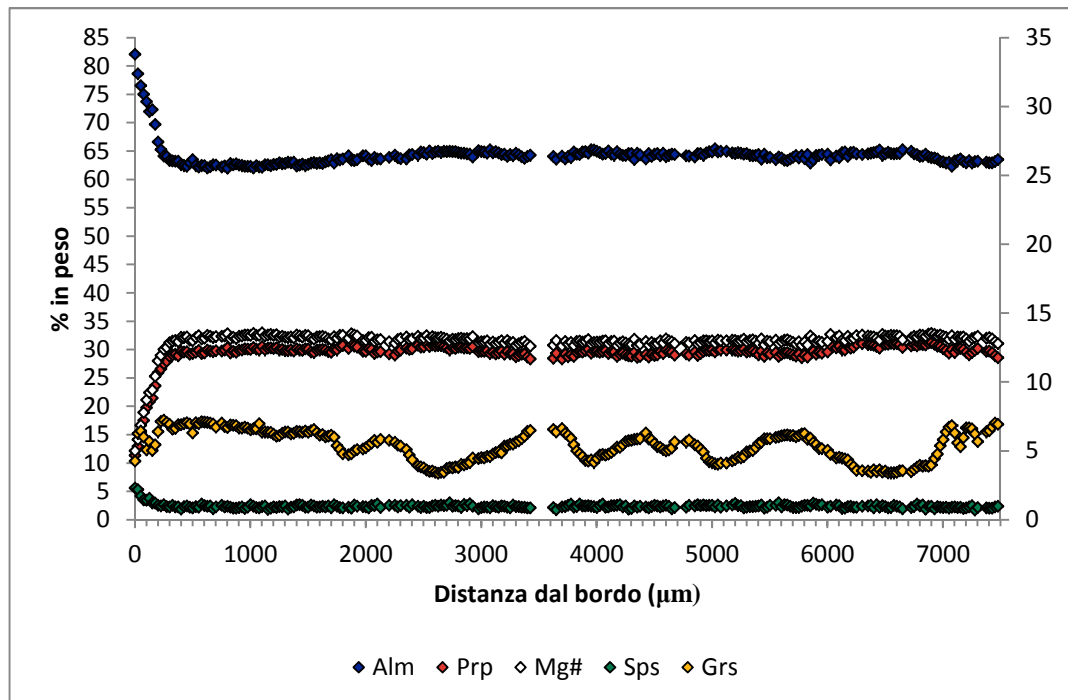
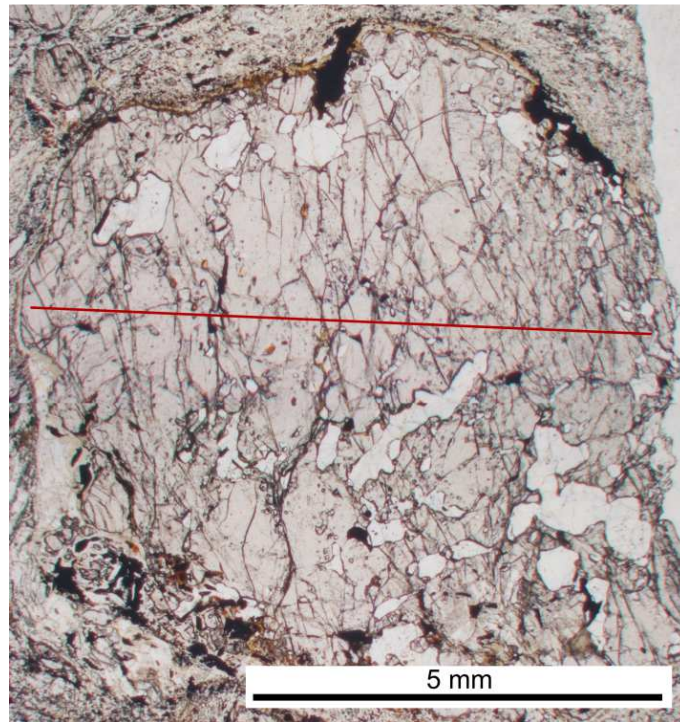


Figura 6.11. Profilo delle concentrazioni degli elementi maggiori (misurate tramite EMP) attraverso un granato di grandi dimensioni (circa 8 mm). La scala di concentrazione a destra di riferisce a Sps e Grs ed è circa 2,5 volte la scala di sinistra, riferita a Alm, Prp e Mg#.

#### 6.4.2 Biotite

In Tabella 6.9 sono riportati i risultati delle analisi microchimiche sulla biotite. La composizione della biotite è variabile con la posizione microstrutturale. Le differenze maggiori si osservano nei contenuti di MgO, FeO e TiO<sub>2</sub>. La biotite inclusa in granato è la più ricca in Mg, con Mg# ≈0.65, e mediamente la più povera in Ti (TiO<sub>2</sub> = 5,7 wt%). Nella corona attorno al granato la biotite mostra tenori in Mg relativamente più bassi (Mg# ≈0.48) e tenori in Ti di poco più elevati (TiO<sub>2</sub> = 5,1-7,0 wt%). Le più alte concentrazioni in Ti sono mostrate dalla biotite delle porzioni melanocratiche (TiO<sub>2</sub> = 6,7-7,5 wt%), che presenta Mg# ≈0.48. Questi valori di Ti sono tra i più alti riscontrati in letteratura per biotite di rocce metapelitiche *s.l.* (Cesare et al., 2008). La biotite delle bande leucocratiche mostra composizioni simili alla biotite inclusa in granato, con Mg# ≈ 0.59 e TiO<sub>2</sub> = 5,2–6,5 wt%. Nella biotite del melanosoma si osservano contenuti in F leggermente più bassi (0,70 wt%) rispetto alle altre Bt (≈1 wt%), mentre per quanto riguarda gli altri elementi le composizioni sono omogenee. Il Cl è al di sotto dei limiti di rilevabilità.

#### 6.4.3 K-feldspato

Il feldspato potassico ha composizione pressoché costante in tutte le posizioni microstrutturali (incluso in granato, in matrice e come porfiroclasto), con una composizione media di Ab<sub>15</sub>An<sub>1</sub>Or<sub>84</sub>. Le analisi sono riportate in Tabella 6.10.

#### 6.4.4 Plagioclasio

I risultati delle analisi relative al plagioclasio sono riportati in Tabella 6.11. Il plagioclasio della matrice presenta valori in componenti anortitica corrispondenti all'intervallo dell'andesina (Ab<sub>66</sub>An<sub>32</sub>Or<sub>2</sub>), senza sostanziali differenze fra porzioni melanocratiche e leucocratiche. Il plagioclasio incluso in granato è leggermente più ricco in anortite, con una composizione media di Ab<sub>52</sub>An<sub>45</sub>Or<sub>3</sub>. Il plagioclasio della corona attorno al granato, in associazione

simplettitica con lo spinello, corrisponde invece ad un'anortite quasi pura ( $Ab_8An_{92}$ ).

#### *6.4.5 Cordierite*

La cordierite è stata analizzata solo nelle delle corone di rezione attorno al granato, dove presenta un Mg# compreso fra 0,49 e 0,66. I risultati sono riportati in Tabella 6.12.

#### *6.4.6 Spinello*

La Tabella 6.13 riporta i risultati delle analisi chimiche sullo spinello. Lo spinello ha composizione ercinitica, con variazioni sistematiche della composizione: i cristalli inclusi in granato presentano un Mg#  $\approx 0,26$ , mentre quelli in crescita simplettitica con il plagioclasio nelle corone attorno al granato risultano ancor più ricchi in ferro (Mg#  $\approx 0,12$ ). Nella sessione di analisi non è stato possibile analizzare lo ZnO. È probabile comunque che questo sia presente in tenori fino a qualche punto percentuale. Barich et al. (2014) per le rocce della stessa sezione ha riportato tenori di ZnO  $\approx 5,5$  wt% nello spinello incluso in granato.

Tabella 6.8. Analisi chimiche del granato del campione JU-42.2.

Granato	2	8	34	78	107	175	208	250	291
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02
MgO	3,29	6,13	7,74	7,95	8,16	7,41	7,90	7,99	7,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,48	21,99	22,25	22,20	21,98	22,16	22,13	22,12	22,20
SiO <sub>2</sub>	38,81	39,29	39,51	39,36	39,57	39,54	39,12	39,37	39,62
K <sub>2</sub> O	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
CaO	2,21	1,97	2,52	1,85	1,27	2,11	1,57	1,41	2,42
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,04	0,04	0,01	0,05	0,01	0,03	0,05	0,04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,02	0,00	0,00	0,06	0,05	0,01	0,00	0,03
MnO	0,98	0,56	0,42	0,45	0,50	0,42	0,50	0,42	0,48
FeO	35,59	32,26	29,47	29,59	30,65	29,83	30,40	30,30	29,48
Totale	102,44	102,27	101,95	101,43	102,24	101,53	101,70	101,67	102,05
Anioni	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Si	3,033	3,018	3,007	3,009	3,011	3,023	2,995	3,008	3,013
Ti	0,002	0,002	0,002	0,001	0,003	0,001	0,002	0,003	0,002
Al	1,978	1,990	1,996	2,000	1,971	1,997	1,997	1,992	1,989
Cr	0,000	0,001	0,000	0,000	0,004	0,003	0,001	0,000	0,002
Fe <sup>2+</sup>	2,326	2,072	1,876	1,892	1,950	1,908	1,946	1,936	1,875
Mn	0,065	0,036	0,027	0,029	0,032	0,027	0,032	0,027	0,031
Mg	0,383	0,702	0,878	0,906	0,926	0,845	0,902	0,910	0,880
Ca	0,185	0,162	0,206	0,152	0,104	0,173	0,129	0,115	0,197
Na	0,005	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,003
K	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000
Totale	7,978	7,985	7,992	7,991	7,999	7,976	8,007	7,993	7,991
Mg#	0,14	0,25	0,32	0,32	0,32	0,31	0,32	0,32	0,32
Alm	78,6	69,7	62,8	63,5	64,8	64,6	64,7	64,8	62,9
Prp	13,0	23,6	29,4	30,4	30,7	28,6	30,0	30,5	29,5
Sps	2,2	1,2	0,9	1,0	1,1	0,9	1,1	0,9	1,0
Grs	6,3	5,5	6,9	5,1	3,4	5,9	4,3	3,9	6,6



Tabella 6.9. Analisi chimiche, normalizzate su 11 anioni, della biotite del campione JU-42.2. (continua alla pagina seguente)

Biotite	in granato				in corona						
	1	3	4	media	17	18	19	43	44	45	media
F	0,82	1,39	0,94	1,05	1,04	1,08	0,72	1,30	1,17	0,93	1,04
Cl	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,24	0,30	0,22	0,36	0,10	0,16	0,18	0,17	0,08	0,21	0,15
MgO	13,95	13,57	13,95	13,89	9,45	9,44	8,33	11,73	11,57	9,58	10,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,02	17,52	16,77	17,21	15,15	14,90	15,66	15,23	15,08	15,31	15,22
SiO <sub>2</sub>	37,47	37,55	37,73	37,62	35,75	35,98	35,58	35,87	35,78	35,71	35,78
K <sub>2</sub> O	9,47	9,46	9,55	9,42	9,36	9,44	9,53	9,51	8,31	9,08	9,21
CaO	0,00	0,03	0,02	0,02	0,00	0,04	0,03	0,02	0,06	0,07	0,04
TiO <sub>2</sub>	5,68	5,66	5,69	5,73	6,50	6,72	6,98	5,53	5,14	5,57	6,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,03	0,02	0,22	0,16	0,24	0,20	0,21	0,60	0,27
MnO	0,04	0,00	0,02	0,02	0,05	0,04	0,03	0,03	0,05	0,06	0,04
FeO	13,14	12,69	13,03	13,16	20,23	19,74	21,52	16,90	19,00	19,13	19,42
Totale	97,84	98,17	97,97	98,51	97,86	97,70	98,81	96,51	96,46	96,26	97,27
O=F,Cl	-0,35	-0,59	-0,40	-0,44	-0,44	-0,45	-0,31	-0,55	-0,49	-0,39	-0,44
Totale	97,49	97,58	97,57	98,07	97,42	97,25	98,50	95,96	95,97	95,87	96,83
Anioni	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Si	2,718	2,721	2,735	2,715	2,704	2,721	2,674	2,719	2,718	2,728	2,711
Ti	0,307	0,304	0,307	0,308	0,366	0,378	0,392	0,311	0,290	0,317	0,342
Al	1,455	1,496	1,433	1,464	1,351	1,328	1,387	1,361	1,350	1,379	1,359
Cr	0,000	0,000	0,002	0,001	0,013	0,010	0,014	0,012	0,013	0,036	0,016
Fe <sup>2+</sup>	0,797	0,769	0,790	0,794	1,280	1,249	1,353	1,071	1,207	1,222	1,230
Mn	0,003	0,000	0,001	0,001	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,004	0,003
Mg	1,508	1,466	1,508	1,494	1,065	1,064	0,933	1,325	1,310	1,091	1,132
Ca	0,000	0,002	0,002	0,001	0,000	0,003	0,002	0,002	0,005	0,006	0,003
Na	0,034	0,042	0,031	0,050	0,015	0,024	0,026	0,025	0,012	0,031	0,022
K	0,876	0,875	0,883	0,867	0,903	0,911	0,914	0,920	0,805	0,885	0,890
F	0,188	0,317	0,215	0,240	0,249	0,258	0,171	0,312	0,281	0,225	0,249
Cl	0,001	0,000	0,003	0,001	0,001	0,000	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001
Totale	7,887	7,995	7,909	7,938	7,949	7,948	7,870	8,061	7,995	7,925	7,958
Mg#	0,65	0,66	0,66	0,65	0,45	0,46	0,41	0,55	0,52	0,47	0,48

(continua Tabella 6.9)

Biotite	in matrice									
	in melanosoma					in leucosoma				media matrice
	24	32	33	34	media	59	60	61	media	
F	0,68	0,72	0,68	0,78	0,71	1,24	1,37	1,35	1,32	0,97
Cl	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,17	0,10	0,19	0,10	0,14	0,21	0,25	0,24	0,23	0,18
MgO	8,90	9,25	9,63	9,96	9,44	12,66	12,80	12,47	12,64	10,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,92	15,98	16,28	15,96	16,04	16,34	16,20	16,47	16,34	16,16
SiO <sub>2</sub>	35,99	35,92	36,67	36,23	36,20	36,84	36,99	36,77	36,87	36,49
K <sub>2</sub> O	9,56	9,63	9,72	9,58	9,62	9,73	9,70	9,54	9,66	9,64
CaO	0,04	0,04	0,04	0,00	0,03	0,04	0,00	0,00	0,01	0,02
TiO <sub>2</sub>	7,55	7,55	7,39	6,68	7,29	5,29	5,19	5,49	5,32	6,45
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,13	0,15	0,15	0,15	0,03	0,10	0,08	0,07	0,12
MnO	0,05	0,05	0,09	0,00	0,05	0,02	0,03	0,07	0,04	0,05
FeO	18,37	18,63	18,32	18,31	18,41	15,53	15,62	15,91	15,69	17,24
Totale	97,43	98,00	99,18	97,76	98,09	97,93	98,25	98,39	98,19	98,14
O=F,Cl	-0,29	-0,30	-0,29	-0,33	-0,30	-0,52	-0,58	-0,57	-0,56	-0,41
Totale	97,14	97,70	98,89	97,43	97,79	97,41	97,67	97,82	97,63	97,73
Anioni	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Si	2,699	2,682	2,696	2,706	2,696	2,722	2,728	2,709	2,720	2,706
Ti	0,423	0,421	0,406	0,372	0,405	0,290	0,284	0,300	0,291	0,356
Al	1,407	1,407	1,411	1,405	1,408	1,423	1,408	1,430	1,421	1,413
Cr	0,011	0,008	0,009	0,009	0,009	0,002	0,006	0,005	0,004	0,007
Fe <sup>2+</sup>	1,152	1,163	1,127	1,144	1,147	0,959	0,963	0,980	0,968	1,069
Mn	0,003	0,003	0,006	0,000	0,003	0,001	0,002	0,004	0,003	0,003
Mg	0,995	1,030	1,056	1,109	1,048	1,394	1,407	1,370	1,390	1,195
Ca	0,003	0,003	0,003	0,000	0,002	0,003	0,000	0,000	0,001	0,002
Na	0,025	0,015	0,027	0,015	0,020	0,030	0,036	0,034	0,033	0,026
K	0,915	0,917	0,912	0,913	0,914	0,917	0,913	0,897	0,909	0,912
F	0,161	0,170	0,158	0,184	0,167	0,290	0,320	0,315	0,308	0,227
Cl	0,003	0,000	0,003	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Totale	7,796	7,819	7,812	7,858	7,820	8,031	8,067	8,045	8,047	7,918
Mg#	0,46	0,47	0,48	0,49	0,48	0,59	0,59	0,58	0,59	0,53

**Tabella 6.10. Analisi chimiche del feldspato potassico del campione JU-42.2. (continua alla pagina seguente)**

	P	in Grt	in matrice							media
			in melanosoma							
			14	15	16	22	30	47		
K-feldspato	20	5								
Na <sub>2</sub> O	2,04	1,66	1,34	1,41	1,36	1,79	2,04	1,68	1,66	
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,00	18,94	18,40	18,05	18,64	18,82	18,91	18,55	18,66	
SiO <sub>2</sub>	67,07	67,18	66,11	65,86	66,64	66,83	66,94	66,75	66,67	
K <sub>2</sub> O	13,42	14,14	14,46	14,27	14,42	14,06	13,86	14,27	14,11	
CaO	0,24	0,33	0,00	0,00	0,04	0,11	0,12	0,08	0,12	
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,05	0,03	0,00	0,06	0,04	0,00	0,03	0,03	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01	
Mno	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	
FeO	0,01	0,28	0,05	0,08	0,01	0,03	0,06	0,02	0,07	
<b>Totale</b>	<b>101,82</b>	<b>102,61</b>	<b>100,40</b>	<b>99,70</b>	<b>101,17</b>	<b>101,69</b>	<b>101,87</b>	<b>101,41</b>	<b>101,34</b>	
<b>Anioni</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	
Si	3,004	3,000	3,016	3,025	3,014	3,006	3,003	3,013	3,010	
Ti	0,001	0,002	0,001	0,000	0,002	0,001	0,000	0,001	0,001	
Al	1,003	0,997	0,989	0,977	0,994	0,998	1,000	0,987	0,993	
Cr	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	
Fe <sup>2+</sup>	0,000	0,010	0,002	0,003	0,000	0,001	0,002	0,001	0,003	
Mn	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Ca	0,012	0,016	0,000	0,000	0,002	0,005	0,006	0,004	0,006	
Na	0,177	0,144	0,119	0,126	0,119	0,156	0,177	0,147	0,145	
K	0,767	0,805	0,842	0,836	0,832	0,807	0,793	0,822	0,813	
<b>Totale</b>	<b>4,965</b>	<b>4,975</b>	<b>4,969</b>	<b>4,967</b>	<b>4,963</b>	<b>4,975</b>	<b>4,982</b>	<b>4,976</b>	<b>4,971</b>	
Ab	18,5	14,9	12,3	13,1	12,5	16,1	18,2	15,1	15,1	
An	1,2	1,6	0,0	0,0	0,2	0,5	0,6	0,4	0,6	
Or	80,3	83,5	87,7	86,9	87,3	83,3	81,2	84,5	84,3	

(continua Tabella 6.10)

K-feldspato	in matrice			media in matrice
	in leucosoma		media	
	55	56		
Na <sub>2</sub> O	1,92	1,78	1,85	1,66
MgO	0,00	0,03	0,01	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,99	18,99	18,99	18,67
SiO <sub>2</sub>	67,08	66,84	66,96	66,63
K <sub>2</sub> O	13,75	13,98	13,87	14,13
CaO	0,20	0,13	0,17	0,09
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,03	0,01	0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,01
Mno	0,02	0,01	0,01	0,01
FeO	0,01	0,00	0,00	0,03
<b>Totale</b>	<b>101,97</b>	<b>101,79</b>	<b>101,87</b>	<b>101,25</b>
<b>Anioni</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
Si	3,005	3,002	3,003	3,011
Ti	0,000	0,001	0,000	0,001
Al	1,002	1,005	1,004	0,994
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe <sup>2+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,001
Mn	0,001	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,002	0,001	0,000
Ca	0,010	0,006	0,008	0,004
Na	0,167	0,155	0,161	0,145
K	0,786	0,801	0,794	0,814
<b>Totale</b>	<b>4,970</b>	<b>4,973</b>	<b>4,972</b>	<b>4,971</b>
Ab	17,3	16,1	16,7	15,1
An	1,0	0,7	0,8	0,5
Or	81,7	83,2	82,4	84,5

**Tabella 6.11. Analisi chimiche del plagioclasio del campione JU-42.2. (continua alla pagina seguente)**

Plagioclasio	in granato						in corona		
	6	51	52	53	54	media	35	37	media
Na <sub>2</sub> O	7,05	6,11	6,74	6,86	6,03	6,56	0,90	0,77	0,84
MgO	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,20	27,54	25,75	25,49	26,94	26,18	34,58	34,97	34,78
SiO <sub>2</sub>	60,52	58,31	60,03	60,04	57,70	59,32	45,68	44,79	45,24
K <sub>2</sub> O	0,38	0,40	0,57	0,72	0,49	0,51	0,02	0,01	0,01
CaO	7,39	9,25	7,97	7,78	9,43	8,36	18,56	18,77	18,67
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,00	0,00	0,06	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01
MnO	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01
FeO	0,45	0,06	0,07	0,07	0,12	0,15	0,26	0,86	0,56
<b>Totale</b>	<b>100,57</b>	<b>101,67</b>	<b>101,19</b>	<b>101,03</b>	<b>100,73</b>	<b>101,13</b>	<b>99,76</b>	<b>100,21</b>	<b>100,13</b>
<b>Anioni</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
Si	2,675	2,571	2,651	2,657	2,573	2,625	2,106	2,071	2,088
Ti	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Al	1,313	1,431	1,340	1,330	1,416	1,366	1,879	1,906	1,892
Cr	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Fe <sup>2+</sup>	0,017	0,002	0,003	0,003	0,004	0,006	0,010	0,033	0,022
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Mg	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001
Ca	0,350	0,437	0,377	0,369	0,450	0,396	0,917	0,930	0,923
Na	0,604	0,522	0,577	0,589	0,521	0,563	0,080	0,069	0,075
K	0,021	0,022	0,032	0,041	0,028	0,029	0,001	0,001	0,001
<b>Totale</b>	<b>4,981</b>	<b>4,986</b>	<b>4,983</b>	<b>4,991</b>	<b>4,994</b>	<b>4,987</b>	<b>4,995</b>	<b>5,011</b>	<b>5,003</b>
Ab	61,9	53,2	58,5	59,0	52,1	57,0	8,1	6,9	7,5
An	35,9	44,5	38,2	37,0	45,1	40,1	91,8	93,0	92,4
Or	2,2	2,3	3,3	4,1	2,8	2,9	0,1	0,1	0,1

(continua Tabella 6.11)

Plagioclasio	in matrice											
	in melanosoma							in leucosoma			media matrice	
	11	12	13	21	23	31	46	media	57	58		media
Na <sub>2</sub> O	7,78	7,57	7,85	7,82	7,61	7,32	7,50	7,64	7,68	7,94	7,81	7,67
MgO	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,26	24,47	24,41	24,76	25,02	25,40	25,64	24,85	24,81	24,73	24,77	24,83
SiO <sub>2</sub>	61,44	61,61	61,25	61,38	61,14	60,38	60,44	61,09	61,43	61,42	61,43	61,17
K <sub>2</sub> O	0,38	0,45	0,34	0,36	0,35	0,41	0,29	0,37	0,42	0,44	0,43	0,38
CaO	6,59	6,67	6,57	6,60	6,92	7,15	7,47	6,85	6,72	6,56	6,64	6,81
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,01	0,01	0,01	0,00	0,06	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,05	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01
MnO	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02	0,01
FeO	0,13	0,06	0,00	0,02	0,06	0,16	0,02	0,06	0,00	0,00	0,00	0,05
<b>Totale</b>	<b>100,55</b>	<b>100,91</b>	<b>100,45</b>	<b>100,97</b>	<b>101,10</b>	<b>100,89</b>	<b>101,37</b>	<b>100,90</b>	<b>101,10</b>	<b>101,11</b>	<b>101,10</b>	<b>100,95</b>
<b>Anioni</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
Si	2,718	2,717	2,714	2,706	2,694	2,670	2,661	2,697	2,705	2,706	2,706	2,699
Ti	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
Al	1,265	1,272	1,275	1,286	1,299	1,324	1,330	1,293	1,288	1,284	1,286	1,291
Cr	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe <sup>2+</sup>	0,005	0,002	0,000	0,001	0,002	0,006	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,002
Mn	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000
Mg	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Ca	0,312	0,315	0,312	0,312	0,327	0,339	0,352	0,324	0,317	0,310	0,313	0,322
Na	0,667	0,647	0,674	0,668	0,650	0,628	0,640	0,654	0,656	0,678	0,667	0,656
K	0,021	0,025	0,019	0,020	0,020	0,023	0,016	0,021	0,024	0,025	0,024	0,021
<b>Totale</b>	<b>4,992</b>	<b>4,982</b>	<b>4,995</b>	<b>4,995</b>	<b>4,992</b>	<b>4,991</b>	<b>5,002</b>	<b>4,993</b>	<b>4,991</b>	<b>5,003</b>	<b>4,997</b>	<b>4,993</b>
Ab	66,7	65,5	67,1	66,8	65,2	63,4	63,5	65,5	65,8	67,0	66,4	65,6
An	31,2	31,9	31,0	31,2	32,8	34,2	34,9	32,4	31,8	30,6	31,2	32,2
Or	2,1	2,6	1,9	2,0	2,0	2,3	1,6	2,1	2,4	2,4	2,4	2,1

Tabella 6.12. Analisi chimiche della cordierite del campione JU-42.2.

Cordierite	in corona										media
	7	8	9	10	26	27	28	29	36	39	
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,04	0,03	0,05	0,07	0,05	0,05	0,02	0,04	0,03	0,04
MgO	8,37	8,66	8,46	8,15	6,37	7,01	6,77	7,02	8,83	8,05	7,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,41	32,96	32,75	32,16	32,36	32,11	32,40	32,33	32,50	32,95	32,49
SiO <sub>2</sub>	49,05	49,42	49,60	48,88	48,91	48,73	48,29	49,00	49,30	48,85	49,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,01	0,00	0,08	0,08	0,00	0,07	0,06	0,00	0,03	0,03
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,02	0,02
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,03	0,11	0,06	0,01	0,01	0,07	0,12	0,03	0,03	0,05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,03	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
MnO	0,03	0,05	0,07	0,05	0,14	0,11	0,11	0,12	0,05	0,04	0,08
FeO	9,21	8,88	8,85	9,45	12,01	11,19	11,34	10,96	8,18	9,57	9,96
<b>Totale</b>	<b>99,14</b>	<b>100,10</b>	<b>99,90</b>	<b>98,91</b>	<b>100,02</b>	<b>99,23</b>	<b>99,14</b>	<b>99,64</b>	<b>98,97</b>	<b>99,57</b>	<b>99,45</b>
<b>Anioni</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>
Si	5,026	5,008	5,033	5,027	5,032	5,035	4,999	5,034	5,036	4,992	5,022
Ti	0,001	0,002	0,008	0,005	0,001	0,001	0,005	0,009	0,002	0,002	0,004
Na	0,008	0,008	0,006	0,010	0,014	0,010	0,010	0,004	0,008	0,006	0,008
K	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	1,278	1,308	1,280	1,249	0,977	1,080	1,045	1,075	1,345	1,226	1,187
Al	3,914	3,937	3,917	3,898	3,924	3,910	3,953	3,914	3,912	3,968	3,925
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,003	0,004	0,006	0,004	0,012	0,010	0,010	0,010	0,004	0,003	0,007
Ca	0,002	0,002	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,004	0,002	0,002
P	0,000	0,001	0,000	0,007	0,007	0,000	0,006	0,005	0,000	0,003	0,003
Fe <sup>2+</sup>	0,789	0,753	0,751	0,813	1,033	0,967	0,982	0,942	0,699	0,818	0,854
<b>Totale</b>	<b>11,021</b>	<b>11,024</b>	<b>11,006</b>	<b>11,014</b>	<b>11,004</b>	<b>11,014</b>	<b>11,016</b>	<b>10,994</b>	<b>11,010</b>	<b>11,021</b>	<b>11,012</b>
<b>Mg#</b>	<b>0,62</b>	<b>0,63</b>	<b>0,63</b>	<b>0,61</b>	<b>0,49</b>	<b>0,53</b>	<b>0,52</b>	<b>0,53</b>	<b>0,66</b>	<b>0,60</b>	<b>0,58</b>

Tabella 6.13. Analisi chimiche dello spinello del campione JU-42.2.

Spinello	in granato			in corona			
	49	50	media	40	41	42	media
MgO	9,13	9,02	9,08	4,77	4,92	4,87	4,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,76	62,08	62,42	59,42	59,45	59,65	59,51
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,05	0,02	0,00	0,02	0,08	0,03
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,06	0,06	0,10	0,07	0,09	0,09
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,04	0,05	0,63	0,75	0,32	0,57
MnO	0,03	0,05	0,04	0,05	0,08	0,09	0,07
FeO	26,12	24,53	25,33	32,78	33,09	32,46	32,78
<b>Totale</b>	<b>98,18</b>	<b>95,83</b>	<b>97,00</b>	<b>97,75</b>	<b>98,38</b>	<b>97,56</b>	<b>97,90</b>
<b>Anioni</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
Si	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001
Ti	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002
Al	2,018	2,033	2,025	1,994	1,985	2,000	1,993
Cr	0,002	0,001	0,001	0,014	0,017	0,007	0,013
Fe <sup>2+</sup>	0,596	0,570	0,583	0,780	0,784	0,772	0,779
Mn	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002
Mg	0,371	0,374	0,373	0,202	0,208	0,207	0,206
<b>Totale</b>	<b>2,989</b>	<b>2,981</b>	<b>2,985</b>	<b>2,994</b>	<b>2,997</b>	<b>2,992</b>	<b>2,994</b>
<b>Mg#</b>	<b>0,26</b>	<b>0,27</b>	<b>0,26</b>	<b>0,13</b>	<b>0,13</b>	<b>0,13</b>	<b>0,13</b>



## 7. Discussione

In questo capitolo sono discussi i risultati termometrici ottenuti con i tre termometri. Inizialmente sono considerate le temperature calcolate tramite Ti-in-quarzo e Zr-in-rutilo per i cristalli di quarzo e rutilo inclusi in granato. Successivamente i risultati ottenuti per le stesse fasi in matrice. I risultati del termometro Ti-in-zircone sono discussi a parte, in quanto i cristalli in matrice e i cristalli inclusi sembrano registrare lo stesso evento (si veda Paragrafo 7.3) e perché le temperature ottenute sono diverse rispetto a quelle calcolate con gli altri termometri e meno facilmente correlabili alle microstrutture dei campioni.

In Figura 7.1 sono riportate le temperature medie calcolate per tutti i campioni analizzati (Capitolo 6), suddivise per tipologia del termometro utilizzato e per posizione microstrutturale.

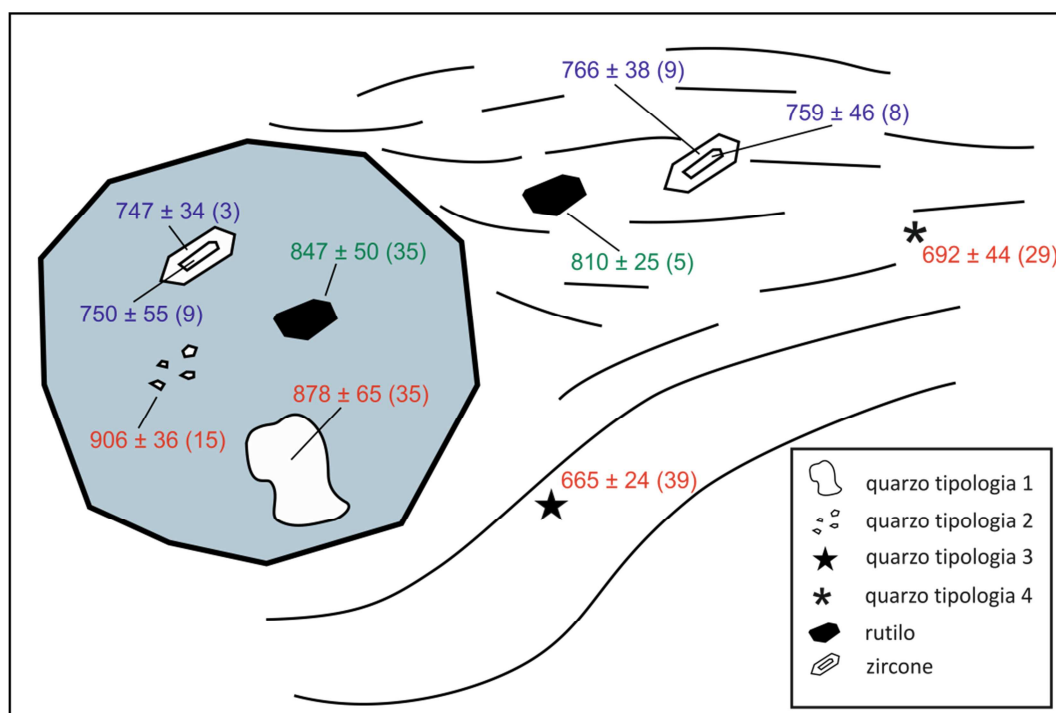


Figura 7.1. Rappresentazione delle temperature medie (°C,  $\pm 2\sigma$ ), calcolate su tutti e cinque i campioni con i tre termometri, nelle diverse posizioni microstrutturali (il numero fra parentesi indica il numero di analisi). I colori indicano le tre tecniche termometriche: rosso per Ti-in-quarzo; verde per Zr-in-rutilo; blu per Ti-in-zircone. L'area in grigio rappresenta il granato con le relative inclusioni.

## 7.1 Termometria di quarzo e rutilo inclusi in granato

Il quarzo incluso in granato mostra le temperature più alte fra quelle calcolate con i tre termometri (Fig. 7.1). In particolare il quarzo di piccole dimensioni incluso al centro dei granati (tipologia 2) mostra la temperatura media più elevata ( $906 \pm 36$  °C). Temperature di poco inferiori ( $847 \pm 50$  °C) sono registrate dal rutilo incluso in granato (Fig. 7.1). Il fatto di trovare le temperature più elevate nei porfiroclasti di granato è congruente con l'ipotesi che il nucleo dei granati e le relative inclusioni di Ky, Pl, Bt, Rt e *melt inclusions* registrino le condizioni di picco metamorfico (Paragrafo 4.1; Barich et al., 2014). Le temperature calcolate in questa tesi sono più alte rispetto a quelle riportate nella maggior parte degli studi precedenti (Torres-Roldán, 1981; Balanyá et al., 1997; Argles et al., 1999; Platt et al., 2003; si veda Paragrafo 2.2.1). Con valori che rasentano i 900°C questi risultati suggeriscono che le rocce in esame siano state soggette a condizioni metamorfiche prossime a quelle di "ultra-alta temperatura" (UHT metamorphism; Harley, 1998).

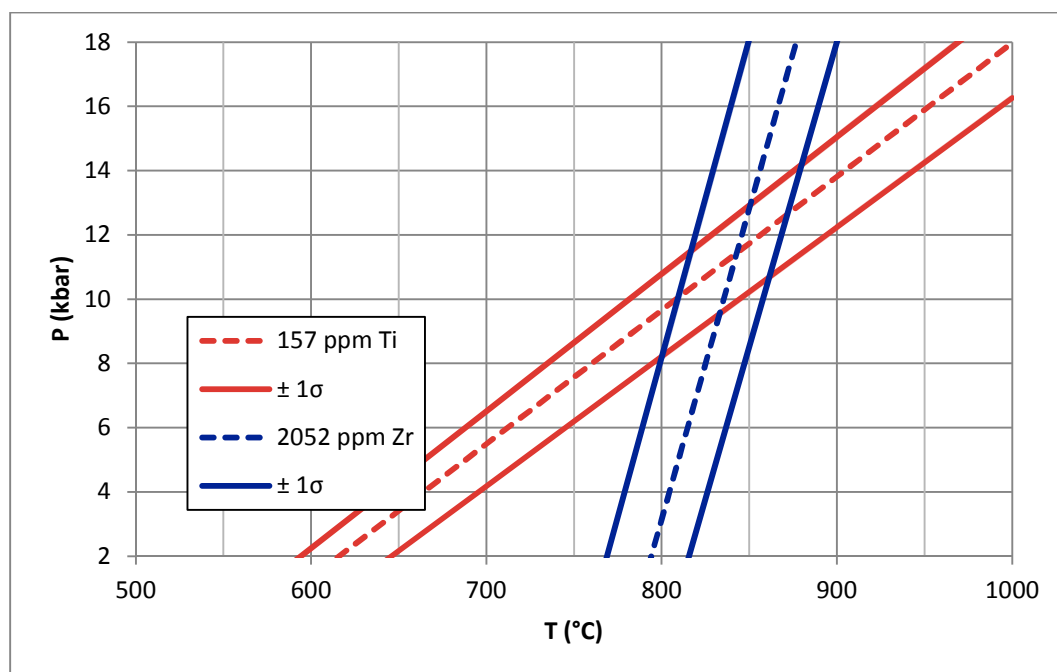


Figura 7.2. Applicazione dei termobarometri Ti-in-quarzo e Zr-in-rutilo, per quarzo e rutilo inclusi in granato. In rosso Ti-in-quarzo, in blu Zr-in-rutilo.

Thomas et al. (2010) hanno proposto l'uso combinato dei termobarometri Ti-in-quarzo e Zr-in-rutilo per ricavare la temperatura e la pressione di cristallizzazione delle fasi durante il metamorfismo. Applicando questo metodo alle concentrazioni medie ottenute per quarzo e rutilo inclusi in granato si ottiene una stima delle condizioni P-T di  $\approx 850$  °C e  $\approx 12$  kbar (Fig. 7.2). Queste sono in accordo con le condizioni di picco metamorfico calcolate tramite modellizzazione termodinamica degli equilibri di fase e termobarometria classica ( $\approx 850$  °C, 12-14 kbar; Fig. 2.5) e soprattutto confermano la validità del valore di pressione scelto per i due termometri nel caso di quarzo e rutilo inclusi in granato (13 kbar).

## **7.2 Termometria di quarzo e rutilo in matrice**

Le temperature medie calcolate per il rutilo in matrice ( $810 \pm 25$  °C) sono leggermente più basse di quelle calcolate per il rutilo in granato ( $847 \pm 50$  °C) (Fig. 7.1). Si noti tuttavia che statisticamente esse possono essere considerate equivalenti entro il margine di errore, e che comunque il numero di cristalli di rutilo analizzati in matrice è piuttosto basso rispetto a quelli in granato (5 vs. 35; Fig. 7.1). Quindi i valori di temperatura ottenuti per i rutili in matrice potrebbero essere statisticamente poco significativi. Inoltre, la differenza nelle temperature fornite dal termometro Zr-in-rutilo per le due posizioni microstrutturali è influenzata dai valori di pressione utilizzati nel calcolo (Paragrafo 5.2), poiché le concentrazioni in Zr del rutilo in matrice si sovrappongono in buona parte a quelle del rutilo in granato (Fig. 6.4).

Se le stime di pressione sono corrette e le differenze di temperatura media significative, il rutilo in matrice potrebbe essersi formato a temperature di poco inferiori a quelle del rutilo incluso, probabilmente poco dopo il raggiungimento delle condizioni di picco metamorfico, lungo il percorso di decompressione. Non è da escludere però che esso possa essere cristallizzato durante lo stesso evento progrado e perciò, in caso di riscaldamento isobarico, alle stesse pressioni, delle inclusioni in granato: in tal caso le temperature calcolate si sovrappongono a quelle del rutilo incluso ( $\approx 810$ - $850$  °C considerando una pressione di 13 kbar).

Sembra invece improbabile che le più basse concentrazioni di Zr mostrate dai rutili in matrice (Fig. 6.4) siano dovute a riequilibrio retrograda per diffusione. Infatti, nonostante l'alta diffusività dello Zr nel rutilo (Cherniak et al., 2007), questo minerale ha dimostrato una buona capacità di registrare le temperature metamorfiche, fino alle condizioni di ultra-alta temperatura (Zack et al., 2004a; Watson et al., 2006; Tomkins et al., 2007; Luvisotto & Zack, 2009; Kooijman et al., 2012; Ewing et al., 2013; Pape et al., 2016). Questo comportamento può essere dovuto al fatto che a governare l'equilibrio fra le fasi non sia il trasporto intragranulare dello Zr nel rutilo, ma la limitata mobilità di  $ZrO_2$  e  $SiO_2$  nella matrice della roccia (Pape et al., 2016) o l'alta temperatura di chiusura del sistema Si-rutilo (Taylor-Jones & Powell, 2015). Pape et al. (2016), studiando sistematicamente il comportamento dello Zr nel rutilo in rocce di ultra-alta temperatura, hanno osservato che i cristalli riequilibrati lungo il percorso retrogrado si presentano privi di essoluzioni, ma caratterizzati dalla presenza di cristalli di zircone di piccole dimensioni a formare un bordo attorno al rutilo (cf. Figura 2 in Pape et al., 2016). Questi autori hanno proposto che la variazione del contenuto originale di Zr nel rutilo avvenga tramite dissoluzione di piccole porzioni al bordo del cristallo e successiva nucleazione di cristalli di zircone. Questi cristalli neo-formati, a contatto con il rutilo, faciliterebbero la sua riequilibrio alle temperature più basse. Pertanto, i cristalli di rutilo chimicamente omogenei, privi di essoluzioni e non in contatto con zircone, come la maggior parte di quelli analizzati nelle granuliti della sequenza di Jubrique (Fig. 4.6 d,e), risultano i meno soggetti a subire processi di riequilibrio, e quindi i più idonei per preservare la temperatura di formazione. I dati ottenuti in questa tesi sono comunque troppo pochi (5 analisi; Fig. 6.4) per permettere ulteriori interpretazioni riguardo alle temperature ottenute dal rutilo in matrice.

Le temperature ottenute dall'applicazione del Ti-in-quarzo sul quarzo in matrice – sia di tipologia 3 ( $665 \pm 24$  °C; Fig. 7.1) che di tipologia 4 ( $692 \pm 44$  °C)– sono decisamente inferiori rispetto a quelle fornite dal quarzo incluso in granato ( $\approx 880$ - $910$  °C) (Fig. 7.1). I quarzi di tipologia 3, di maggiori dimensioni rispetto a quelli di tipo 4 ed associati a feldspati, appartengono verosimilmente a leucosomi

(Paragrafo 4.1). Le temperature ottenute da questi quarzi sono compatibili con le fasi terminali della cristallizzazione di un fuso anatettico di composizione granitica. Dall'altra parte, i quarzi di tipologia 3 e 4 presentano evidenze di deformazione e ricristallizzazione, come estinzione ondulata e bordi lobati irregolari. L'effetto di questi processi sulle concentrazioni del Ti può essere complesso e ancora non è del tutto chiaro. In generale essi sembrerebbero portare ad una parziale redistribuzione del Ti, soprattutto nel caso in cui il quarzo sia a contatto con fasi titanifere. Le temperature ottenute potrebbero rappresentare quindi le temperature dell'evento di deformazione.

Lontano da fasi contenenti Ti, la redistribuzione di questo elemento sembrerebbe essere controllata dalla presenza di fluidi, e si osserva un'effettiva riequilibrio solo nel caso di intensa deformazione della roccia (Bestmann & Pennacchioni, 2015). La riequilibrio in presenza di fluidi intergranulari porta ad una distribuzione eterogenea del Ti all'interno del quarzo deformato (Bestmann & Pennacchioni, 2015).

Anche se la distribuzione di Ti all'interno di uno stesso cristallo di quarzo non è stata investigata in questo lavoro di tesi, le temperature relativamente basse calcolate per il quarzo in matrice potrebbero essere dovute a parziale riequilibrio durante la fase deformativa. Queste temperature sono molto più basse rispetto a quelle calcolate per le condizioni di post-picco tramite modellizzazione termodinamica degli equilibri di fase e termobarometria classica ( $\approx 800-850$  °C; Barich et al., 2014) (Fig. 2.4) e rappresentano un nuovo vincolo all'evoluzione P-T subsolidus di queste rocce.

### **7.3 Termometria dello zirconio**

Gli zirconi in matrice e quelli inclusi nel granato mostrano in catodoluminescenza un bordo grigio, omogeneo o debolmente zonato (Paragrafo 4.1.3). Lo zirconio incluso verso il nucleo del granato sembra invece non mostrare un bordo. In caso di cristalli nella zona di transizione dalla periferia al nucleo del granato, questi mostrano un bordo di dimensioni molto ridotte. Le analisi effettuate in questa tesi sul bordo dello zirconio si riferiscono verosimilmente a cristalli di zirconio in

matrice ed inclusi al bordo del granato. Il fatto che il bordo degli zirconi analizzati presenti uguali caratteristiche in catodoluminescenza (Fig. 4.9) e pressoché uguali temperature Ti-in-zircone in entrambi i siti microstrutturali (Fig. 7.1) porta a pensare che esso si sia originato nello stesso evento.

Le temperature registrate dal bordo degli zirconi ( $\approx 750\text{--}770\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sono inferiori rispetto a quelle registrate dal quarzo e dal rutilo inclusi in granato ( $\approx 850\text{--}910\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e dal rutilo in matrice ( $\approx 810\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Fig. 7.1). Questa incongruenza può essere spiegabile in vario modo. (1) Lo zirconio è cristallizzato a temperature più elevate, prossime a quelle del picco metamorfico, e il contenuto in Ti ha successivamente subito riequilibrio per diffusione durante il percorso retrogrado. Questa ipotesi tuttavia è improbabile, vista la bassa diffusività del Ti nello zirconio (Cherniak & Watson, 2007). (2) Il rilascio di fluidi durante le fasi finali di cristallizzazione del fuso può aver promosso la ricristallizzazione dello zirconio, influenzandone il contenuto in Ti. Questo però sembrerebbe avvenire principalmente in zone del cristallo particolarmente suscettibili (ad esempio in corrispondenza di fratture, Vavra et al., 1999) o sulla superficie del minerale (Carson et al., 2002a). (3) lo zirconio si è formato effettivamente a temperature più basse, durante il percorso progrado. La cristallizzazione di questo minerale infatti può avvenire durante il riscaldamento sia a seguito di reazioni subsolidus che coinvolgono altre fasi contenenti Zr (Fraser et al., 1997; Degeling et al., 2001; Möller et al., 2003) sia a causa di reazioni di fusione incongruente con la formazione di un nuovo bordo ed eventuale intrappolamento di *melt inclusions* (Cesare et al., 2003). In quest'ultimo caso, tuttavia, la sorgente di Zr per la formazione del bordo di sovracrescita è materia di discussione (si veda Kawakami et al., 2013). (4) Un'altra possibilità è che lo zirconio sia cristallizzato direttamente dal fuso anatettico successivamente al picco metamorfico a causa della sottosaturazione in Zr di questo alle temperature di picco (Roberts & Finger, 1997; Ewing et al., 2013). Lo zirconio in questo caso registrerebbe una porzione del percorso retrogrado, in accordo con quanto osservato nelle granuliti metapelitiche della Zona di Ivrea (Ewing et al., 2013), e il bordo dei granati si sarebbe quindi formato successivamente al picco metamorfico. Questa ipotesi è in

accordo con la presenza di cristalli non orientati di cianite e rutilo inclusi nel nucleo dei granati, e sillimanite ed ilmenite al bordo, spesso orientati subparallelamente alla foliazione principale  $S_p$  della roccia (Paragrafo 4.1; Barich et al., 2014). (5) Il bordo di sovracrescita negli zirconi della matrice e nel bordo dei granati registra un secondo evento anatettico rispetto a quarzo e rutilo inclusi nelle porzioni interne del granato. Whitehouse & Platt (2003) hanno descritto le stesse microstrutture osservate negli zirconi di Jubrique per lo zircone negli gneiss a granato che circondano il massiccio peridotitico di Carratraca, considerato una propaggine delle peridotiti di Ronda, la cui relazione geologica con le rocce cristalline che lo circondano è comparabile a quella del massiccio di Sierra Barmeja (Torres-Roldán, 1981; Balanyá et al., 1993). Il bordo degli zirconi del massiccio di Carratraca è stato datato al Miocene ( $\approx 21$  Ma; Platt & Whitehouse, 1999; Whitehouse & Platt, 2003) e la sua formazione è stata considerata sincrona rispetto a quella del bordo del granato contenente sillimanite e legata ad un evento di fusione parziale avvenuto durante la decompressione. Dall'altra parte, i nuclei dei granati delle rocce della sequenza di Jubrique sembrerebbero essersi formati in età ercinica (Barich, comunicazione personale).

L'esistenza di due distinti eventi anatettici registrati nei granati delle granuliti studiate è anche supportata dalla presenza di inclusioni di fuso silicatico caratterizzate da composizione chimica diversa (granitica con bassi contenuti di  $H_2O$  al nucleo dei granati e granodioritica/tonalitica con alti contenuti di  $H_2O$  al bordo; Acosta-Vigil et al., 2016). Tuttavia, è ancora poco chiaro se si tratta di due eventi legati a due distinti cicli orogenetici (i.e., ercinico *vs.* alpino) o riferibili allo stesso ciclo ma avvenuti a diverse condizioni P-T- $X_{H_2O}$  (Acosta-Vigil et al., 2016).

Non avendo effettuato datazioni U-Pb ed essendo il numero di zirconi analizzati limitato (Figg. 6.7 e 6.8), ulteriori studi geocronologici e termometrici su sezioni equatoriali di cristalli di zircone sono necessari per meglio comprendere le temperature ottenute dal termometro Ti-in-zircone e vincolare l'evoluzione P-T-t di queste rocce.

## 7.4 Possibili sviluppi futuri

Poiché i termometri Ti-in-quarzo e Zr-in-rutilo richiedono una stima indipendente della pressione, e le temperature ottenute possono essere fortemente influenzate dai valori utilizzati nel calcolo, per affinare i risultati termometrici, si potrebbe in futuro vincolare meglio la pressione. Una possibilità è utilizzare un recente barometro messo a punto per minerali inclusi in altre fasi (ad esempio il quarzo di tipologia 2 nel granato), che è indipendente dagli equilibri chimici ed è basato sulla pressione residuale delle inclusioni. Questa si sviluppa durante la decompressione a causa delle diverse proprietà termo-elastiche dell'inclusione e della fase ospite (Angel et al, 2014). Conoscendo la temperatura di intrappolamento e le equazioni di stato delle due fasi, e misurando la pressione residuale tramite spettroscopia Raman (Kohn, 2014) o tramite il metodo delle *isomeke* (Angel et al., 2014, 2015) è possibile risalire alle pressione d'intrappolamento dell'inclusione e, a sua volta, a quella di formazione del minerale ospite (e.g., granato).

Un aspetto da tenere in considerazione è la possibile distribuzione eterogenea del Ti nel quarzo della matrice a seguito della deformazione (Bestmann & Pennacchioni, 2015). Quindi, un ulteriore approfondimento potrebbe essere quello di ottenere profili composizionali del contenuto in Ti. In aggiunta, l'utilizzo di immagini in catodoluminescenza aiuterebbe ad evidenziare eventuali eterogeneità (Landtwing & Pettke, 2005; Bestmann & Pennacchioni, 2015). In questo modo si potrà valutare l'attendibilità delle temperature ottenute con il termometro Ti-in-quarzo per quanto concerne l'evoluzione subsolidus delle rocce di Jubrique.

La possibilità che queste rocce registrino una storia polifasica riferibile a due cicli orogenetici distinti (ercinico ed alpino; vedi sopra) pone la necessità di accoppiare uno studio geocronologico a quello termobarometrico, in modo da correlare microstrutture, condizioni P-T, deformazione ed età, e ricostruire l'evoluzione P-T-D-t di questa complessa sezione di crosta continentale. Il nucleo e il bordo del granato potranno essere datati con il metodo Lu-Hf (e.g., Anczkiewicz et al., 2014). Le datazioni U-Pb degli zirconi insieme alla termometria Ti-in-zircone permetteranno di correlare l'età e la temperatura di cristallizzazione di questo



minerale, fornendo vincoli temperatura-tempo lungo il percorso P-T (e.g., Baldwin et al., 2007). Per quanto riguarda il rutilo è stato invece evidenziato un disaccoppiamento tra il termometro Zr-in-rutilo e le età U-Pb ottenute dallo stesso minerale. Infatti, mentre il rutilo è in grado di registrare il picco termico come dimostrato in letteratura ed in questo lavoro, la geocronologia U-Pb di questo minerale fornisce generalmente le età di raffreddamento a  $T \approx 650-500$  °C, a causa della bassa temperatura di chiusura del sistema (Cherniak, 2000; Kooijman et al., 2010). Ciononostante, le età U-Pb del rutilo potranno fornire un ulteriore vincolo all'evoluzione T-t delle granuliti metapelitiche di Jubrique (cf. Figura 8 in Ewing et al., 2015).

## 8. Conclusioni

In questa tesi sono stati applicati i termometri Ti-in-quarzo, Zr-in-rutilo e Ti-in-zircone alle granuliti metapelitiche della sequenza di Jubrique (Spagna meridionale). Questo ha permesso di ottenere le temperature di picco metamorfico ed alcuni possibili vincoli sulla storia retrograda di queste rocce. L'uso combinato dei termobarometri Ti-in-quarzo e Zr-in-rutilo su minerali inclusi nel granato ha fornito temperature di  $\approx 850$  °C e pressioni di  $\approx 12$  kbar. Questi valori P-T riferibili al picco metamorfico sembrano confermare le condizioni precedentemente ricavate da altri autori tramite modellizzazione termodinamica degli equilibri di fase e termobarometria classica ( $\approx 850$  °C,  $\approx 12-14$  kbar; Barich et al., 2014). E' però probabile che queste rocce siano state soggette a condizione metamorfiche prossime a quelle di ultra-alta temperatura, come suggerito dalle temperature ottenute dai quarzi di piccole dimensioni al centro dei granati ( $\approx 910$  °C). Temperature prossime ai 900 °C non erano mai state riportate in letteratura per queste rocce.

Le temperature ottenute applicando il termometro Ti-in-quarzo sul quarzo in matrice ( $\approx 650-700$  °C) sono decisamente inferiori rispetto a quelle precedentemente calcolate per le condizioni di post-picco tramite modellizzazione termodinamica degli equilibri di fase e termobarometria classica ( $\approx 800-850$  °C; Barich et al., 2014). Esse rappresentano quindi un nuovo vincolo all'evoluzione P-T subsolidus di queste rocce e sono riferibili sia alle fasi terminali di cristallizzazione di un fuso anatectico di composizione granitica (nel caso del quarzo di più grandi dimensioni nei leucosomi) che alla parziale riequilibrio durante la ricristallizzazione dinamica (nel caso dei quarzi a grana fine nella matrice che presentano bordi lobati irregolari).

L'applicazione del termometro Ti-in-zircone sul bordo dello zircone incluso nelle parti esterne del granato e nella matrice della roccia ha fornito temperature inferiori di circa cento gradi rispetto alle temperature di picco ( $\approx 750-770$  °C). Questa apparente discrepanza può essere interpretata come conseguenza della cristallizzazione tardiva dello zircone, a causa della sottosaturazione in Zr del fuso

anatettico alle temperature di picco. Se corretta, questa interpretazione porrebbe un ulteriore vincolo alla storia post-picco metamorfico di queste rocce. Tuttavia, le temperature ottenute dallo zircone potrebbero anche riferirsi ad un secondo evento anatettico ed uno studio geocronologico, da accoppiare a quello termometrico, è necessario per gli zirconi della sequenza di Jubrique al fine di avvalorare o screditare questa ipotesi.

Il presente lavoro conferma che quarzo, rutilo e zircone coesistenti rappresentano un'associazione mineralogica molto utile per applicazioni termometriche in rocce metamorfiche di alto grado.

## **Ringraziamenti**

Un grazie al Dott. Omar Bartoli e al Prof. Bernardo Cesare per la disponibilità, gli insegnamenti e il tempo dedicato a questo lavoro.

Un grazie anche al Dott. Antonio Acosta-Vigil per i consigli e la disponibilità nel dirimere i dubbi.

Grazie inoltre alle persone che mi hanno aiutato e indirizzato durante le analisi: Dott. Maurizio Petrelli, Leonardo Tauro, Raul Carampin, Andrea Risplendente.

## Bibliografía

- Acosta-Vigil, A., Barich, A., Bartoli, O., Garrido, C. J., Cesare, B., Remusat, L., et al. (2016). The composition of nanogranitoids in migmatites overlying the Ronda peridotites (Betic Cordillera, S Spain): the anatexis history of a polymetamorphic basement. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171, 24.
- Acosta-Vigil, A., Rubatto, D., Bartoli, O., Cesare, B., Meli, S., Pedrera, A., et al. (2014). Age of anatexis in the crustal footwall of the Ronda peridotites, S Spain. *Lithos*, 210–211, 147–167.
- Anczkiewicz, R., Chakraborty, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, D., & Koltonik, K. (2014). Timing, duration and inversion of prograde Barrovian metamorphism constrained by high resolution Lu–Hf garnet dating: A case study from the Sikkim Himalaya, NE India. *Earth and Planetary Science Letters*, 407, 70–81.
- Angel, R. J., Mazzucchelli, M. L., Alvaro, M., Nimis, P., & Nestola, F. (2014). Geobarometry from host-inclusion systems: The role of elastic relaxation. *American Mineralogist*, 99, 2146–2149.
- Angel, R. J., Nimis, P., Mazzucchelli, M. L., Alvaro, M., & Nestola, F. (2015). How large are departures from lithostatic pressure? Constraints from host–inclusion elasticity. *Journal of Metamorphic Geology*, 33, 801–813.
- Argles, T. W., Platt, J. P., & Waters, D. J. (1999). Attenuation and excision of a crustal section during extensional exhumation: the Carratraca Massif, Betic Cordillera, Southern Spain. *Journal of the Geological Society of London*, 156, 149–162.
- Ashley, K. T., Carlson, W. D., Law, R. D., & Tracy, R. J. (2014). Ti resetting in quartz during dynamic recrystallization: mechanism and significance. *American Mineralogist*, 99, 2025–2030.
- Ashley, K. T., Webb, L. E., Spear, F. S., & Thomas, J. B. (2013). P-T-D histories from quartz: a case study of the application of the TitanQ thermobarometer to progressive fabric development in metapelites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14, 3821–3843.
- Azañón, J. M., & Crespo-Blanc, A. (2000). Continental collision, crustal thinning and nappe forming during the pre-Miocene evolution of the Alpujarride complex (Alborán Domain, Betics). *Tectonics*, 19, 549–565.
- Balanyá, J. C., Azañón, J. M., Sánchez-Gómez, M., & García-Dueñas, V. (1993). Pervasive ductile extension, isothermal decompression, and thinning of the Jubrique unit

- in the Paleogene (Alpujárride Complex, western Betics, Spain). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris: Série II*, 316(11), 1595-1601.
- Balanyá, J. C., García-Dueñas, V., Azañon, J. M., & Sánchez-Gómez, M. (1997). Alternating contractional and extensional events in the Alpujárride nappes of the Alborán Domain (Betics, Gibraltar arc). *Tectonics*, 16(2), 226-238.
- Baldwin, J. A., & Brown, M. (2008). Age and duration of ultrahigh-temperature metamorphism in the Ana'polis-Itaucu Complex, Southern Brasilia Belt, central Brazil – constraints from U-Pb geochronology, mineral rare earth element chemistry and trace-element thermometry. *Journal of Metamorphic Geology*, 26, 213–233.
- Baldwin, J. A., Brown, M., & Schmitz, M. D. (2007). First application of titanium-in-zircon thermometry to ultrahigh-temperature metamorphism. *Geology*, 35, 295–298.
- Barich, A., Acosta-Vigil, A., Garrido, C. J., Cesare, B., Tajčmanová, L., & Bartoli, O. (2014). Microstructures and petrology of melt inclusions in the anatectic sequence of Jubrique (Betic Cordillera, S Spain): Implications for crustal anatexis. *Lithos*, 206-207, 303-320.
- Bartoli, O., Acosta-Vigil, A., Tajčmanová, L., Cesare, B., & Bodnar, R. J. (2016). Using nanogranitoids and phase equilibria modeling to unravel anatexis in the crustal footwall of the Ronda peridotites (Betic Cordillera, S Spain). *Lithos*, 256–257, 282–299.
- Bartoli, O., Tajčmanová, L., Cesare, B., & Acosta-Vigil, A. (2013). Phase equilibria constraints on melting of stromatic migmatites from Ronda (S. Spain): insights on the formation of peritectic garnet. *Journal of Metamorphic Geology*, 31, 775–789.
- Bestmann, M., & Pennacchioni, G. (2015). Ti distribution in quartz across a heterogeneous shear zone within a granodiorite: The effect of deformation mechanism and strain on Ti resetting. *Lithos*, 227, 37–56.
- Carson, C. J., Ague, J. J., Grove, M., Coath, C. D., & Harrison, T. M. (2002). U–Pb isotopic behaviour of zircon during upper-amphibolite facies fluid infiltration in the Napier Complex, east Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 199, 287–310.
- Carson, C. J., Powell, R., & Clarke, G. L. (1999). Calculated mineral equilibria for eclogites in CaO–Na<sub>2</sub>O–FeO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O: application to the Pouébo Terrane, Pam Peninsula, New Caledonia. *Journal of Metamorphic Geology*, 17, 9–24.

- Cesare, B., Acosta-Vigil, A., Bartoli, O., & Ferrero, S. (2015). What can we learn from melt inclusions in migmatites and granulites? *Lithos*, *239*, 186–216.
- Cesare, B., Gómez-Pugnaire, M. T., & Rubatto, D. (2003). Residence time of S-type anatectic magmas beneath the Neogene Volcanic Province of SE Spain: a zircon and monazite SHRIMP study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *146*, 28–43.
- Cesare, B., Satish-Kumar, M., Cruciani, G., Pocker, S., & 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.
- Cherniak, D. J. (2000). Pb diffusion in rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *139*, 198–207.
- Cherniak, D. J., & Watson, E. B. (2007). Ti diffusion in zircon. *Chemical Geology*, *242*(3-4), 473-483.
- Cherniak, D. J., Manchester, J., & Watson, E. B. (2007). Zr and Hf diffusion in rutile. *Earth and Planetary Science Letters*, *261*(1–2), 267–279.
- Connolly, J. A., & Kerrick, D. M. (1987). An algorithm and computer program for calculating composition phase diagrams. *Calphad*, *11*, 1–55.
- de Capitani, C., & Brown, T. H. (1987). The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *51*(10), 2639–2652.
- Degeling, H., Eggins, S., & Ellis, D. (2001). Zr budgets for metamorphic reactions, and the formation of zircon from garnet breakdown. *Mineralogical Magazine*, *65*, 749–758.
- Ewing, T. A., Hermann, J., & Rubatto, D. (2013). The robustness of the Zr-in-rutile and Ti-in-zircon thermometers (Ivrea-Verbanò Zone, northern Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *165*, 757–779.
- Ewing, T. A., Rubatto, D., Beltrando, M., & Hermann, J. (2015). Constraints on the thermal evolution of the Adriatic margin during Jurassic continental break-up: U–Pb dating of rutile from the Ivrea–Verbanò Zone, Italy. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *169*, 44.
- Ferry, J. M., & Spear, F. S. (1978). Experimental calibration of the partition of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *66*, 113–117.

- Ferry, J. M., & Watson, E. B. (2007). New thermodynamic models and revised calibrations for Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *154*, 429–427.
- Fraser, G., Ellis, D., & Eggins, S. (1997). Zirconium abundance in granulite-facies minerals, with implications for zircon geochronology in high-grade rocks. *Geology*, *25*, 607–610.
- García-Casco, A., & Torres-Roldán, R. L. (1996). Disequilibrium induced by fast decompression in St-Bt-Grt-Ky-Sil-And metapelites from the Betic Belt (Southern Spain). *Journal of Petrology*, *37*, 1207–1239.
- Ghent, E. D., & Stout, M. Z. (1984). TiO<sub>2</sub> activity in metamorphosed pelitic and basic rocks: principles and applications to metamorphism in southeastern Canadian Cordillera. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *86*, 248–255.
- Groppo, C., Rolfo, F., & Indares, A. (2012). Partial melting in the Higher Himalayan Crystallines of Eastern Nepal: the effect of decompression and implications for the "channel flow" model. *Journal of Petrology*, *53*, 1057–1088.
- Haertel, M., Herwegh, M., & Pettke, T. (2013). Titanium-in-quartz thermometry on synkinematic quartz veins in a retrograde crustal-scale normal fault zone. *Tectonophysics*, *608*, 468–481.
- Harley, S. L. (1998). On the occurrence and characterisation of ultrahigh-temperature (UHT) crustal metamorphism. In P. J. Treloar, & P. O'Brien (A cura di), *What Controls Metamorphism and Metamorphic Reactions?* (Vol. 138, p. 75–101). Special Publication Geological Society of London.
- Hidas, K., Booth-Rea, G., Garrido, C. J., Martínez-Martínez, J. M., Padrón-Navarta, J. A., Konc, Z., et al. (2013). Backarc basin inversion and subcontinental mantle emplacement in the crust: kilometre-scale folding and shearing at the base of the proto-Alborán lithospheric mantle (Betic Cordillera, southern Spain). *Journal of the Geological Society*, *170*, 47–55.
- Holdaway, M. J., & Lee, S. M. (1977). Fe-Mg cordierite stability in high-grade pelitic rocks based on experimental, theoretical and natural observations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *63*, 175–198.
- Holland, T. J., & Powell, R. (1998). An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, *16*, 309–343.
- Holness, M. B., Cesare, B., & Sawyer, E. W. (2011). Melted rocks under the microscope: microstructures and their interpretation. *Elements*, *7*(4), 247–252.



- Huang, R., & Audétat, A. (2012). The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: a critical examination and re-calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *84*, 75-89.
- Kawakami, T., Yamaguchi, I., Miyake, A., Shibata, T., Maki, K., Yokoyama, T. D., et al. (2013). Behavior of zircon in the upper-amphibolite to granulite facies schist/migmatite transition, Ryoke metamorphic belt, SW Japan: constraints from the melt inclusions in zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *165*, 576–591.
- Kohn, M. J. (2014). "Thermoba-Raman-try": Calibration of spectroscopic barometers and thermometers for mineral inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, *338*, 187-196.
- Kohn, M. J. (2014). "Thermoba-Raman-try": Calibration of spectroscopic barometers and thermometers for mineral inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, *388*, 187–196.
- Kooijman, E., Mezger, K., & Berndt, J. (2010). Constraints on the U–Pb systematics of metamorphic rutile from in situ LA-ICP-MS analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, *293*(3–4), 321–330.
- Kooijman, E., Smit, M. A., Mezger, K., & Berndt, J. (2012). Trace element systematics in granulite facies rutile: implications for Zr geothermometry and provenance studies. *Journal of Metamorphic Geology*, *30*(4), 397–412.
- Korhonen, F. J., Clark, C., Brown, M., & Taylor, R. J. (2014). Taking the temperature of Earth's hottest crust. *Earth and Planetary Science Letters*, *408*, 341–354.
- Landtwing, M. R., & Pettke, T. (2005). Relationships between SEM-cathodoluminescence response and trace-element composition of hydrothermal vein quartz. *American Mineralogist*, *90*, 122–131.
- Liu, Y. C., Deng, L. P., Gu, X. F., Groppo, C., & Rolfo, F. (2015). Application of Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers to constrain high-temperature metamorphism in eclogites from the Dabie orogen, central China. *Gondwana Research*, *27*, 410–423.
- Loomis, T. P. (1972). Diapiric emplacement of the ronda high-temperature ultramafic intrusion, southern Spain. *Geological Society of America Bulletin*, *83*, 2475-2496.
- Luvizotto, G. L., & Zack, T. (2009). Nb and Zr behavior in rutile during high-grade metamorphism and retrogression: an example from the Ivrea-Verbano Zone. *Chemical Geology*, *261*(3–4), 303–317.

- Maas, A. T., & Henry, D. J. (2002). Heterogeneous growth and dissolution of sillimanite in migmatites: evidence from cathodoluminescence imaging. Denver.
- Martín-Algarra, A. (1987). Evolución geológica alpina del contacto entre las Zonas Internas y las Zonas Externas de la Cordillera Bética . (*PhD Thesis*) *Universidad de Granada*, 1171.
- Massonne, H. J. (2014). Wealth of P-T-t information in medium-high grade metapelites: example from the Jubrique Unit of the betic Cordillera, S Spain. *Lithos*, *208*, 137–157.
- Mazzoli, S., & Martín-Algarra, A. (2011). Deformation partitioning during transpressional emplacement of a ‘mantle extrusion wedge’: the Ronda peridotites, western Betic Cordillera, Spain. *Journal of the Geological Society of London*, *168*, 373–382.
- Meyer, M., John, T., Brandt, S., & Klemd, R. (2011). Trace element composition of rutile and the application of Zr-in-rutile thermometry to UHT metamorphism (Epupa Complex, NW Namibia). *Lithos*, *126*(3–4), 388–401.
- Möller, A., O'Brien, P. J., Kennedy, A., & Kröner, A. (2003). Linking growth episodes of zircon and metamorphic textures to zircon chemistry: an example from the ultrahigh-temperature granulites of Rogaland (SW Norway). In D. Vance, W. Müller, & I. M. Villa (A cura di), *Geochronology: Linking the Isotopic Record with Petrology and Textures* (Vol. 220, p. 65–81). Geological Society of London Special Publication.
- Obata, M. (1980). The Ronda peridotite: garnet, spinel and plagioclase lherzolite facies and the P-T trajectories of a high-temperature mantle intrusion. *Journal of Petrology*, *21*, 533–572.
- Orozco, M., Alonso-Chaves, F. M., & Nieto, F. (1998). Development of large north-facing folds and their relation to crustal extension in the Alborán Domain. *Tectonophysics*, *298*, 271-95.
- Ostapenko, G. T., Gamarnik, M. Y., Gorogotskaya, L. I., Kuznetsov, G. V., Tarashchan, A. N., & Timishkova, L. P. (1987). Isomorphism of titanium substitution for silicon in quartz: experimental data. *Mineral Zh*, *9*, 30-40.
- Ostapenko, G. T., Tarashchan, A. N., & Mitsyuk, B. M. (2007). Rutile-quartz geothermobarometer. *Geochemistry International*, *45*, 506-550.
- Pape, J., Mezger, K., & Robyr, M. (2016). A systematic evaluation of the Zr-in-rutile thermometer in ultra-high temperature (UHT) rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *171*, 44.

- Pattison, D. R., Chacko, T., Farquhar, J., & McFarlane, C. R. (2003). Temperatures of granulite-facies metamorphism: constraints from experimental phase equilibria and thermobarometry corrected for retrograde exchange. *Journal of Petrology*, *44*, 867–900.
- Pearce, N. J., Perkins, W. T., Westgate, J. A., Gorton, M. P., Jackson, S. E., Neal, C. R., et al. (1997). A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, *21*(1), 115-144.
- Petrelli, M., Perugini, D., Alagna, E., Poli, G., & Peccerillo, A. (2008). Spatially resolved and bulk trace element analysis by Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Periodico di Mineralogia*, *77*, 3-21.
- Platt, J. P., & Whitehouse, M. J. (1999). Early Miocene high-temperature metamorphism and rapid exhumation in the Betic Cordillera (Spain): evidence from U-Pb zircon ages. *Earth and Planetary Science Letters*, *171*(4), 591-605.
- Platt, J. P., Argles, T. W., Carter, A., Kelley, S. P., Whitehouse, M. J., & Lonergan, L. (2003). Exhumation of the Ronda peridotite and its crustal envelope: constraints from thermal modelling of a P-T-time array. *Journal of the Geological Society*, *160*, 655-676.
- Platt, J. P., Behr, W. M., Johansen, K., & Williams, J. R. (2013). The Betic-Rif arc and its orogenic hinterland: A review. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, *41*, 14.1-14.45.
- Powell, R., Holland, T. J., & Worley, B. (1998). Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC. *Journal of Metamorphic Geology*, *16*, 577–588.
- Roberts, M. P., & Finger, F. (1997). Do U–Pb zircon ages from granulites reflect peak metamorphic conditions? *Geology*, *25*(4), 319-322.
- Ruiz Cruz, M. D., & Sanz de Galdeano, C. (2014). Garnet variety and zircon ages in UHP metasedimentary rocks from the Jubrique zone (Alpujárride Complex, Betic Cordillera, Spain): evidence for a pre-Alpine emplacement of the Ronda peridotite. *International Geology Review*, *56*, 845-868.
- Sanz de Galdeano, C., & Andreo, B. (1995). Structure of Sierra Blanca (Alpujárride complex, west of the Betic Cordillera). *Estudios Geológicos*, *51*, 43–55.
- Sawyer, E. W. (2008). Working with migmatites: nomenclature for the constituent parts. In *Working with migmatites* (p. 1-28). Mineralogical Association of Canada.

- Sawyer, E. W., Cesare, B., & Brown, M. (2011). When the continental crust melts. *Elements*, 7(4), 229-234.
- Soto, J. I., & Platt, J. P. (1999). Petrological and structural evolution of high-grade metamorphic rocks from the floor of the Alborán Sea basin, western Mediterranean. *Journal of Petrology*, 40, 21–60.
- Štípská, P., Schulmann, K., & Powell, R. (2008). Contrasting metamorphic histories of lenses of high-pressure rocks and host migmatites with a flat orogenic fabric (Bohemian Massif, Czech Republic): a result of tectonic mixing within horizontal crustal flow? *Journal of Metamorphic Geology*, 26, 623–646.
- Taylor-Jones, K., & Powell, R. (2015). Interpreting zirconium-in-rutile thermometric results. *Journal of Metamorphic Geology*, 33, 115–122.
- Thomas, J. B., Watson, E. B., Spear, F. S., & Wark, D. A. (2015). TitaniQ recrystallized: experimental confirmation of the original Ti-in-quartz calibrations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169, 27.
- Thomas, J. B., Watson, E. B., Spear, F. S., Shemella, P. T., Nayak, S. K., & Lanzirotti, A. (2010). TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(5), 743-759.
- Thompson, A. B. (1976). Mineral reactions in pelitic rocks: II. Calculations of some P-T-X (Fe-Mg) phase relationships. *American Journal of Science*, 276, 425–454.
- Tomkins, H. S., Powell, R., & Ellis, D. J. (2007). The pressure dependence of zirconium-in-rutile thermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 25(6), 703-713.
- Torre-Roldán, R. L. (1981). Plurifacial metamorphic evolution of the Sierra Barmeja peridotite aureole (Southern Spain). *Estudios geológicos*, 37, 115-134.
- Tubía, J. M., Cuevas, J., & Esteban, J. J. (2013). Localization of deformation and kinematics shift during the hot emplacement of the Ronda peridotites (Betic Cordilleras, southern Spain). *Journal of Structural Geology*, 50, 148–160.
- Vanderhaeghe, O. (2001). Melt segregation, pervasive melt migration and magma mobility in the continental crust: the structural record from pores to orogens. *Physics and Chemistry of the Earth*, 26, 213-223.
- Vavra, G., Schmid, R., & Gebauer, D. (1999). Internal morphology, habit and U-Th-Pb microanalysis of amphibolite-to-granulite facies zircons: geochronology of the Ivrea Zone (Southern Alps). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134, 380–404.

- Wark, D. A., & Watson, E. B. (2006). TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152(6), 743-754.
- Watson, E. B., Wark, D. A., & Thomas, J. B. (2006). Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151, 413-433.
- White, R. W., Powell, R., & Holland, T. J. (2001). Calculation of partial melting equilibria in the system Na<sub>2</sub>O–CaO–K<sub>2</sub>O–FeO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O (NCKFMASH). *Journal of Metamorphic Geology*, 19, 139–154.
- White, R. W., Powell, R., & Holland, T. J. (2007). Progress relating to calculation of partial melting equilibria for metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, 25, 511–527.
- White, R. W., Stevens, G., & Johnson, T. E. (2011). Is the crucible reproducible? Reconciling melting experiments with thermodynamic calculations. *Elements*, 7, 241–246.
- Whitehouse, M. J., & Platt, J. P. (2003). Dating high-grade metamorphism—constraints from rare-earth elements in zircon and garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145, 61-74.
- Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185-187.
- Yakymchuk, C., Brown, M., Clark, C., Korhonen, F. J., Piccoli, P. M., Siddoway, C. S., et al. (2015). Decoding polyphase migmatites using geochronology and phase equilibria modeling. *Journal of Metamorphic Geology*, 33, 203–230.
- Zack, T., Moraes, R., & Kronz, A. (2004a). Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of a rutile thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148, 471-488.