

La petrologia sperimentale ad alta pressione e temperatura e la conoscenza della Terra inaccessibile.



SPAISS 25-30 luglio 2022
(Cefalù)

Silvio G. Rotolo

Dip. di Scienze della Terra e del Mare
Università di Palermo

La petrologia sperimentale ad alta **T** e **P** e alcuni degli strumenti analitici collegati: viaggio verso l'interno della Terra

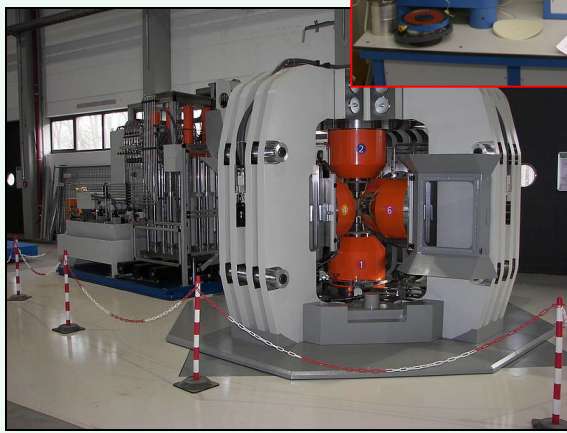
piston-cylinder



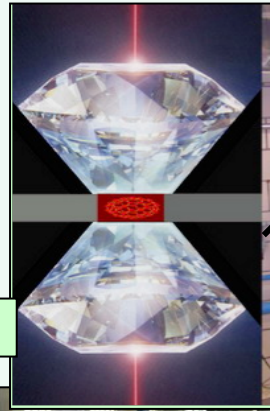
autoclavi



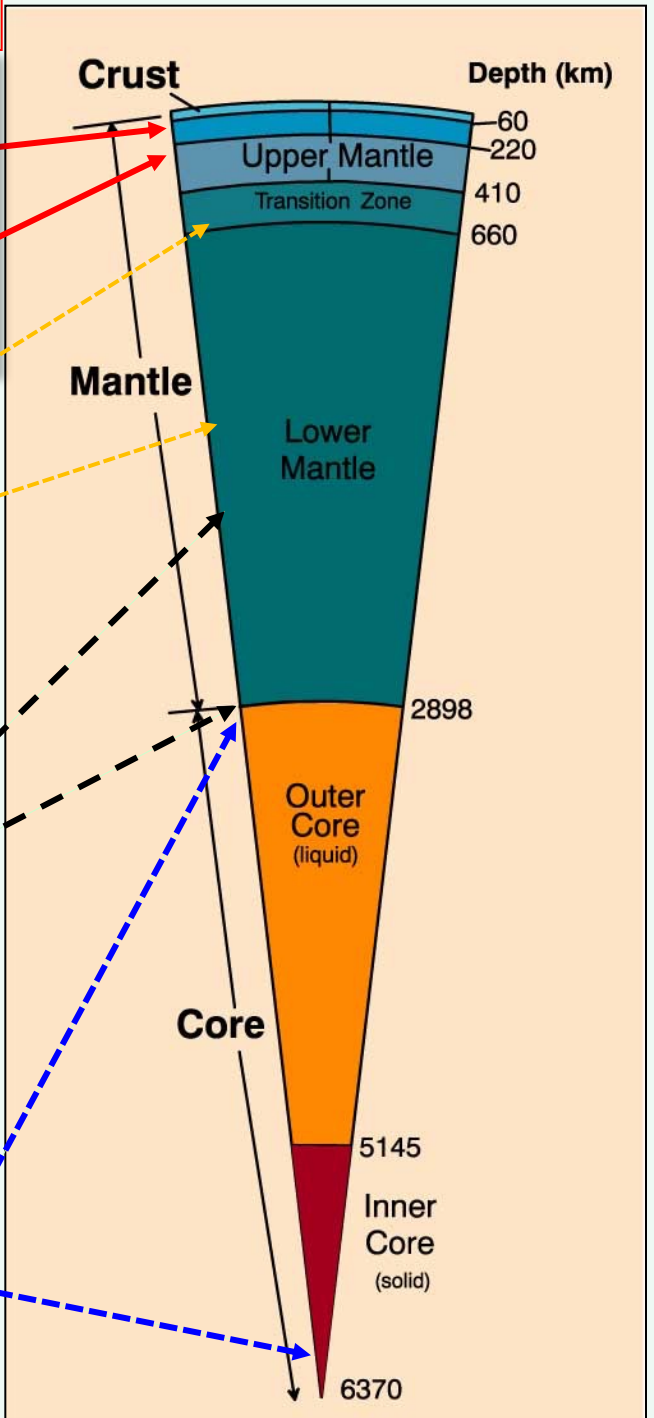
Multi-anvil



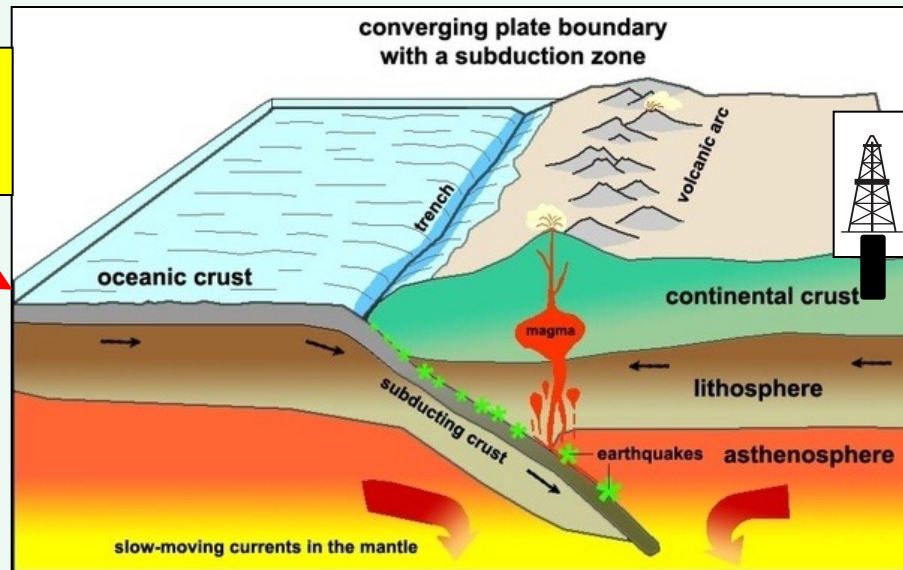
Cella a diamante



cannoni per esperimenti con le onde d'urto



1) **Crosta oceanica** (spessore 7-10 km)
 composizione mafica: $\text{SiO}_2 = 50\%$.



Max trivellazione
 12 km

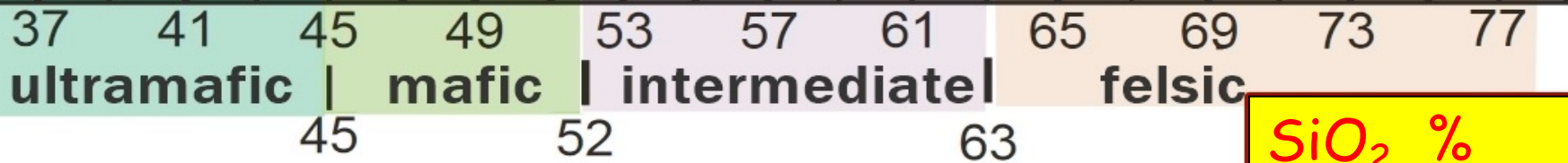
2) **Crosta continentale** (spessore 30-60 km)

costituita da:

- (i) rocce sedimentarie nei primi 5-10 km (circa);
- (ii) rocce metamorfiche da profondità > 5-10 km (circa);
- (iii) intrusioni di magma **basico** o **acido** (tutte le profondità).

Crosta oceanica

Crosta continentale



SiO₂ %

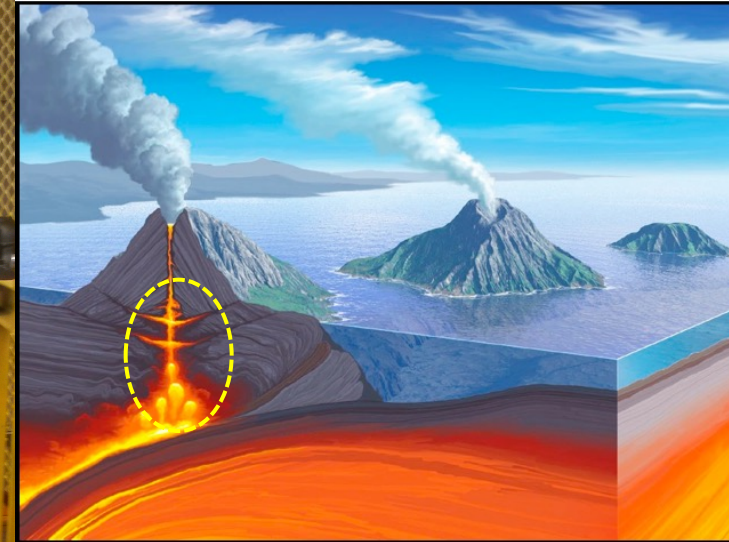
Autoclavi per esperimenti a basse pressioni, la P è trasmessa da gas argon nell' autoclave (=bomba) al cui interno si trova la capsula contenente il campione.

Si usano queste autoclavi ($P \text{ max } 6 \text{ kbar} = 20 \text{ km di profondità}$) per riprodurre le condizioni dei magmi nelle *camere magmatiche cristalli*.

$P \text{ max } = 1 \text{ kb}$



$P \text{ max } = 6 \text{ kb}$



Esperimenti di cristallizzazione su un' eruzione esplosiva sono finalizzati alla determinazioni delle condizioni pre-eruttive (T, P, H₂O disciolta nel fuso)



Si inizia dallo *starting material* che si vuole 'riportare' alle condizioni della camera magmatica

vescicole

pirosseno

feldspato

fuso

Foto al SEM del campione naturale, lo starting material degli esperimenti



1 mm HT = 15 kV Mag = 35 X



-Lo *starting material* si
polverizza ,

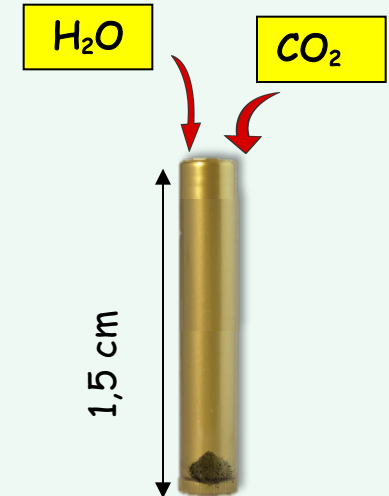
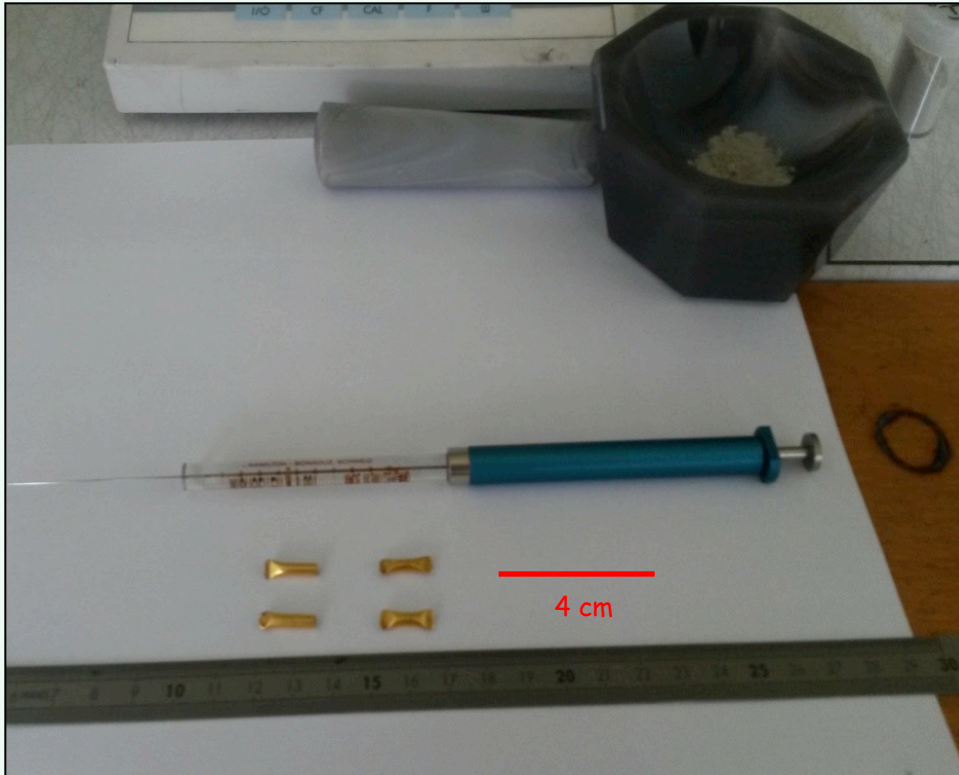
- si porta a fusione in aria
(1300-1400 ° C per 2-3 h),

-si 'congela' in acqua, formando
lo '*starting glass*'.

Preparazione dell' esperimento

Nelle capsule sperimentali (Au, Pt, Ag-Pd) si caricano:

- *starting glass* (30 mg)
- H₂O distillata
- CO₂ (in forma di *ossalato di Ag*: Ag₂C₂O₄),

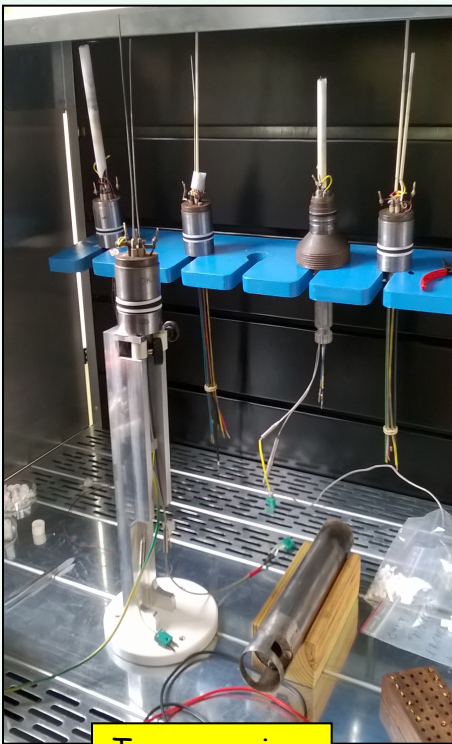
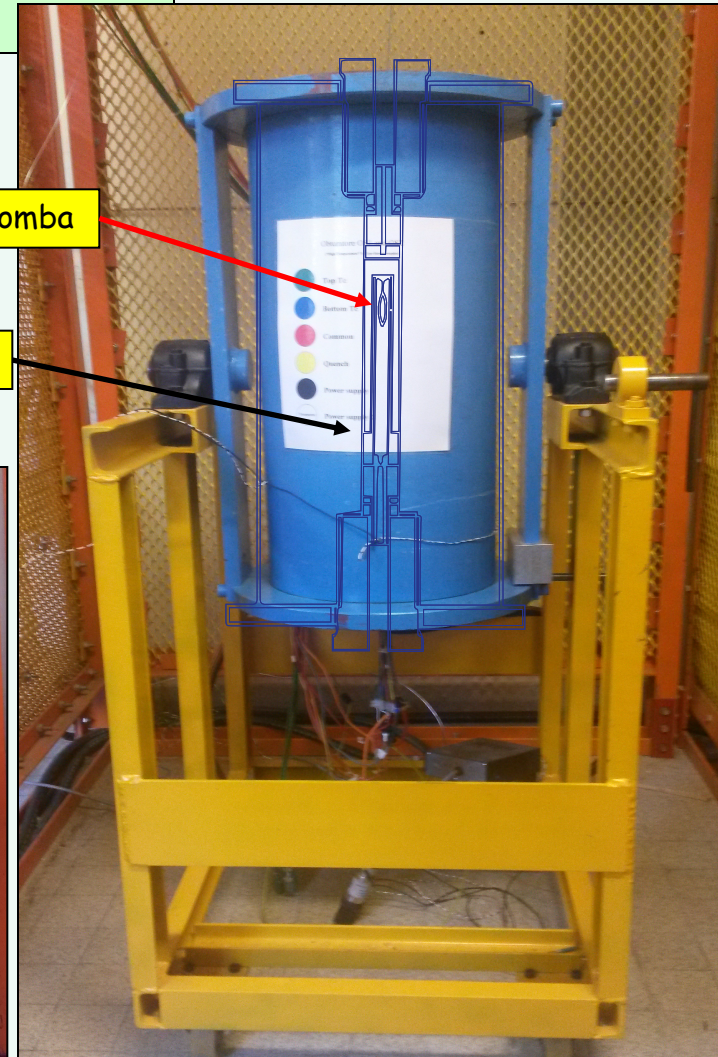


Le autoclavi a riscaldamento interno (bombe) per gli esperimenti a 'bassa' Pressione , P max 5-6 kbar (controllo accurato di P, T, fO_2)



Hot spot della bomba

Zona fredda

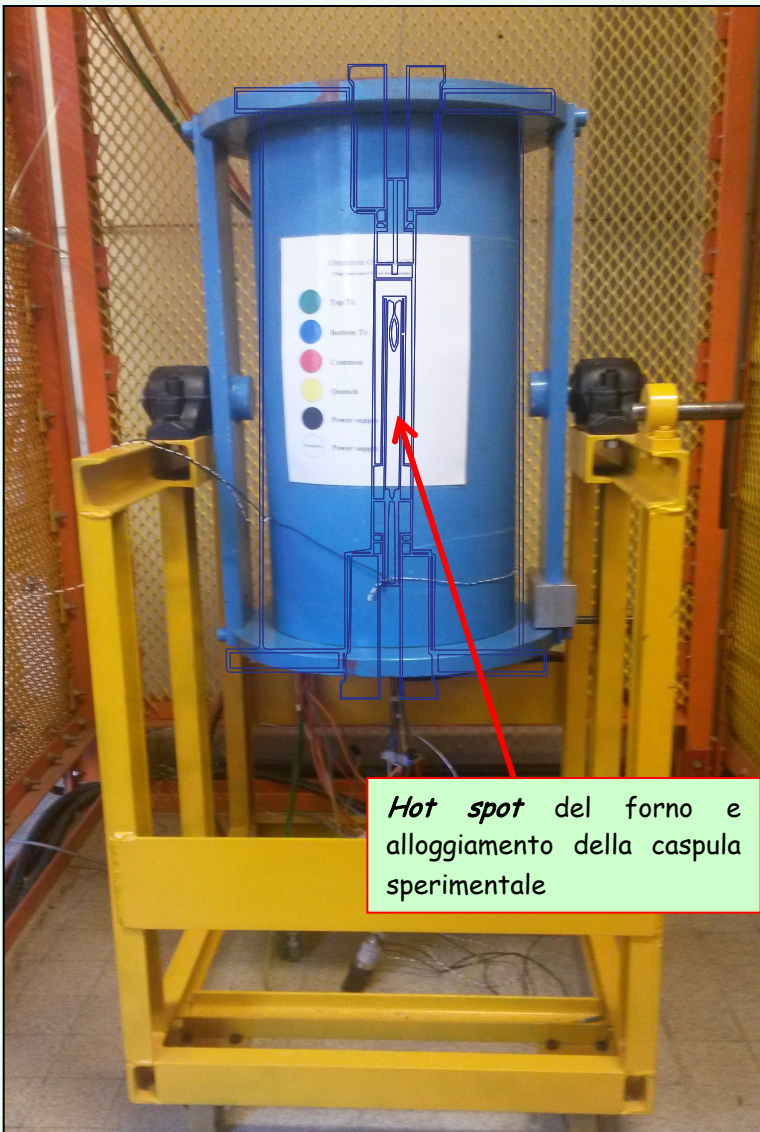


Termocoppie

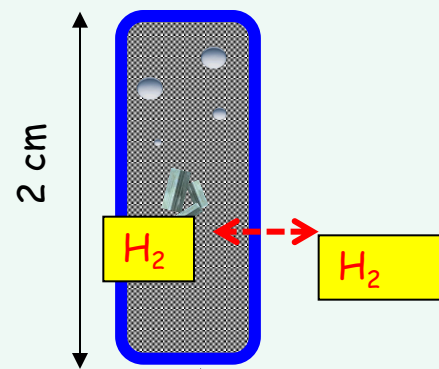


Oltre al controllo accuratissimo di T e P è fondamentale controllare anche *la fugacità d'ossigeno* (fO_2), perché le condizioni più o meno ossidanti/riducenti possono influenzare fortemente la stabilità di minerali contenenti Fe

la fO_2 si controlla in vari modi, nelle autoclavi di bassa P mescolando piccolissime quantità di *idrogeno* (2- 5 bar) al gas inerte che trasmette all' autoclave → alla capsula

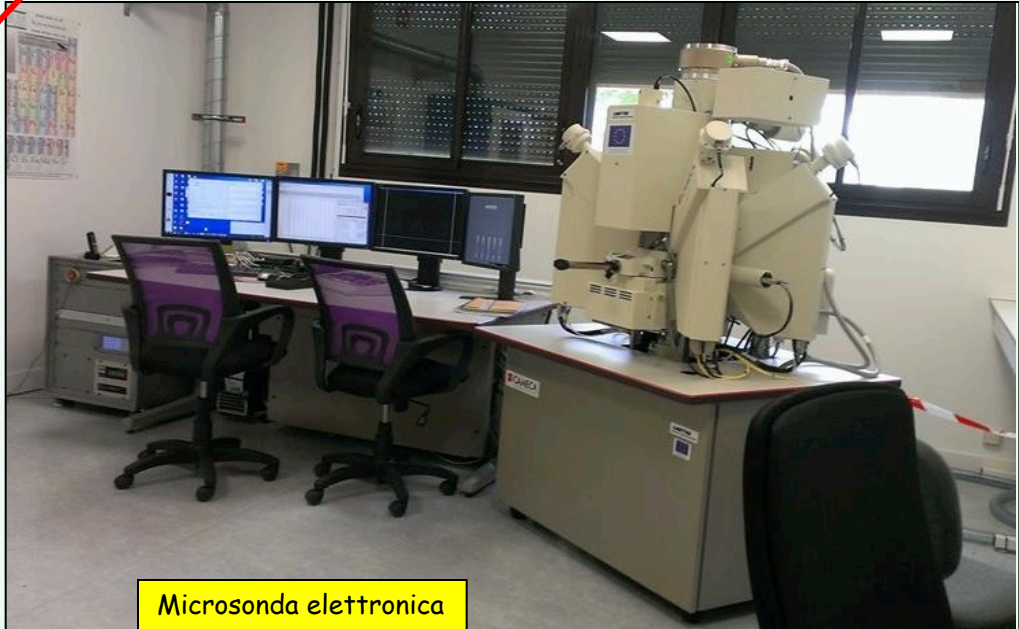
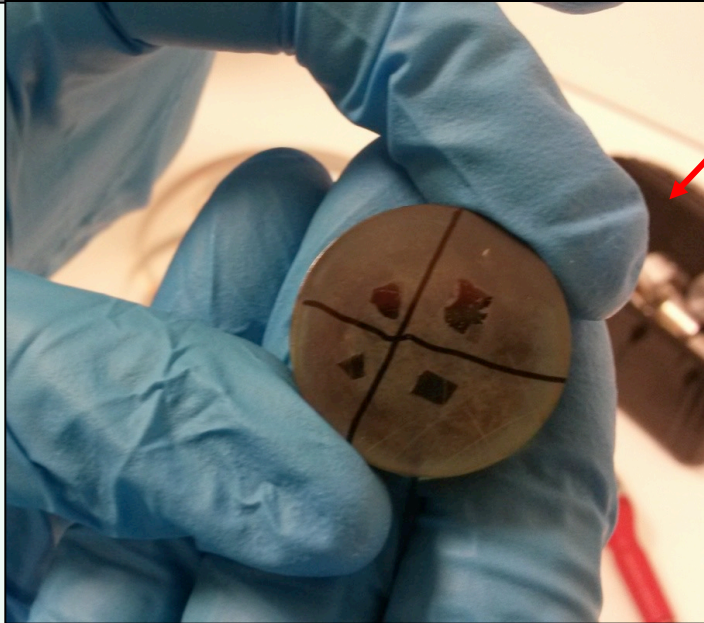
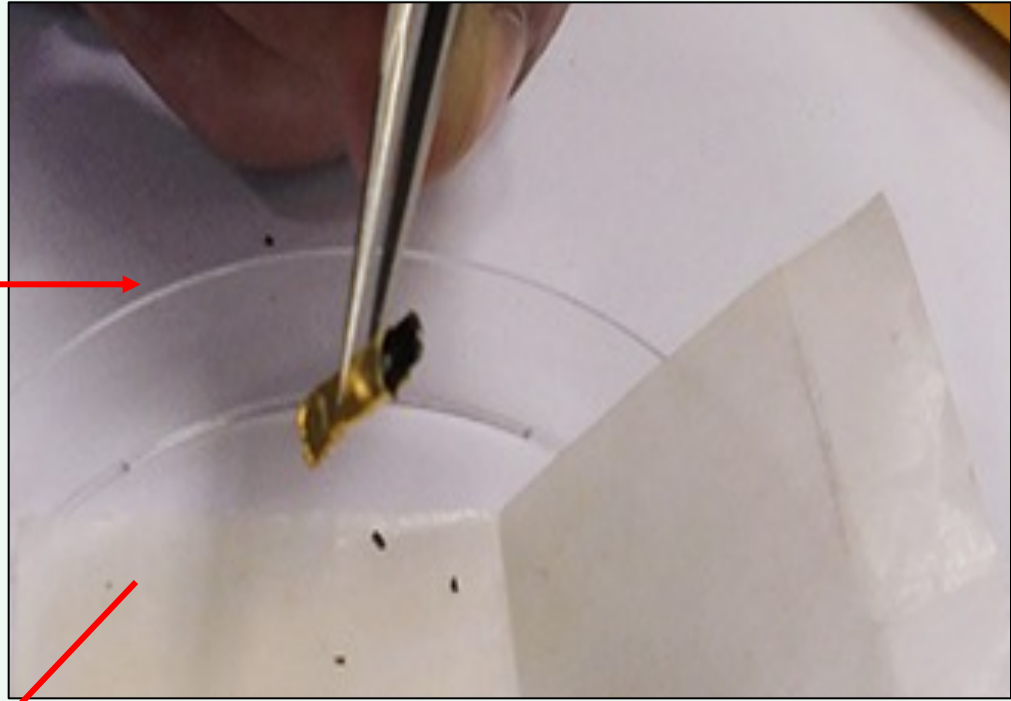
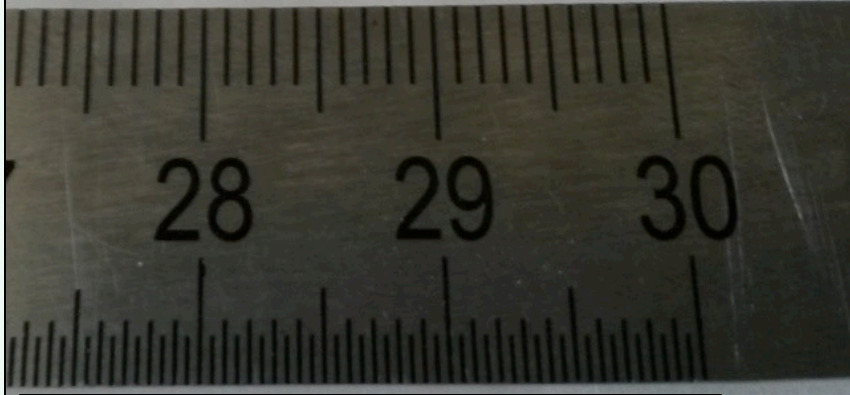
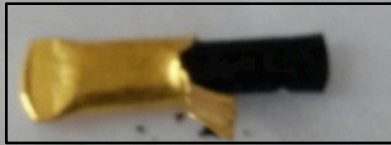


Hot spot del forno e alloggiamento della capsula sperimentale



Capsula di Pt con lo starting material

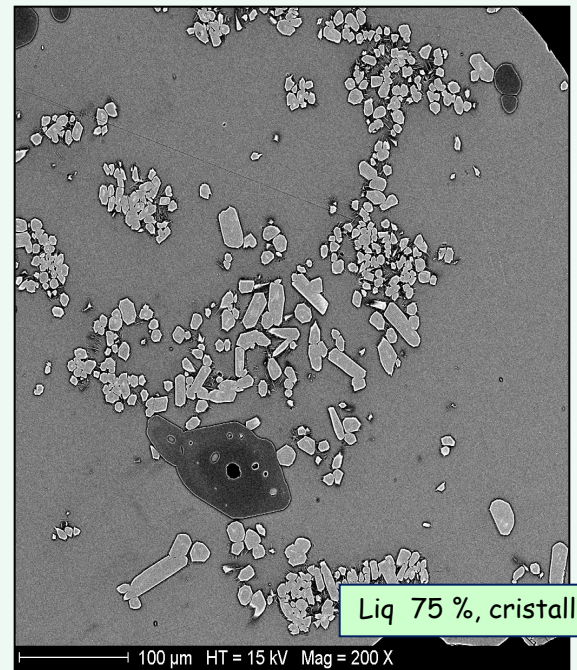
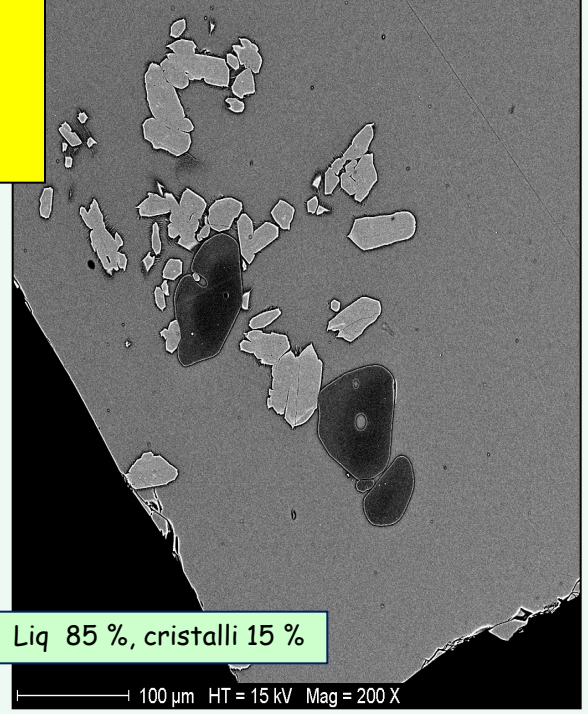
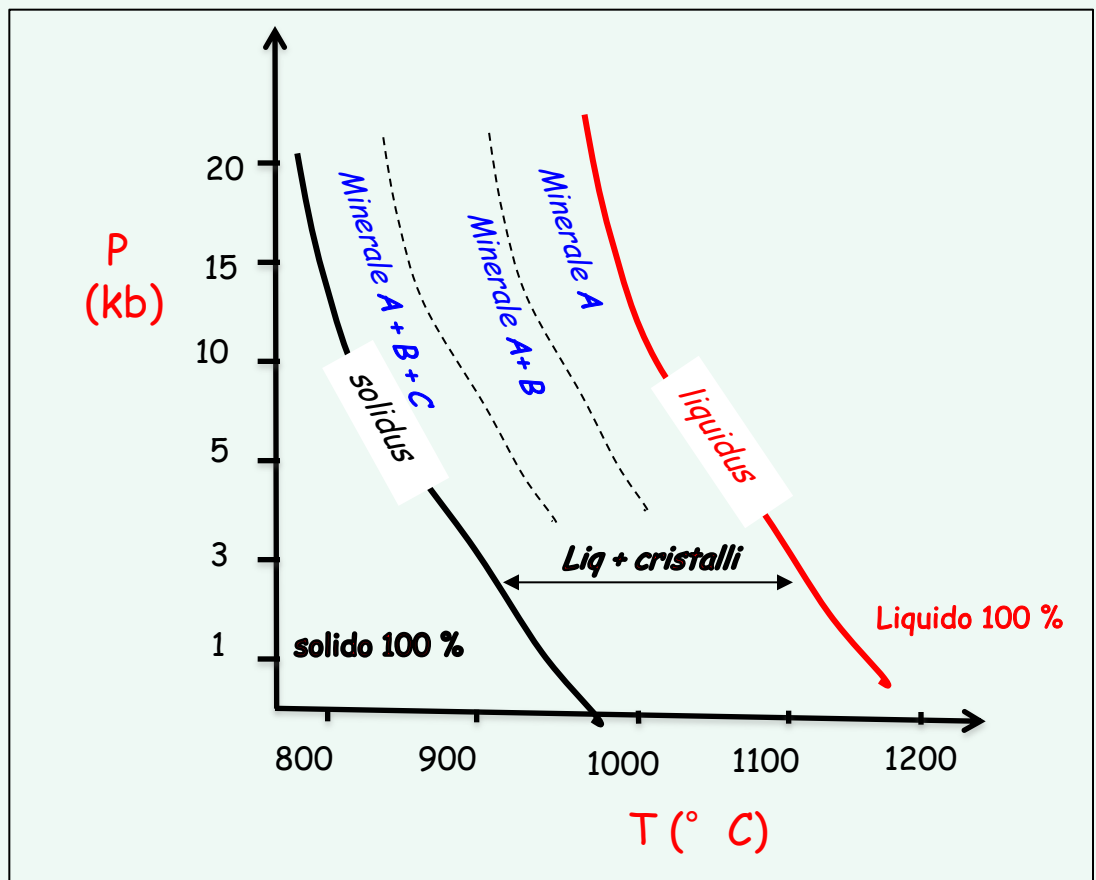
Dopo l' esperimento:



Microsonda elettronica

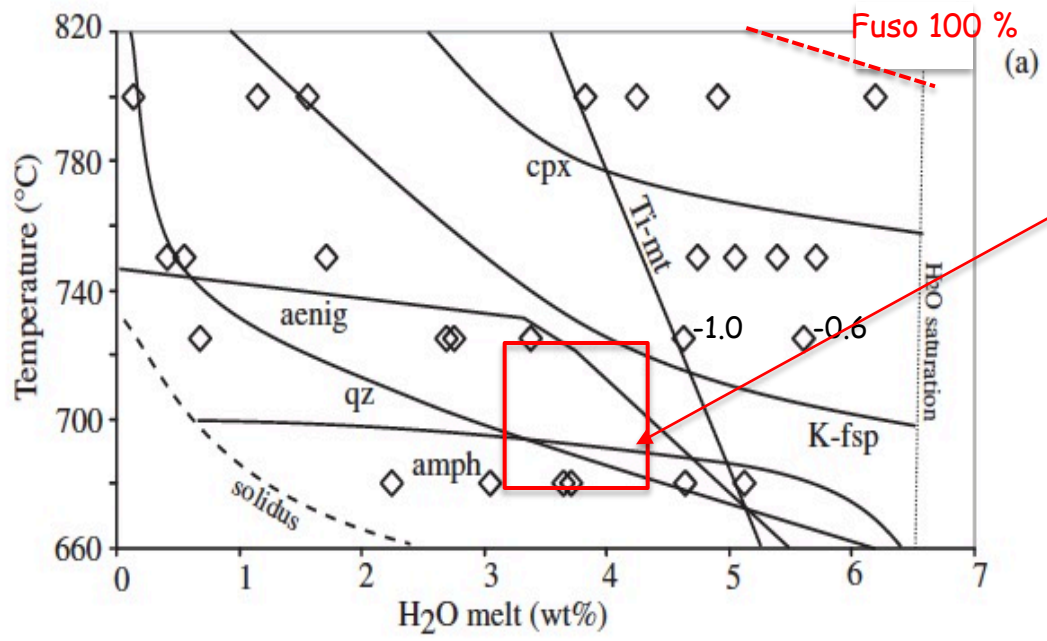
Foto al SEM di esperimenti
near-liquidus su magmi di
Stromboli

Relazioni di fase (curve di *solidus* e di
liquidus) per un sistema *basaltico* (+ H₂O)



EQUILIBRI SPERIMENTALI DI FASE

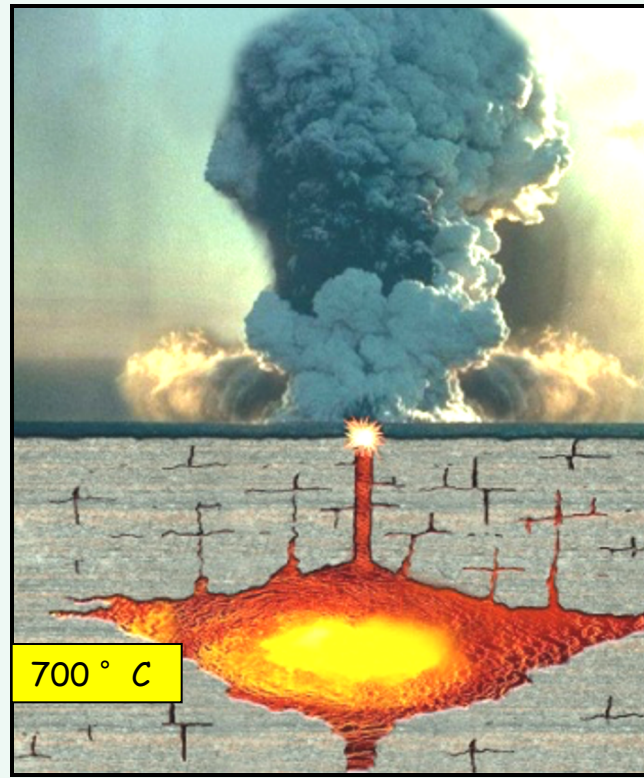
A P= 1.5 kbar (5 km di profondità)



Di Carlo et al., 2010, J.Pet.

Quando ,
1) Abbondanze % di minerali
2) composizioni di fuso e minerali
Risultano vicine a quelle del campione naturale *si sono individuate le condizioni pre-eruttive di quel magma*

4 km



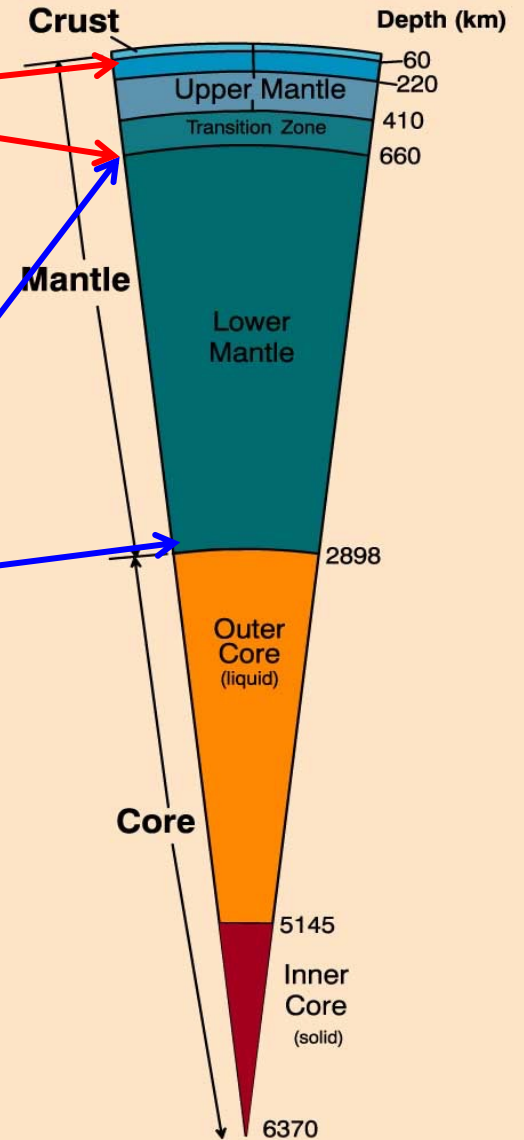
E adesso si scende nel mantello.....

- **MANTELLO SUPERIORE** (solido quasi totalmente):
da 10-60 km ai 670 (attenzione: dai 410 ai 670 km si chiama
zona di transizione).

Composizione: ultramafica

- **MANTELLO INFERIORE** (solido):
dai 670 ai 2900 km.

Composizione: ultramafica



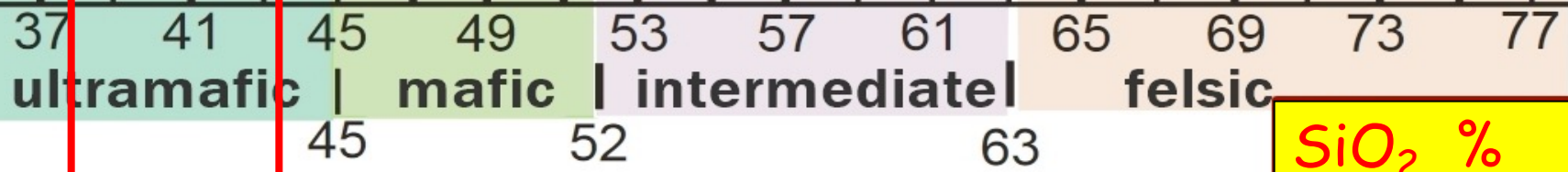
Mantle

Core

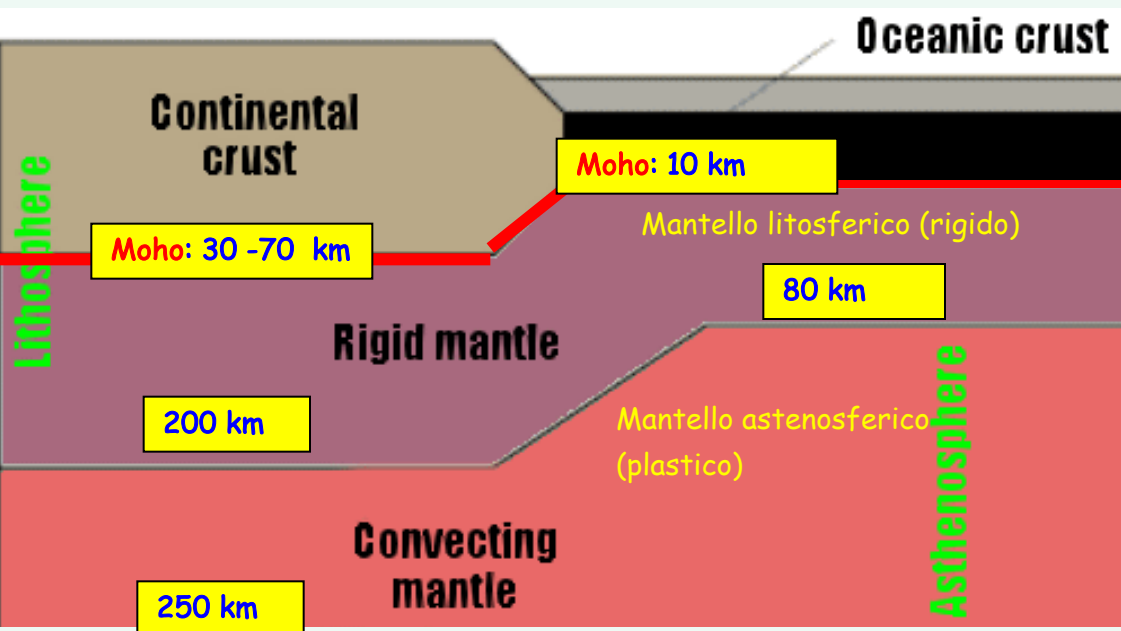
Mantello

Crosta oceanica

Crosta continentale



SiO₂ %



Definizione reologica:

LITOSFERA, rigida, fragile
 = (crosta + mantello litosferico).
 Limite inf.: 80-200 km.

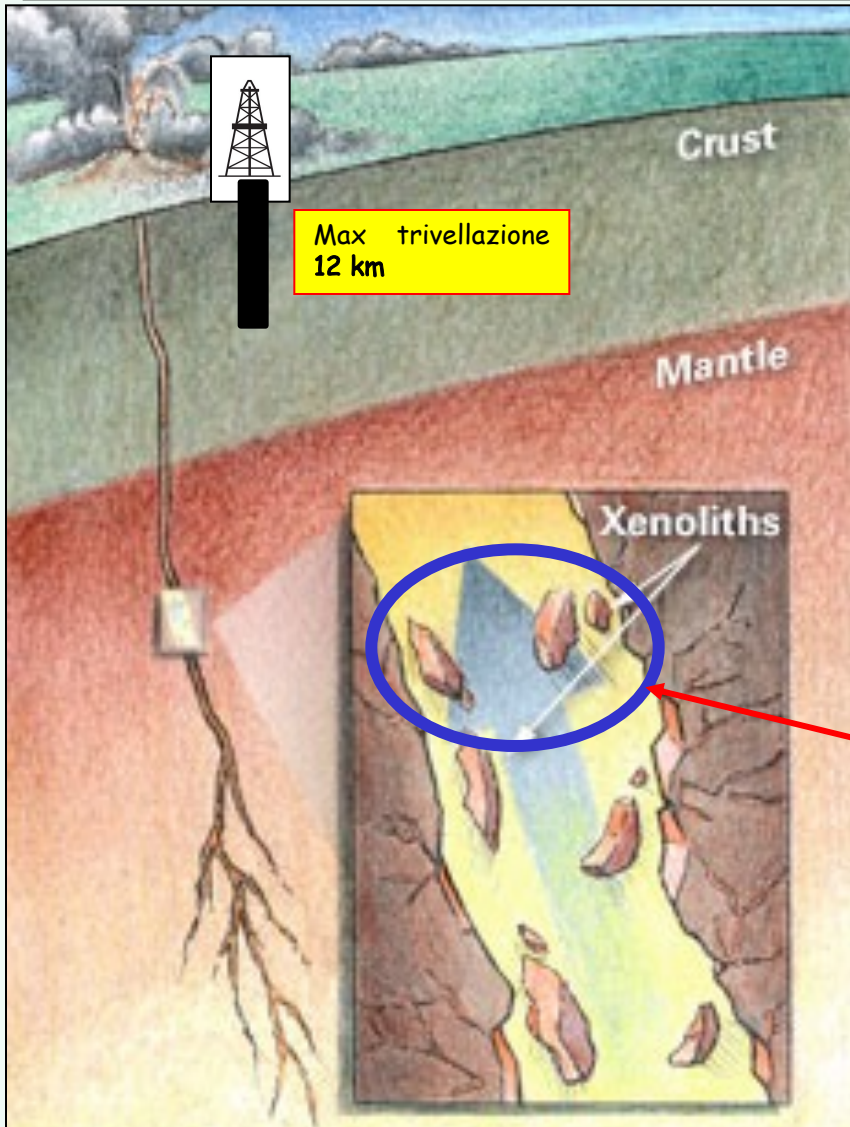
Astenosfera, solida, si deforma
 duttilmente => mantello
 convettivo.

Comportamento duttile per:

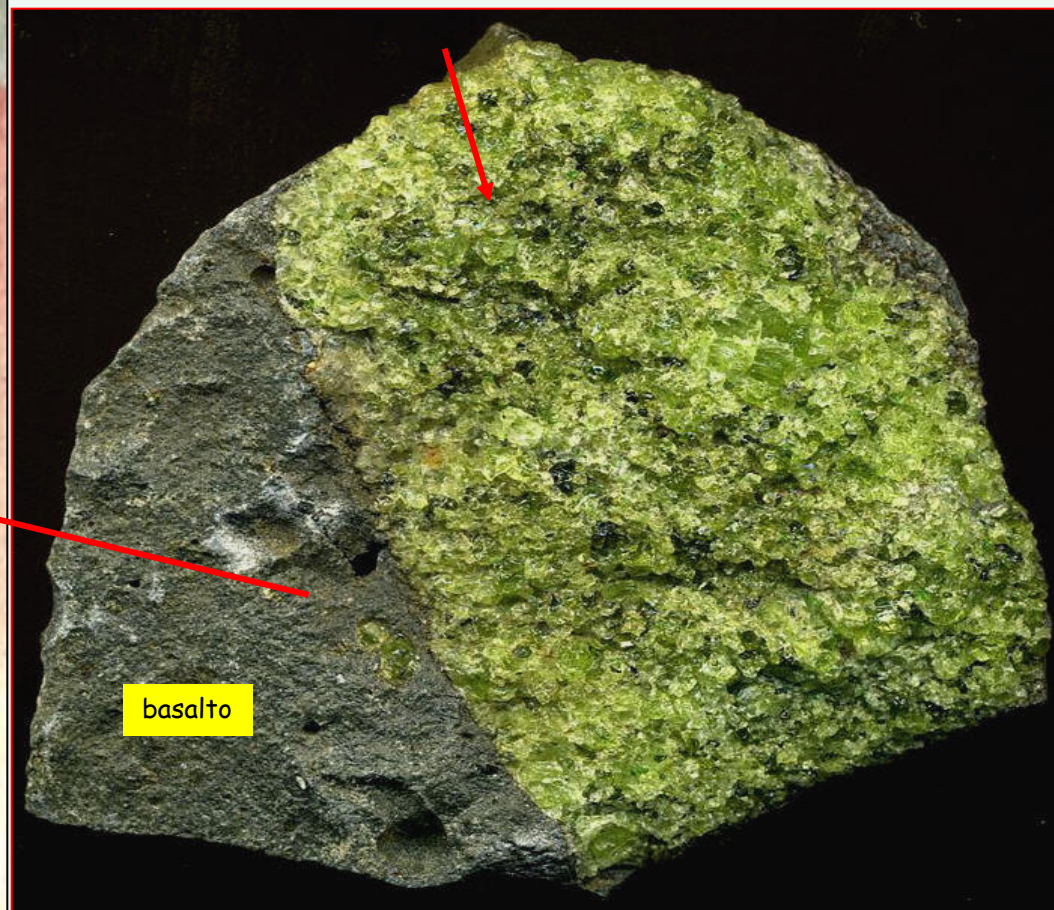
- (i) prossimità alla T di fusione ($T_{mant}/T_{fus} \geq 0.9$);
- (i) presenza di piccolissime quantità di fuso (1-2 %)

La presenza di **xenoliti di peridotite** in una moltitudine di basalti di accertata *origine profonda*, è la più semplice evidenza che:

- il mantello è **costituito da peridotiti** (roccia costituita da *olivina* > *pirosseni*),
- c'è un legame genetico **mantello peridotitico** ↔ **basalti**.



Peridotite (roccia ultramafica costituente il mantello). Costituita da *olivina* > *pirosseni*

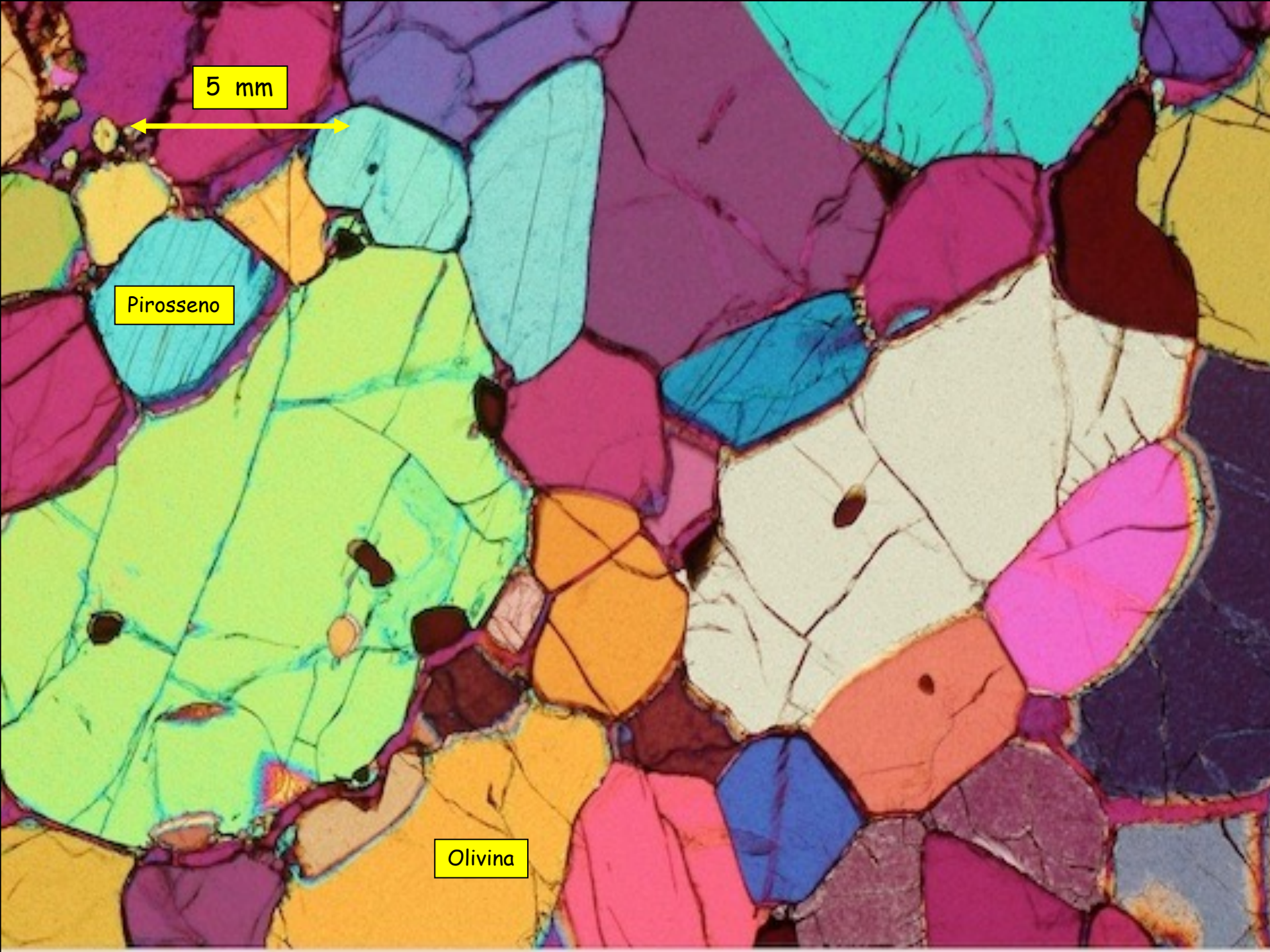


Incluso di *peridotite* in basalto



olivina

pirosseni

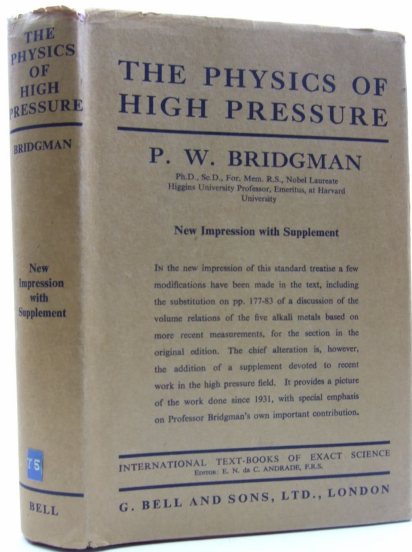
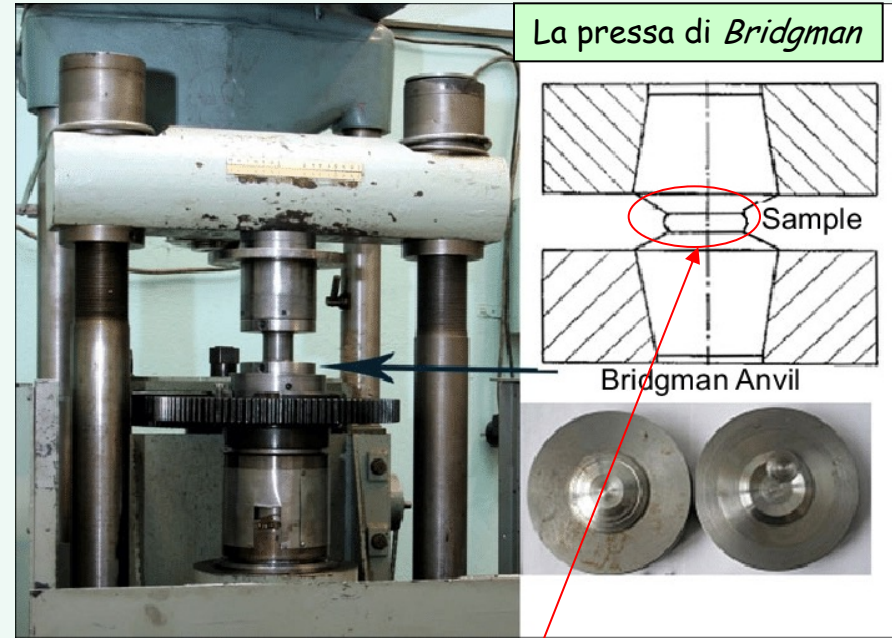
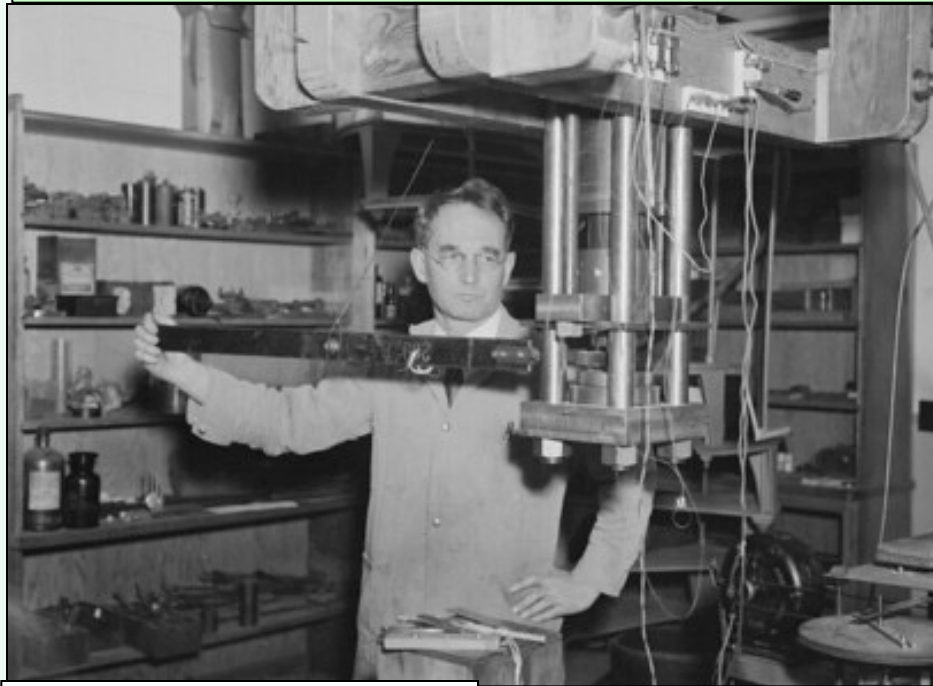


5 mm

Pirosseno

Olivina

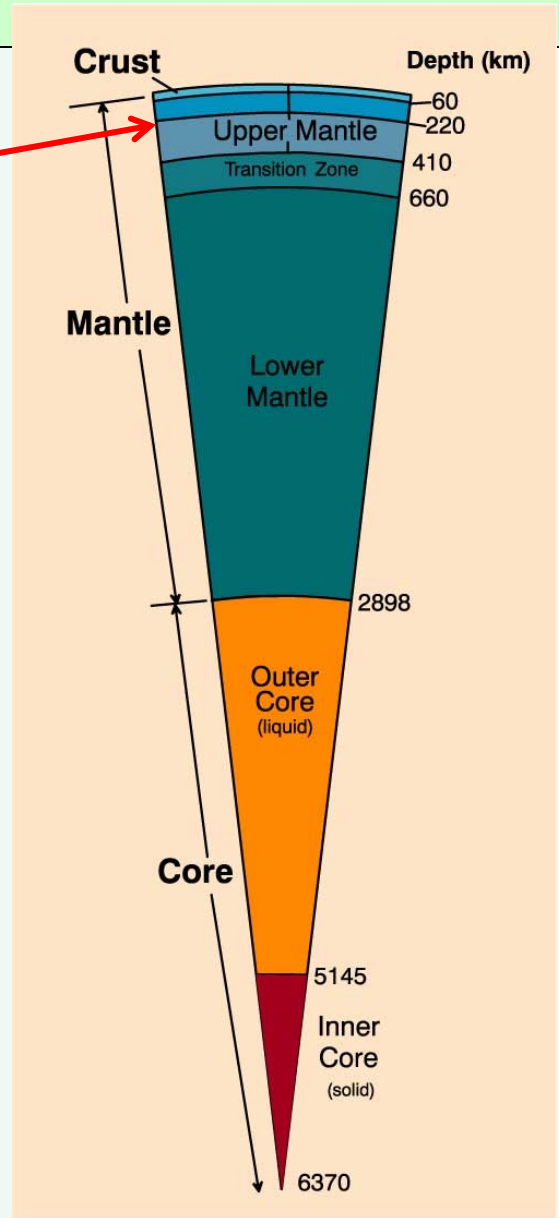
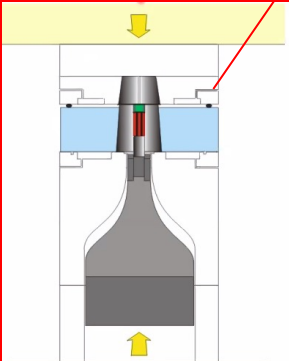
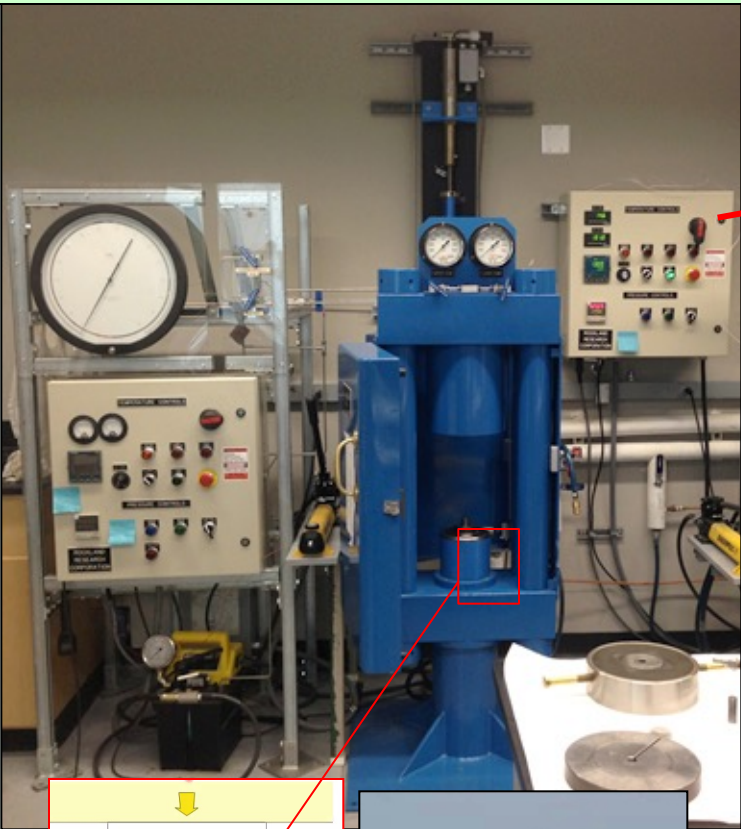
Un salto indietro nel tempo: il pioniere assoluto degli esperimenti e della fisica delle alte pressioni, Percy W. Bridgman, Nobel per la fisica nel 1946...



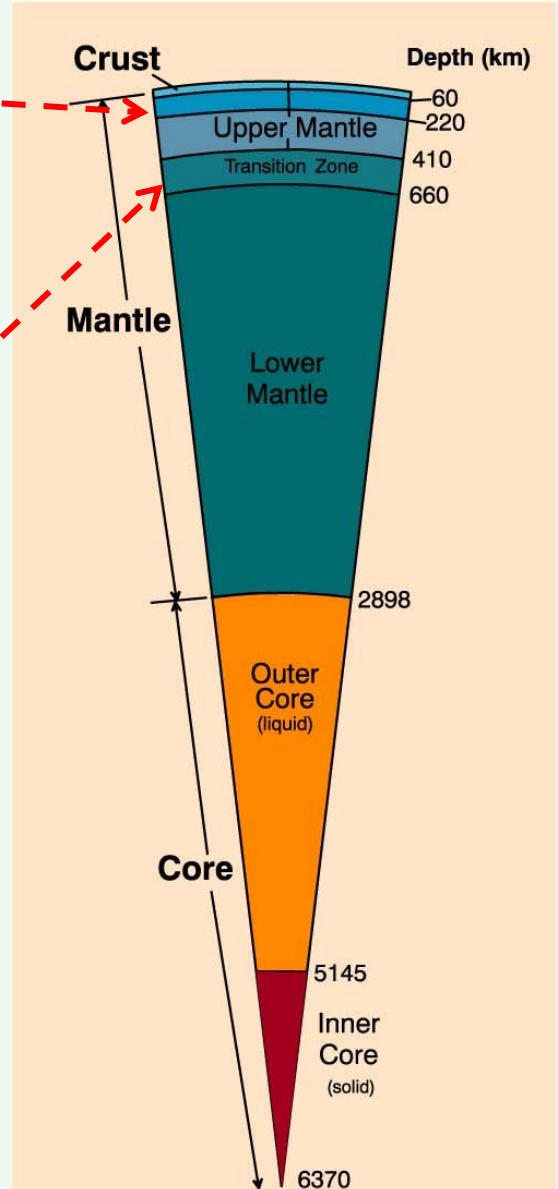
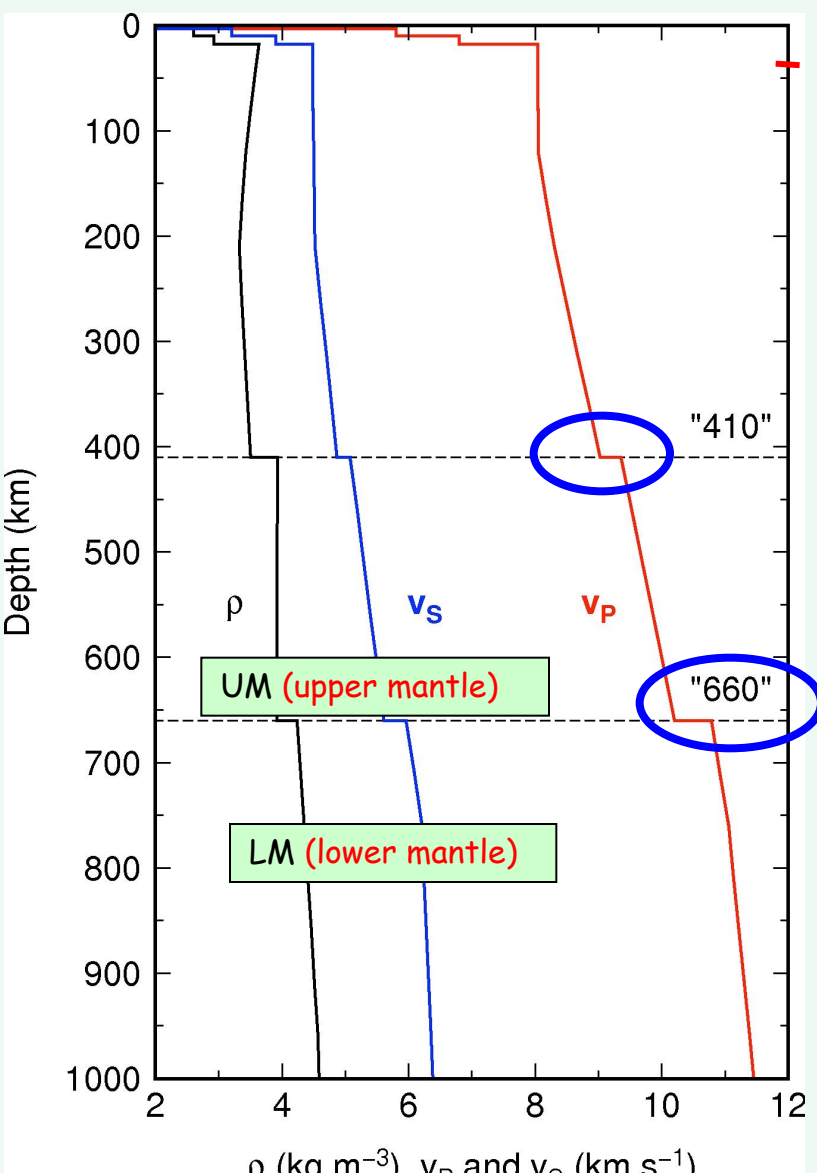
Oggi è molto facile riprodurre le P e T del mantello....

Il piston-cylinder è la pressa con la quale si studia la parte meno profonda del mantello superiore

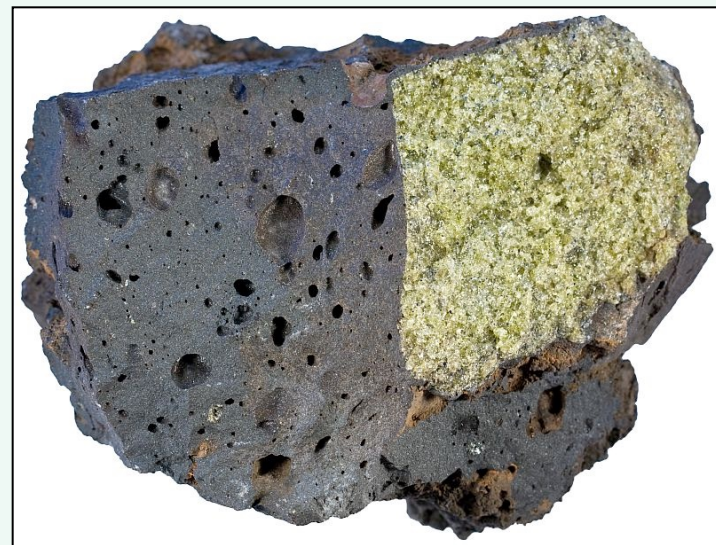
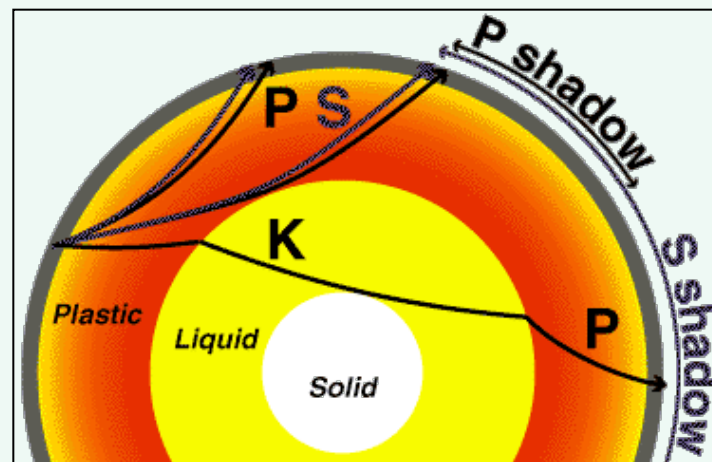
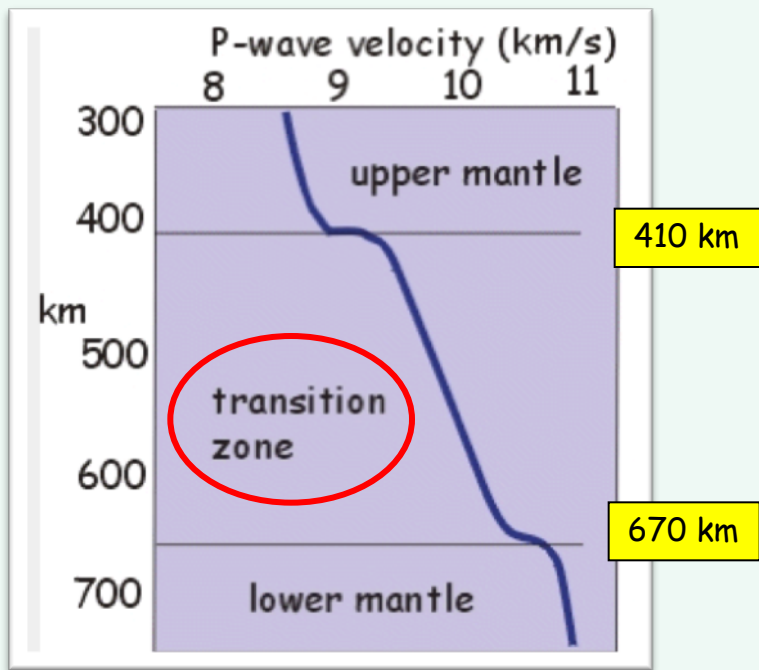
(raggiunge $P \leq 70 \text{ kb}$ (150-250 km) e $T \leq 1700 \text{ }^\circ\text{C}$)



Ma la storia inizia negli anni '50 sismologi, segnalavano un brusco aumento delle velocità delle onde P aumento di velocità delle onde P (da circa 8.8 km/s => 9.5 km/s) a profondità di circa 400 km.....

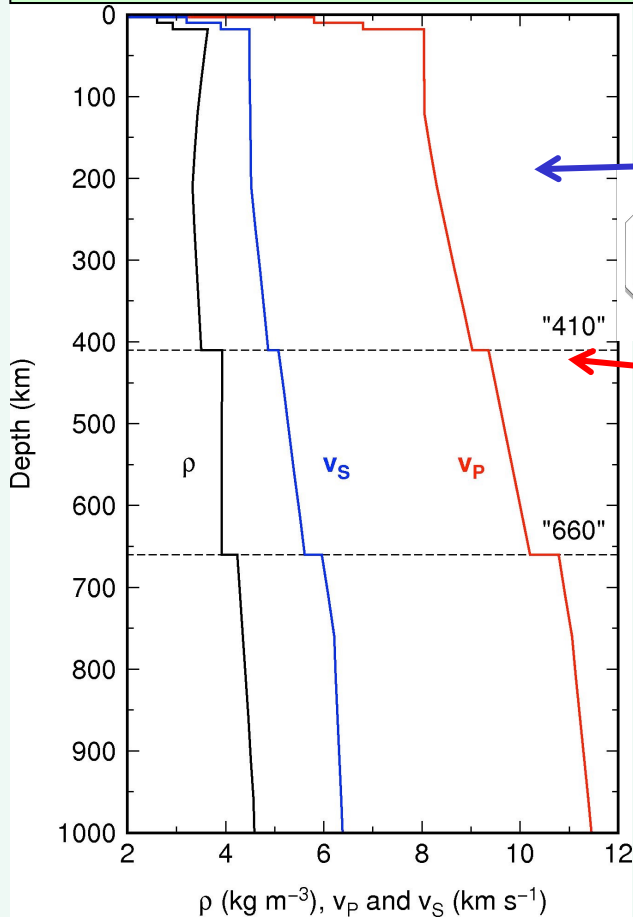


La si chiamò subito "zona di transizione" (dai 410 ai 670 km), intuendo che da quella profondità in poi avvenisse qualcosa di veramente importante nei minerali costituenti la peridotite.....



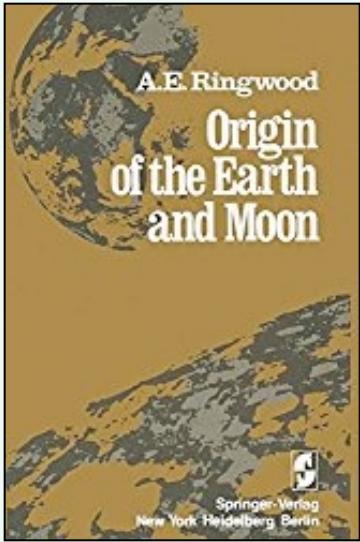
.....spettò quindi ai petrologi sperimentali degli anni 50' il difficilissimo compito di stabilire cosa accadesse in quella 'regione di transizione', portando ad alte P e T degli xenoliti di peridotite.....*ma i limiti tecnologici della petrologia sperimentale erano a quell'epoca enormi*

Infatti, le presse ad alta T e P dell' epoca riuscivano con difficoltà ad arrivare a 60 kb (circa 180 km di profondità)...



Max P raggiungibile in anni '50-'60 (60 kb = 180 km)

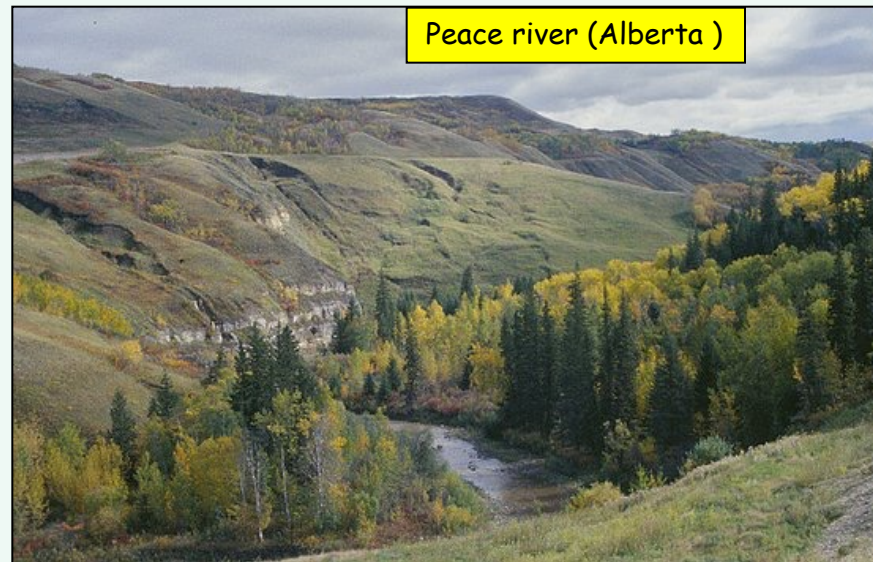
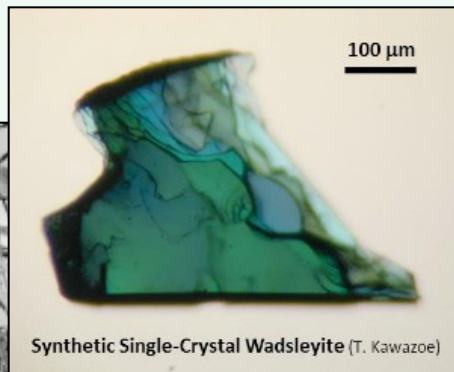
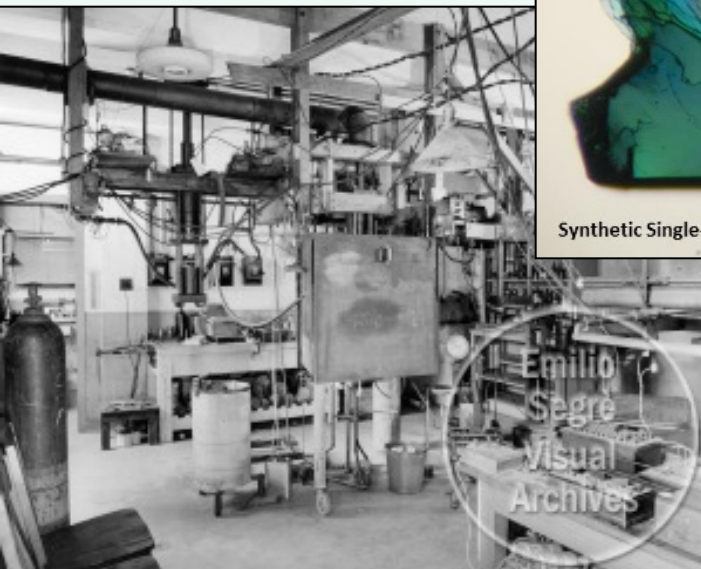
Pressione necessaria (130 kb)



Ringwood, aggirò il limite delle P troppo basse riproducibili, utilizzando al posto della forsterite (Mg_2SiO_4) un **germanato di nickel** (Ni_2GeO_4), le cui caratteristiche erano di diventare più denso (sistema cubico) a P molto basse e di essere isostrutturale (rombico) dell' olivina a $P= 1$ bar, ma diventare cubico (con aumento di densità del 12 %) già a basse pressioni

Vari anni dopo (metà anni '60), quando si poterono finalmente raggiungere $P \geq 130$ kbar, i fatti (gli esperimenti) diedero ragione a Ringwood, che riuscì ad arrivare alle P richieste sintetizzare quello che aveva predetto studiando i germanati : la fase cubica di alta pressione della Mg-olivina e la chiamò 'fase β -olivina' β - Mg_2SiO_4 (o Wadsleyte).

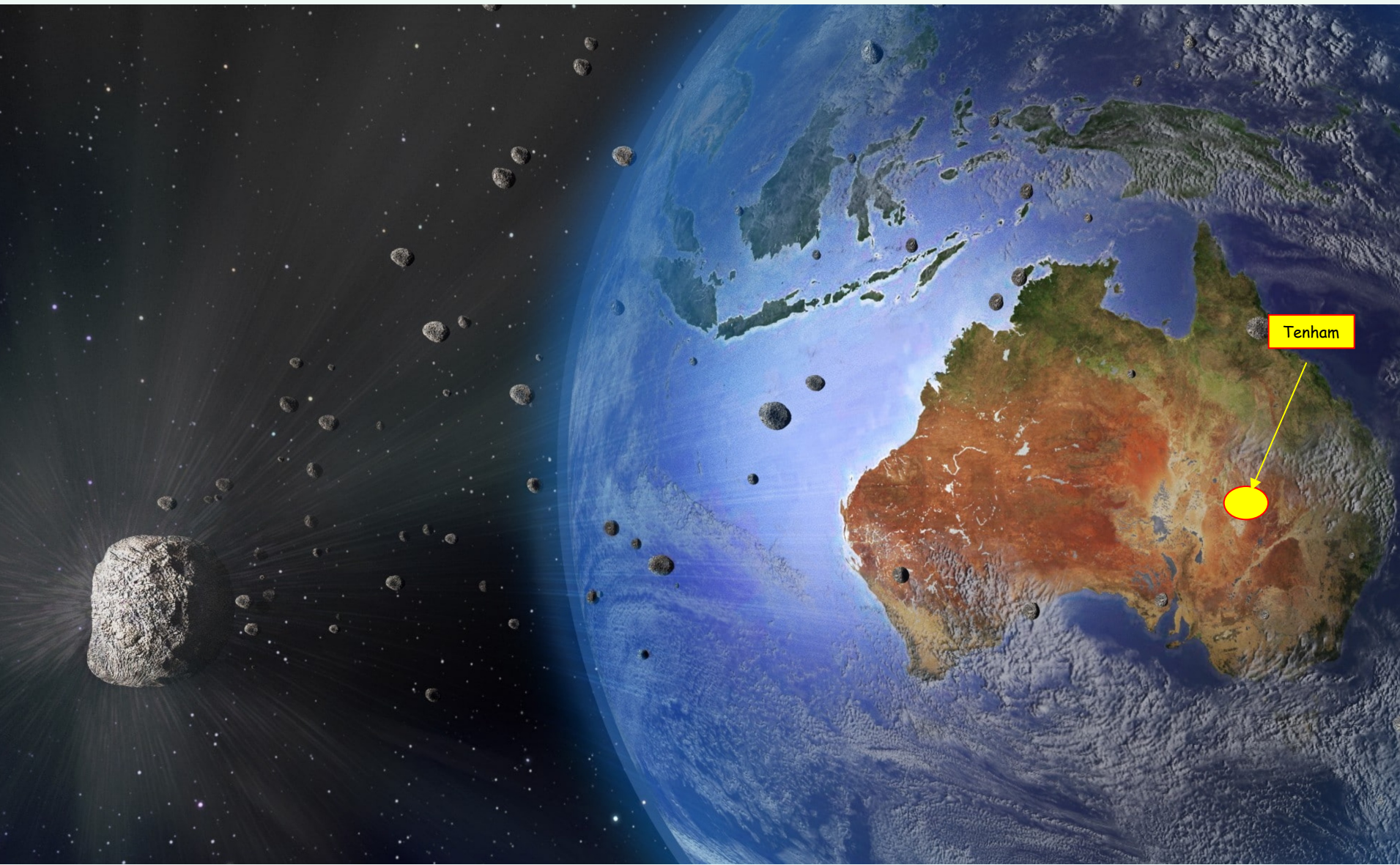
Nel 1983 venne riconosciuta la *Wadsleyte* naturale in un meteorite caduto in Canada.



Altri esperimenti successivi riuscirono a dimostrare l' esistenza a P corrispondenti profondità maggiori (500 km) di un altro polimorfo ancora più denso della fase β - Mg_2SiO_4 : la fase γ - Mg_2SiO_4

Ringwood aveva ragione anche sulla fase $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$?

Le risposte arrivarono (1) prima dal cielo e (2) molto tempo dopo, dalla Terra



Tenham 1879, una straordinaria pioggia di meteoriti che si studiano ancora oggi con la massima attenzione...

1) Conferme dal cielo:

Nelle meteoriti di Tehnham (gruppo delle condriti) che venne riconosciuto quasi 100 anni dopo l'impatto e il campionamento, il primo campione naturale, sia pur extraterrestre, della $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$

I ricercatori che la scoprirono (Binns et al, 1969) vollero chiamarlo Ringwoodite.

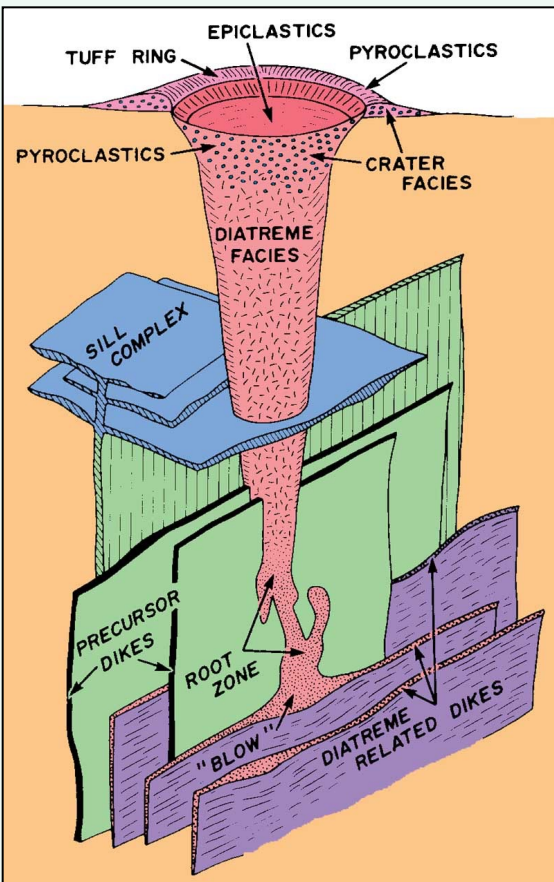


Il meteorite con la ringwoodite



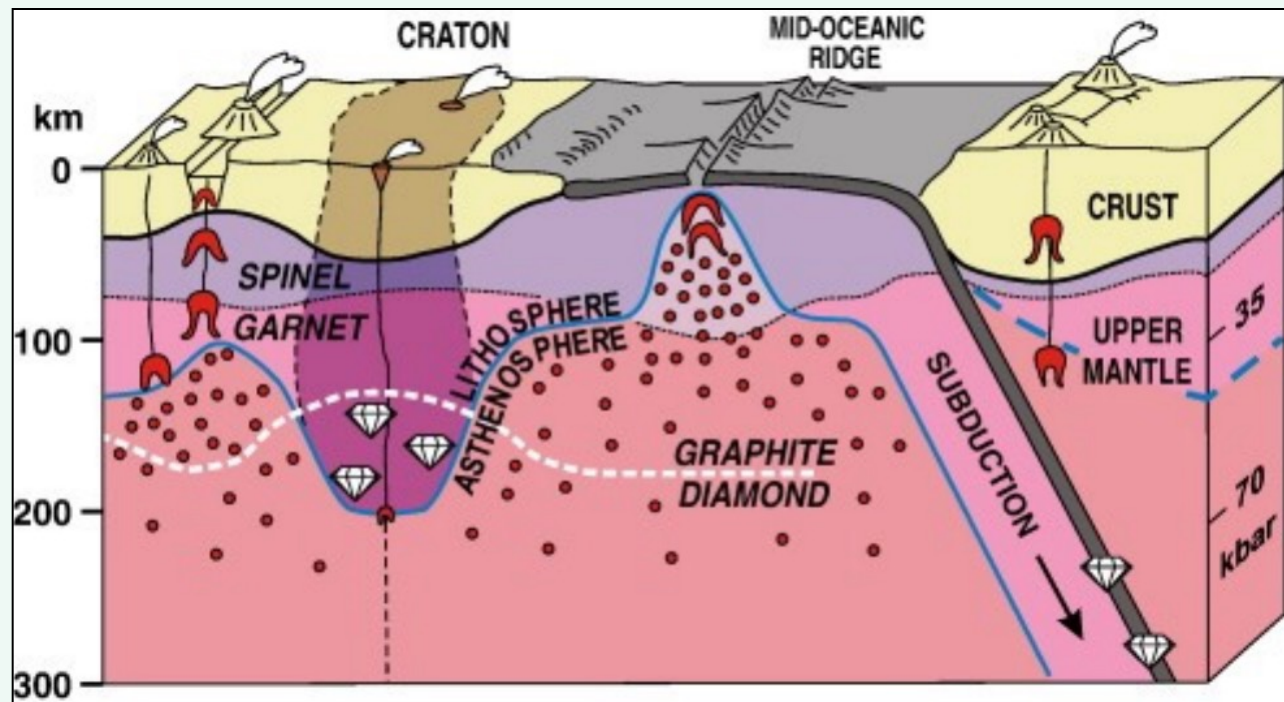
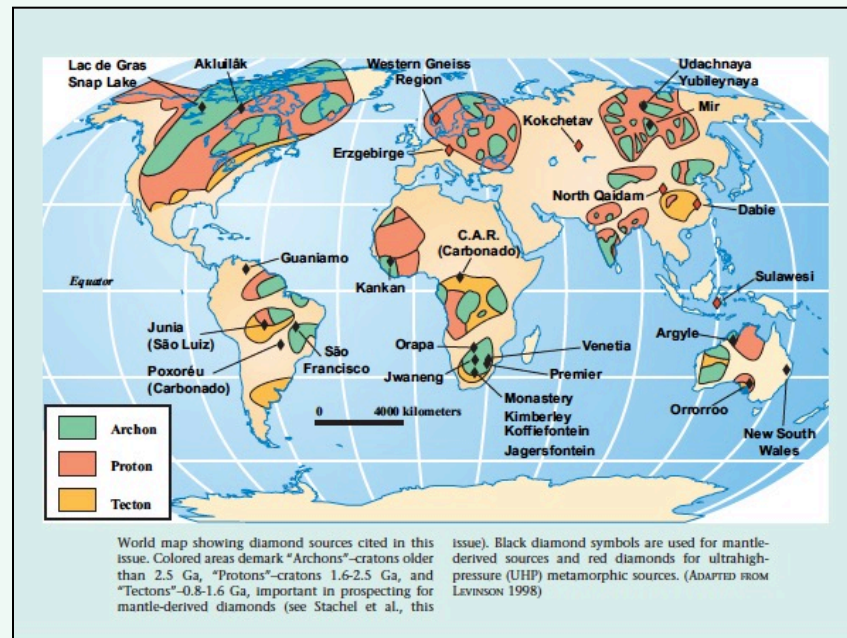
Binns, R.A., Davis, R.J., Reed, S. (1969). *Ringwoodite, natural $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ spinel in the Tenham meteorite.*

...2) conferme dalla Terra: le *kimberliti diamantifere*

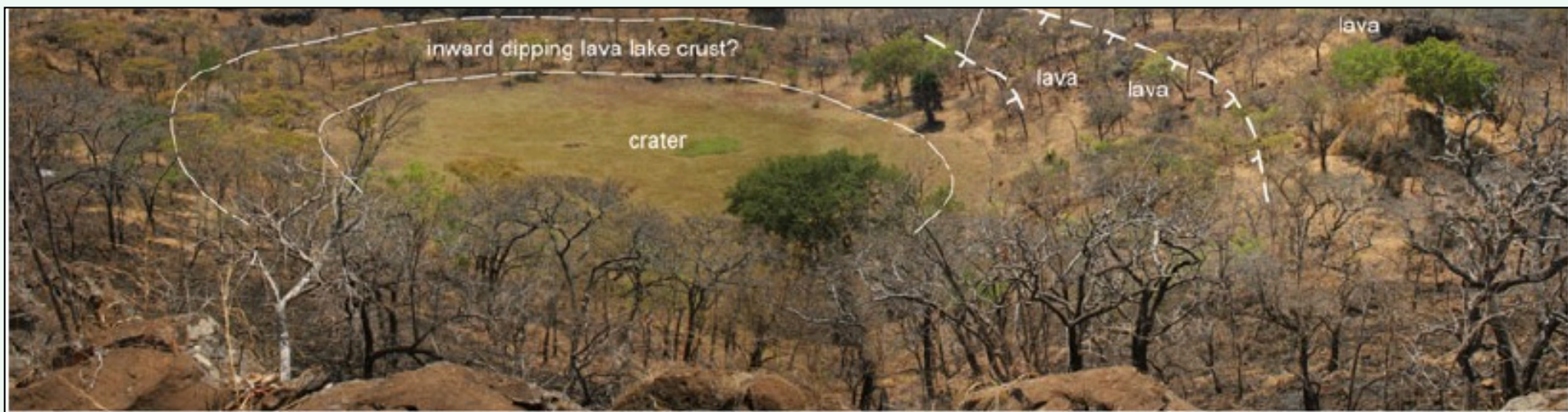
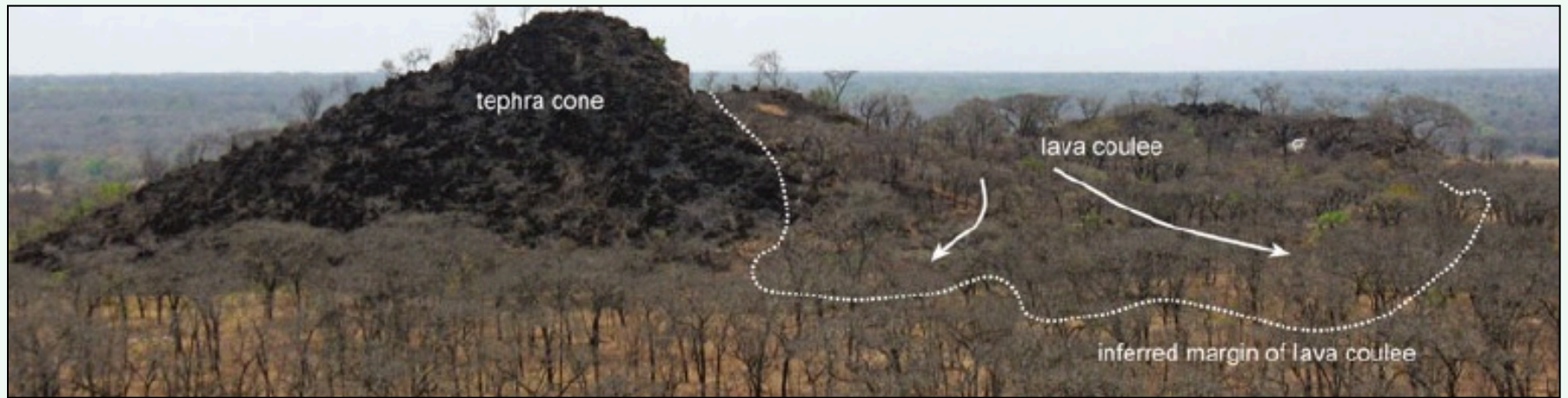


I magmi kimberlitici si formano a profondità molto elevate (> 150 km) e risalgono molto velocemente...

formano in superficie dei piccoli *anelli di tufo*



Cratere kimberlitico in Tanzania (età 2.5 Ga)



Coltivazione mineraria di un *camino kimberlitico*

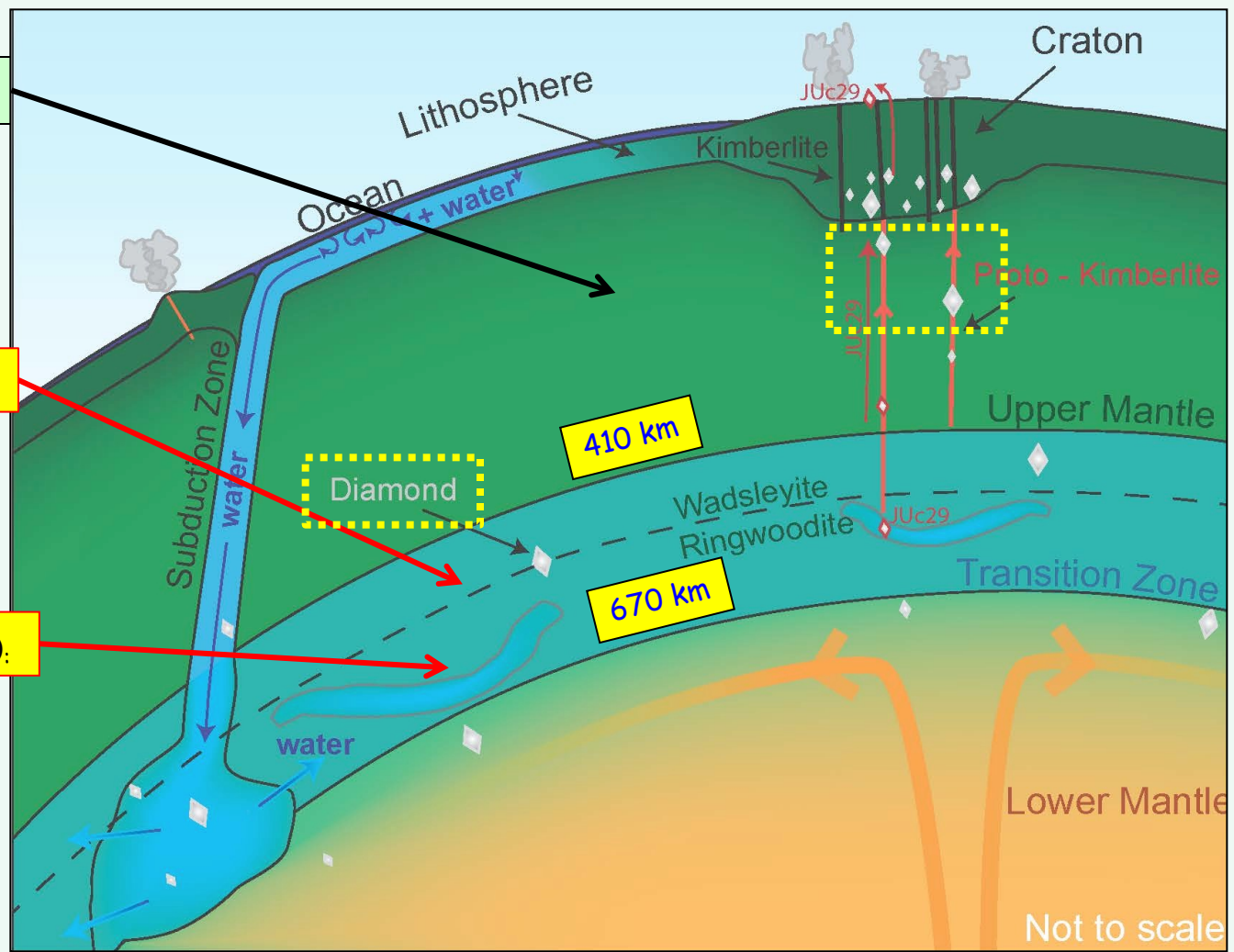


IL quadro finale (oggi) :
l' olivina (il minerale più abbondante del mantello) subisce delle importanti trasformazioni polimorfe con la pressione (riarrangiamento in strutture cristallin più dense).

Mg-Olivina (Mg_2SiO_4)

Wadsleyite ($\beta-Mg_2SiO_4$)

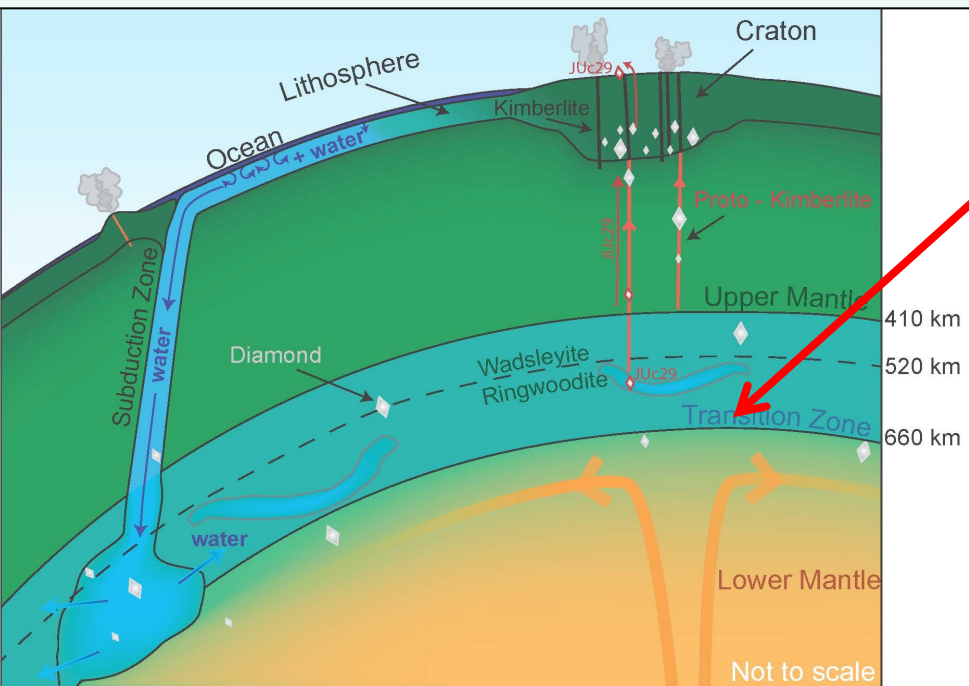
Ringwoodite ($\gamma-Mg_2SiO_4$)



Solo nel 2013 (Pearson et al. 2013), utilizzando la spettrometria micro-RAMAN, è stata scoperta la **ringwoodite** 'terrestre', inclusa in diamanti di origine ultra-profonda provenienti da kimberliti brasiliane.



G. Pearson mostra il diamante grezzo con l' inclusione di ringwoodite



ringwoodite

Ringwoodite ($\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$) inclusa all' interno di un diamante



Con quali strumenti si studiavano i prodotti degli esperimenti (*crystalli piccolissimi e vetri*) ?

Fino agli anni '60 si studiavano con mille difficoltà ai raggi- X e al microscopio ottico....



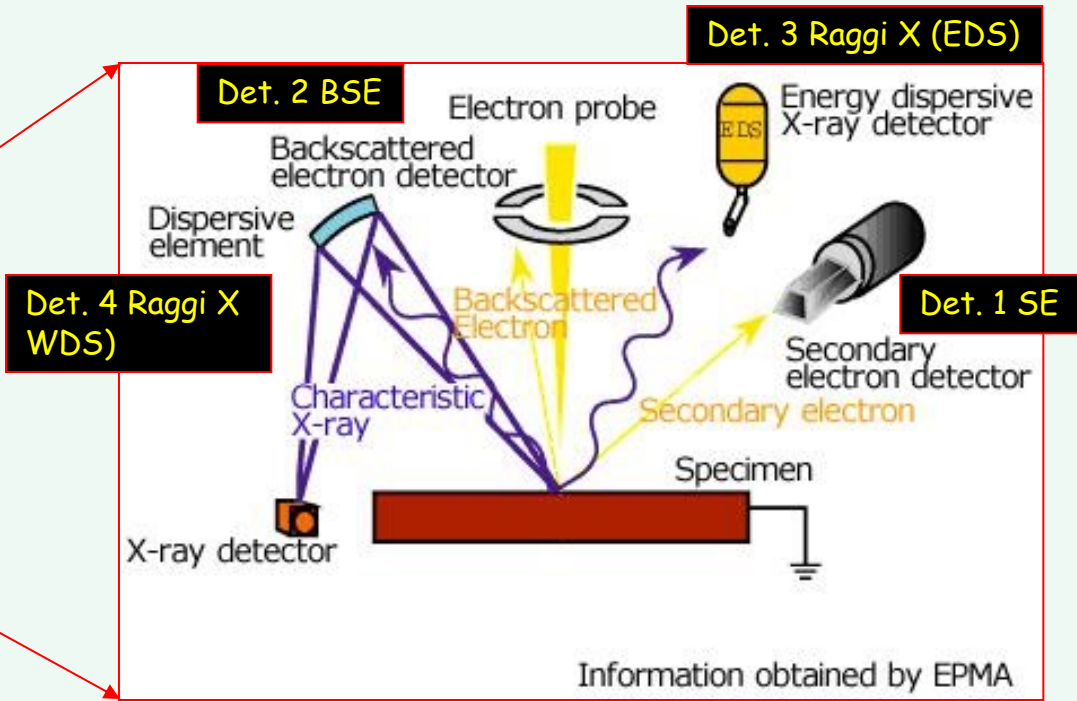
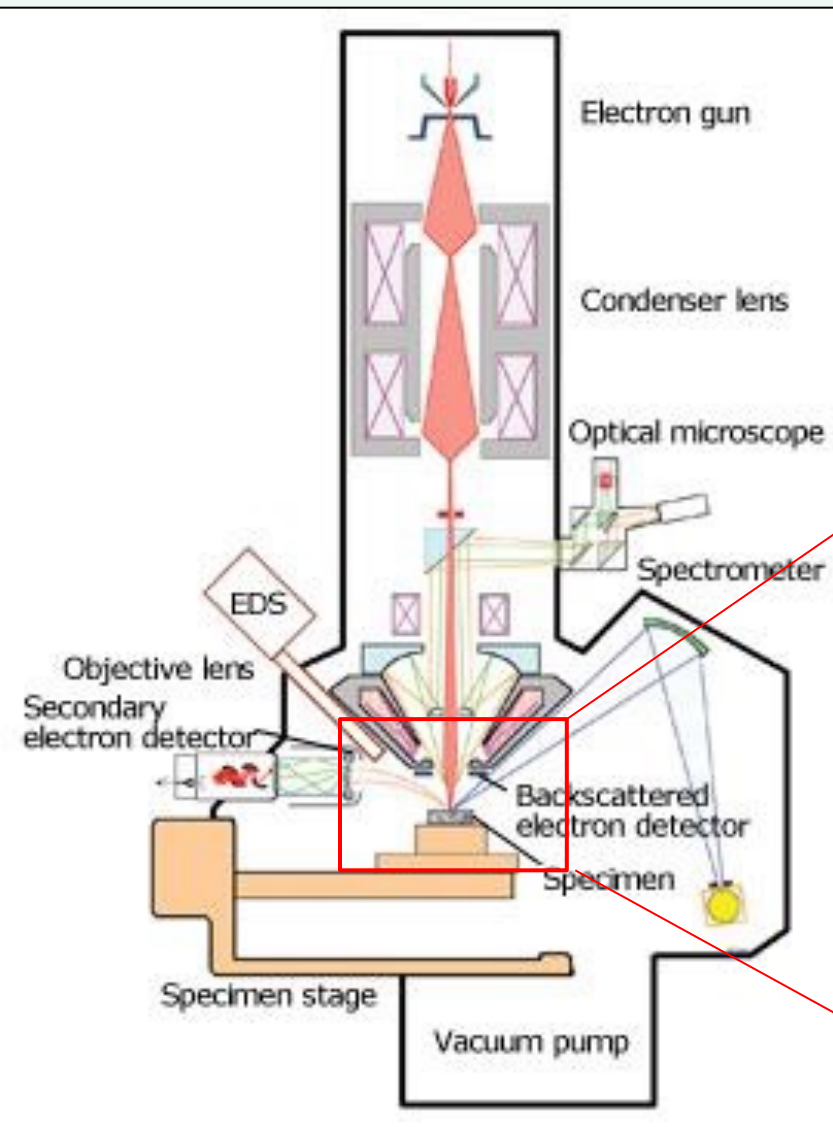
La prima *microsonda*
(1950, by R. Castaing)



Uno degli strumenti più preziosi per la *microanalisi* chimica di minerali e vetri (sperimentali e naturali) la *microsonda elettronica* (spot di 2-3 μm)



Schema di funzionamento della microsonda elettronica



Electron gun

Det, Raggi X
(EDS)

Det, Raggi X
(WDS), tot= 5

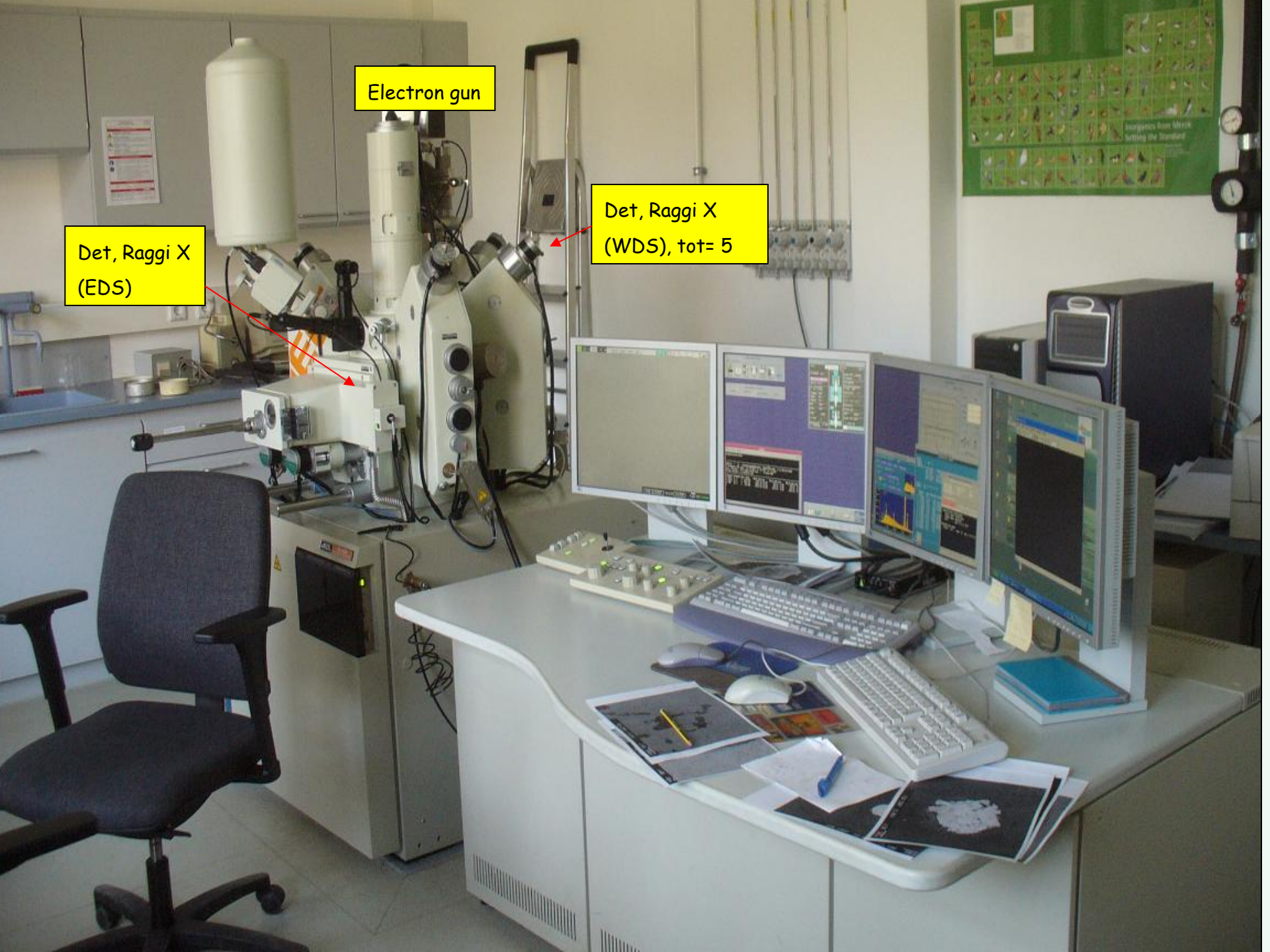
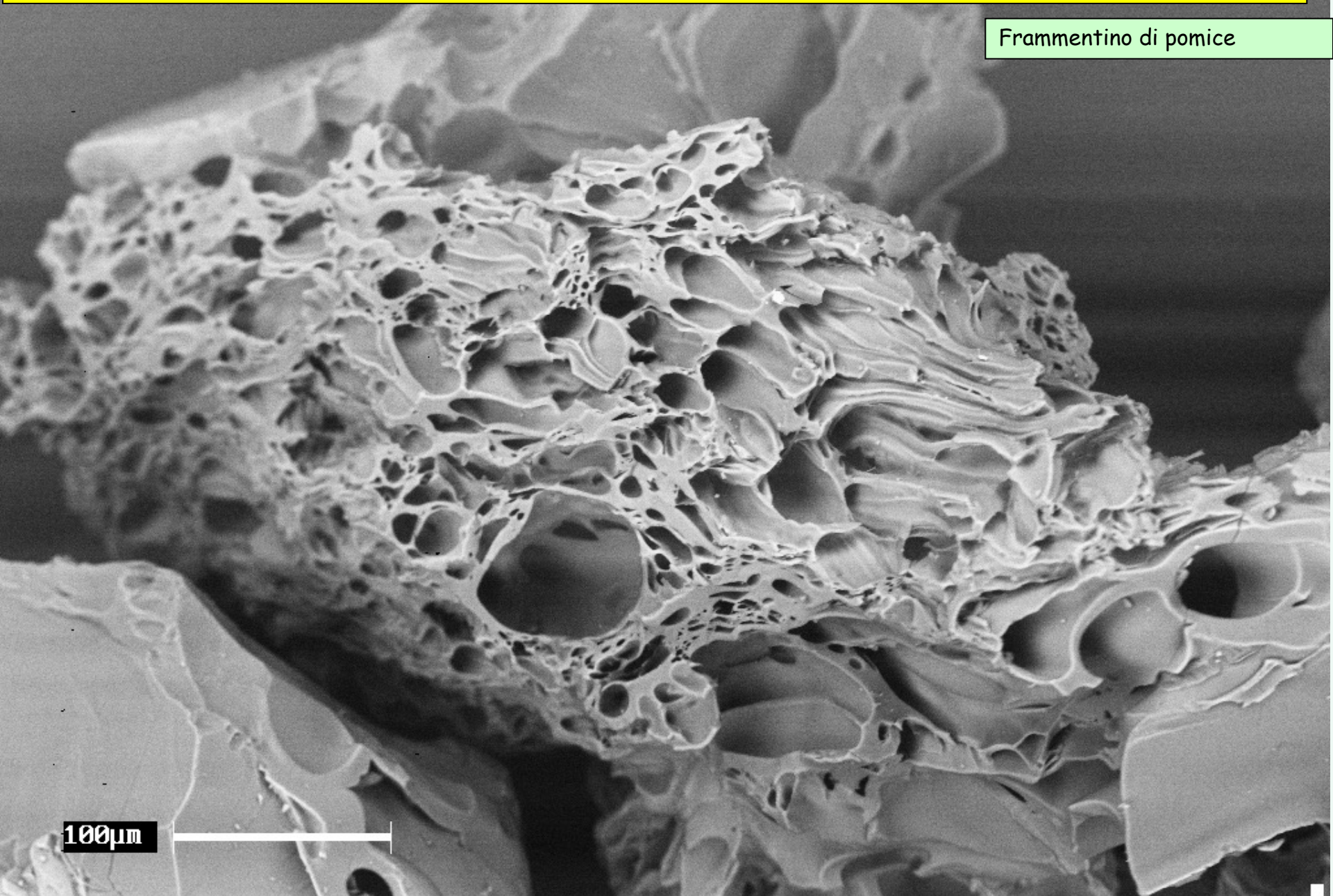


Immagine al *aghi elettroni secondari (SEM-EDS)*: ottima risoluzione e topografia di superficie (ma non informazioni composizionali)

Frammentino di pomice



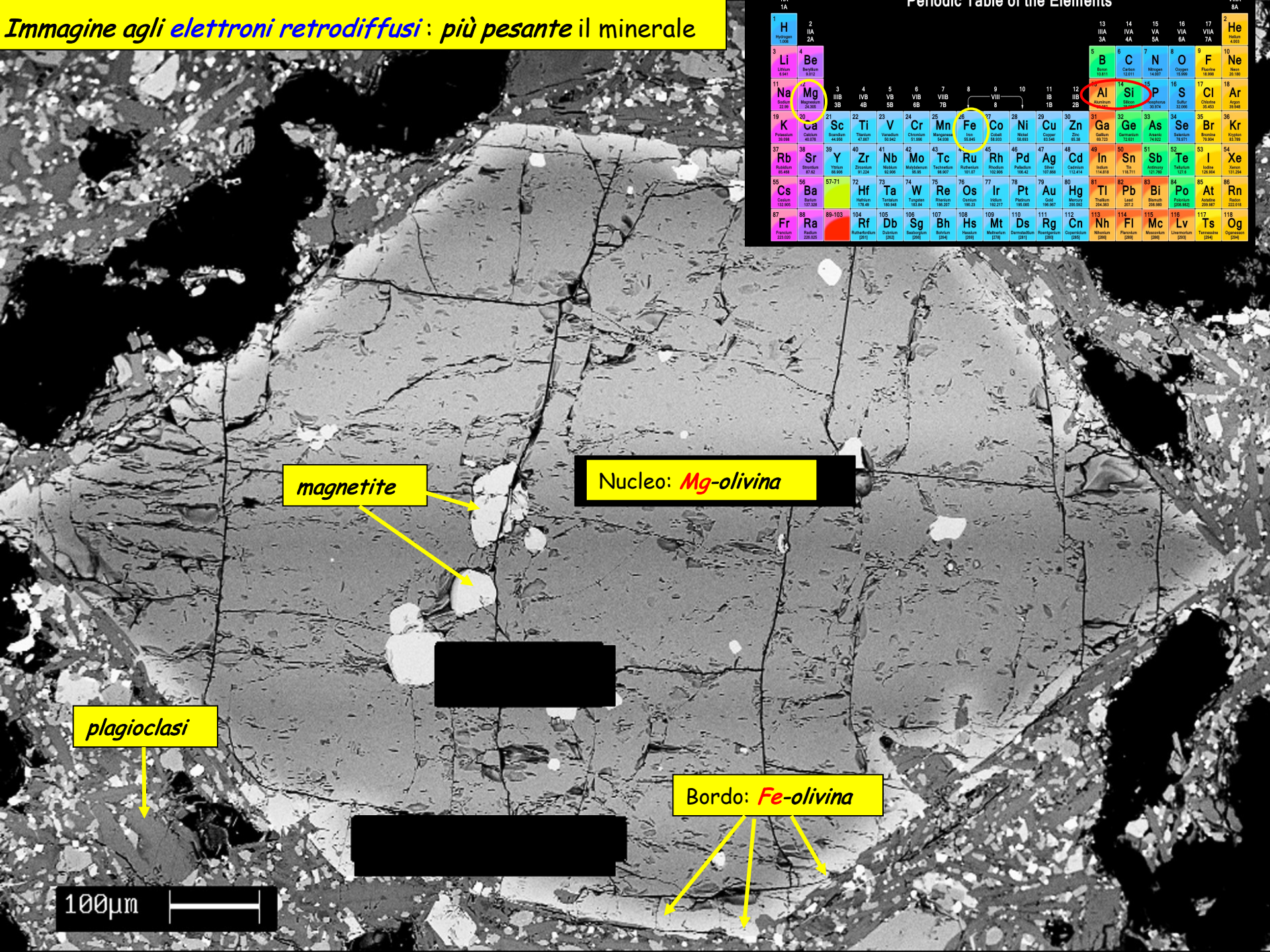
100µm



Immagine agli *elettroni retrodiffusi*: più pesante il minerale

Periodic Table of the Elements

1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.003																
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180										
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.948										
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.905	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium 209	85 At Astatine 209	86 Rn Radon 222
87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 266	107 Bh Bohrium 264	108 Hs Hassium 277	109 Mt Meitnerium 276	110 Ds Darmstadtium 285	111 Rg Roentgenium 288	112 Cn Copernicium 285	113 Nh Nihonium 284	114 Fl Flerovium 289	115 Mc Moscovium 288	116 Lv Livermorium 293	117 Ts Tennessine 294	118 Og Oganesson 294



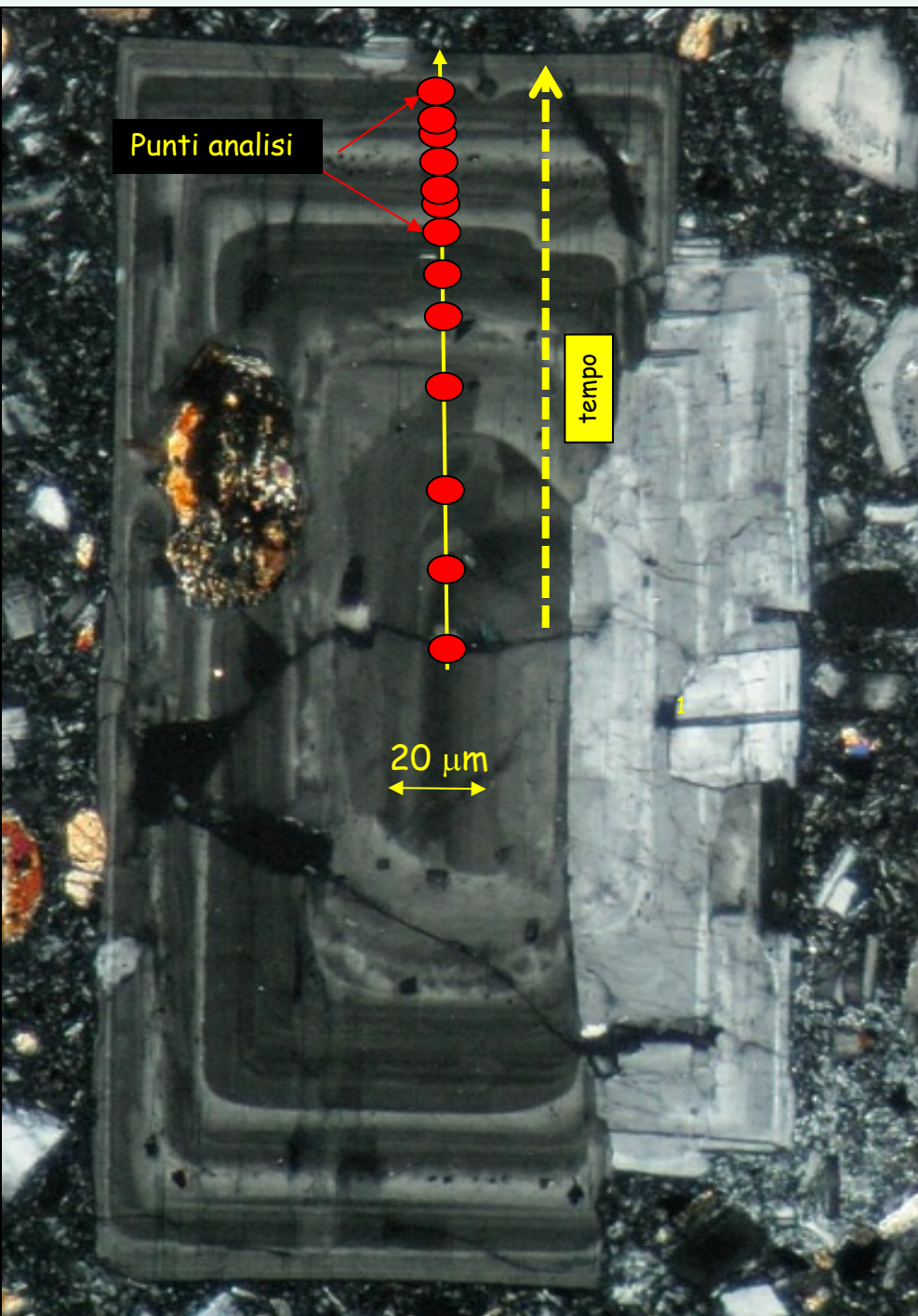
magnetite

Nucleo: *Mg-olivina*

plagioclasti

Bordo: *Fe-olivina*

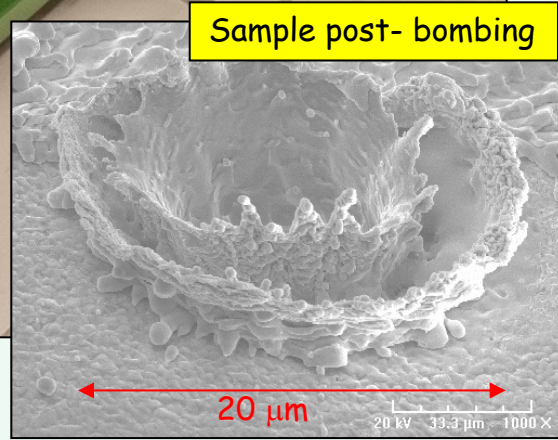
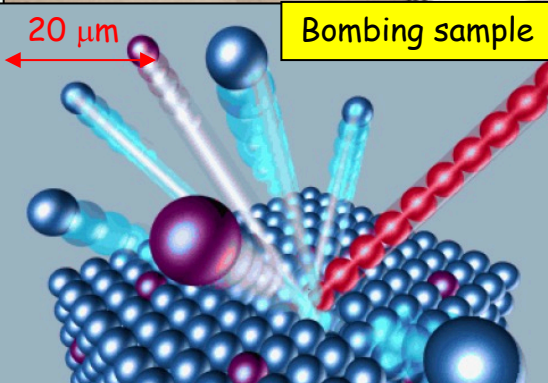
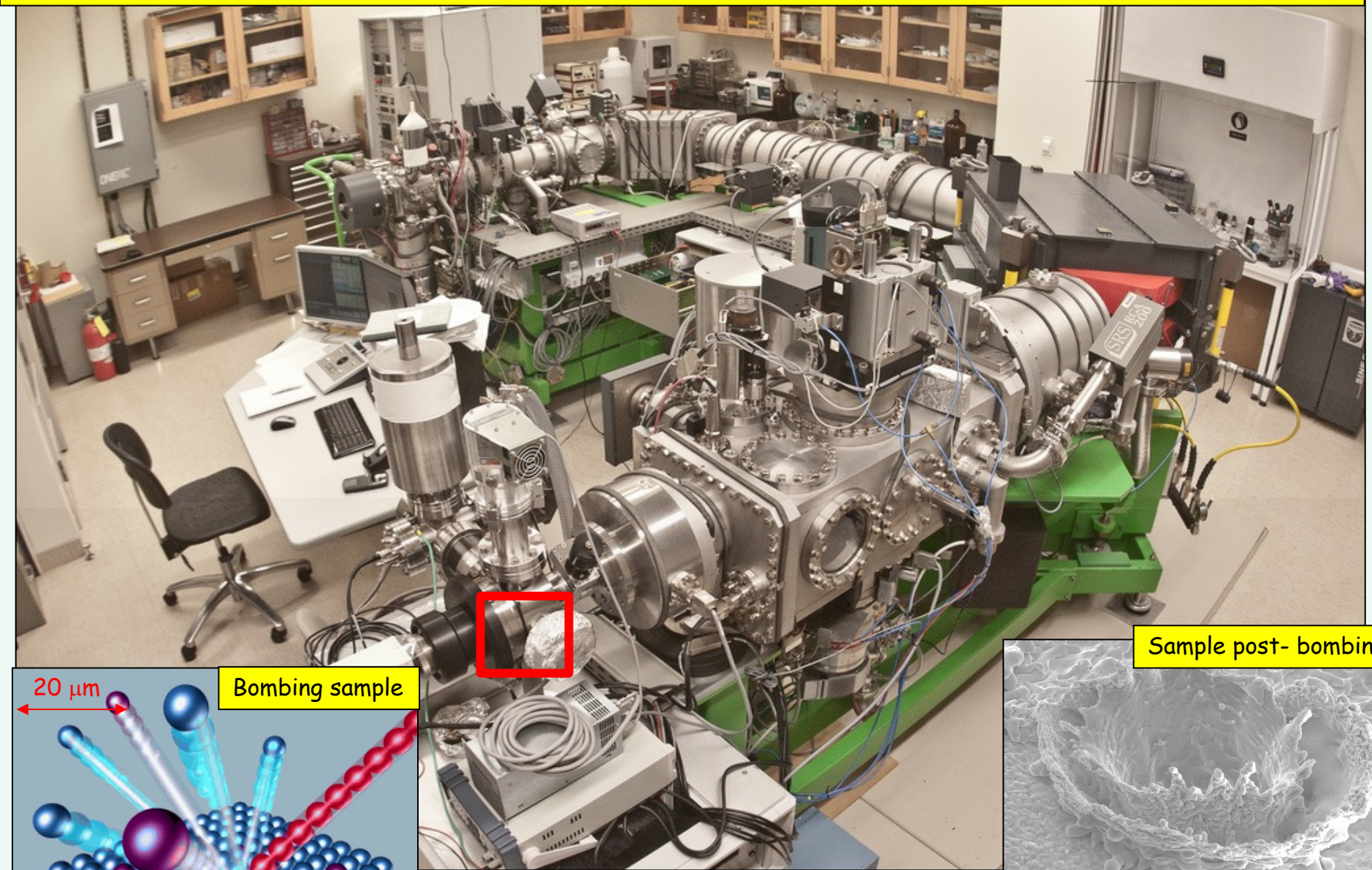
100µm

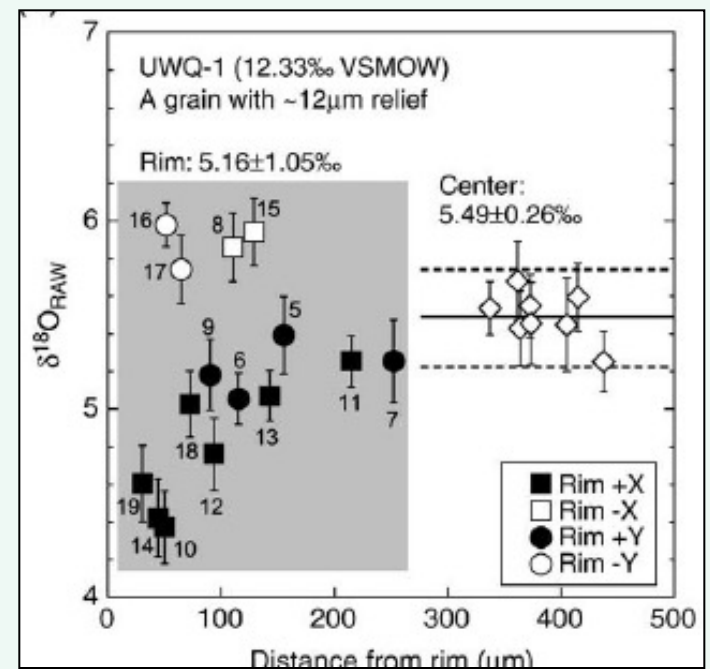
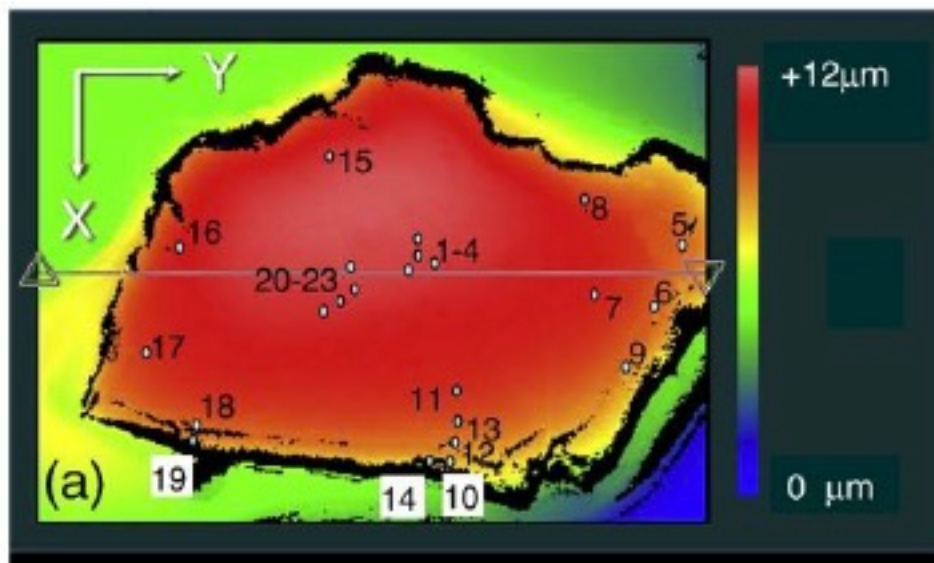
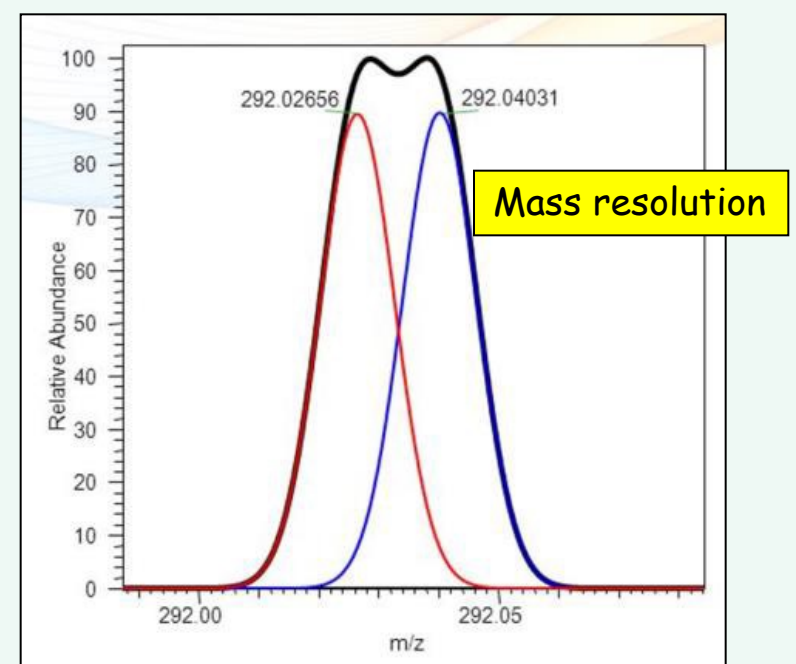
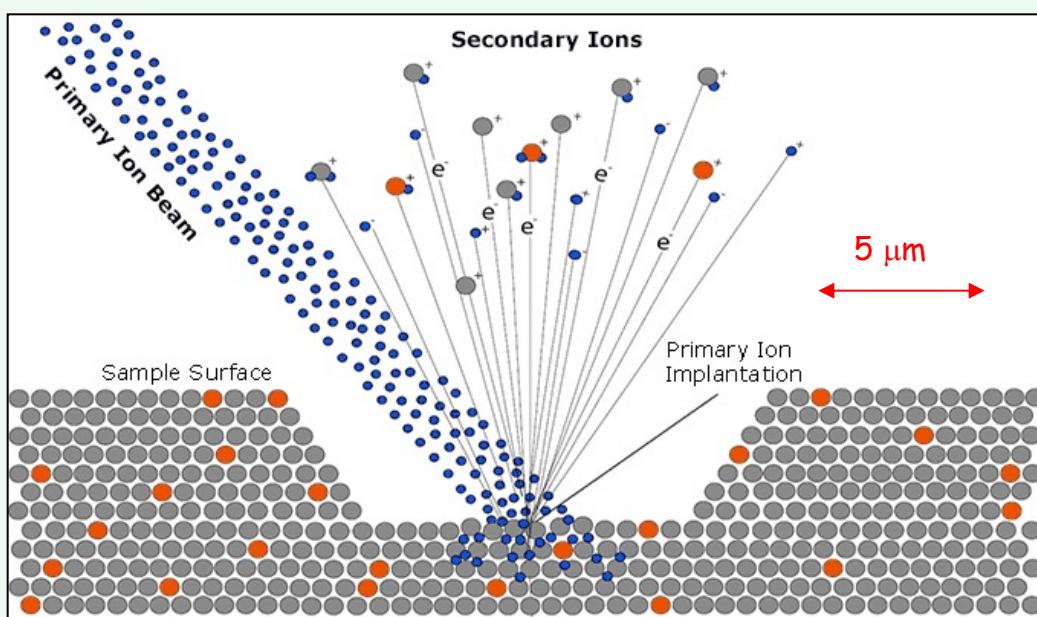


Zonature composizionali in minerali soluzioni solide (s.s.) e traverse composizionali lungo i cristalli di rocce effusive servono a comprendere le dinamiche di *raffreddamento* e *ri-alimentazione* della camera magmatica



Una microsonda ionica: *elementi in tracce e rapporti isotopici* ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, etc) di minerali e vetri in spot di 5-20 μm





Al di sotto dei 660 km, inizia la *Terra inaccessibile*, della quale si ha conoscenza *indiretta* per via della:

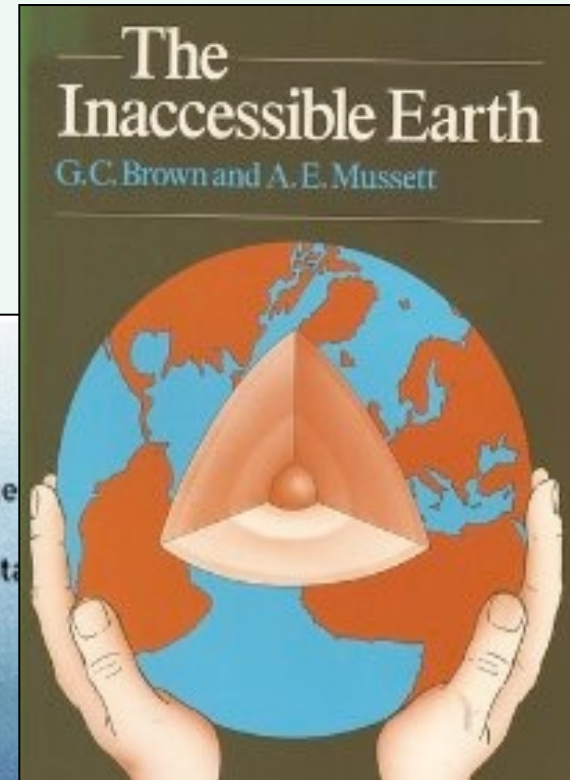
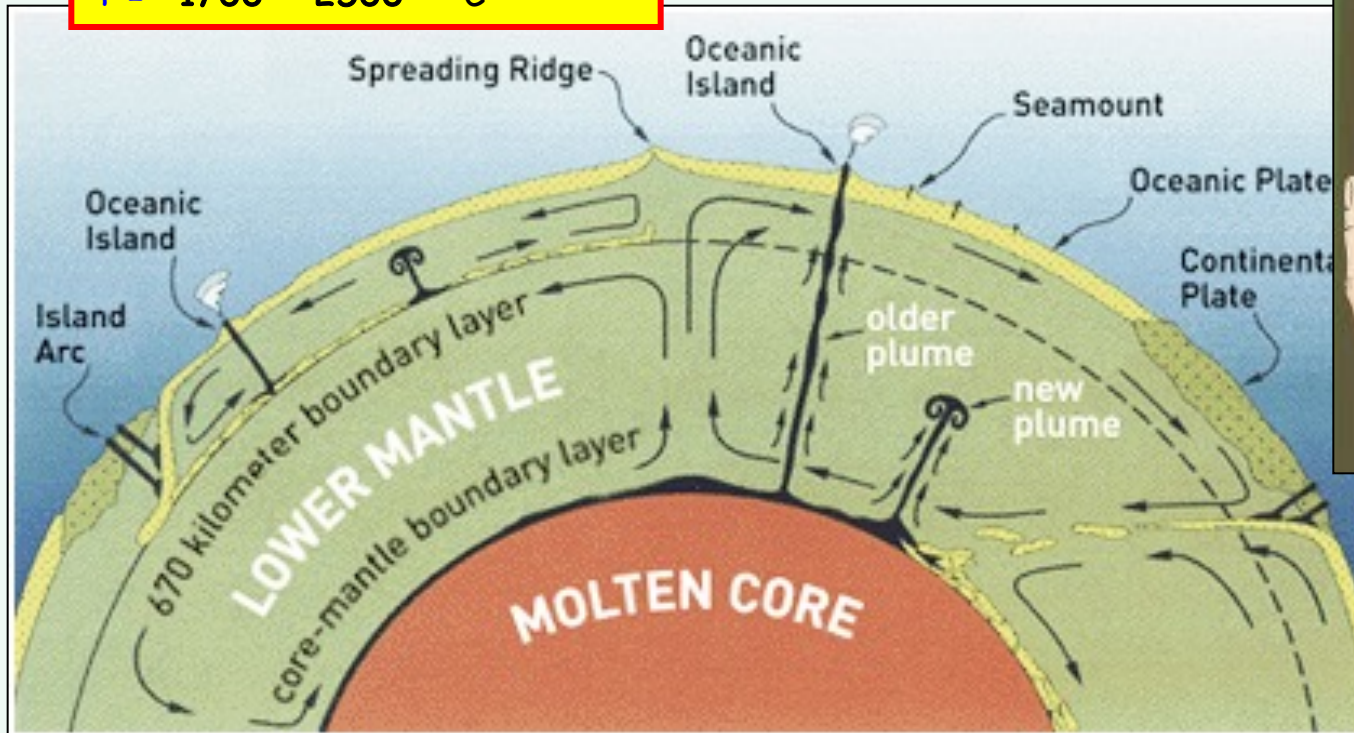
- petrologia sperimentale ad altissima P,
- sismologia

Mantello inferiore

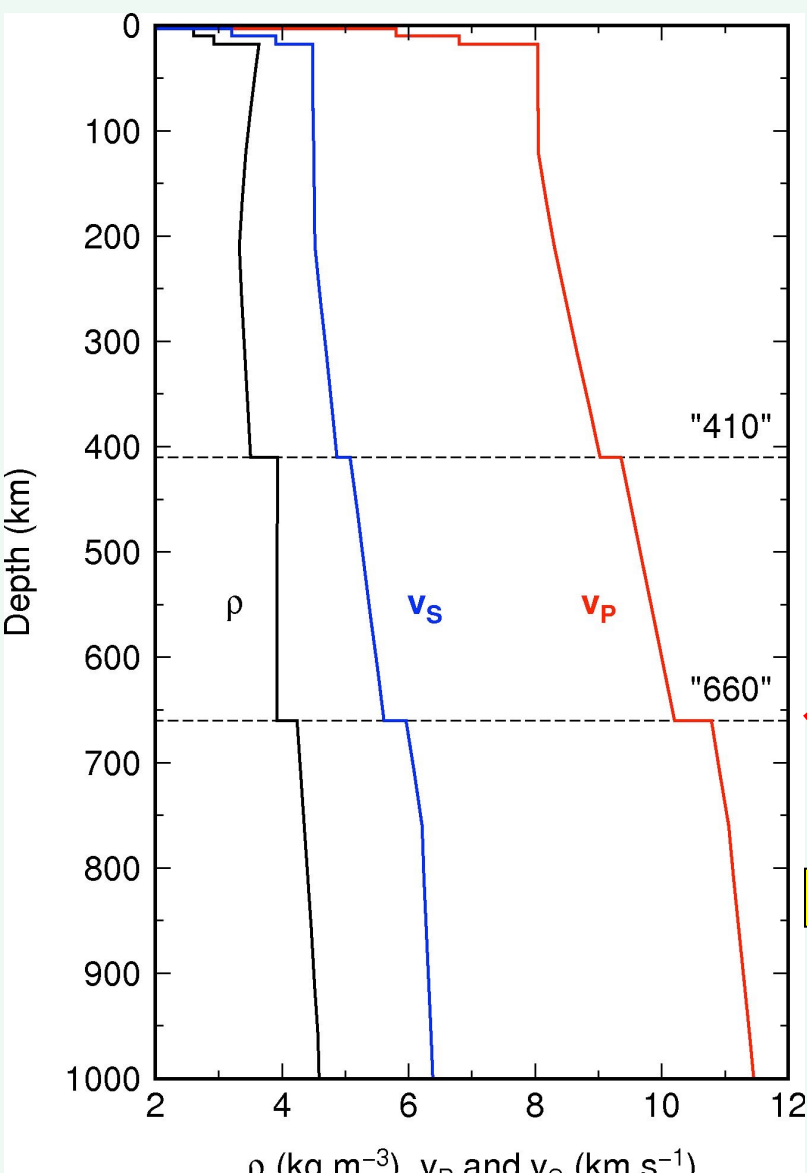
Prof. : 670 - 2900 km

P = 240 - 1300 kb

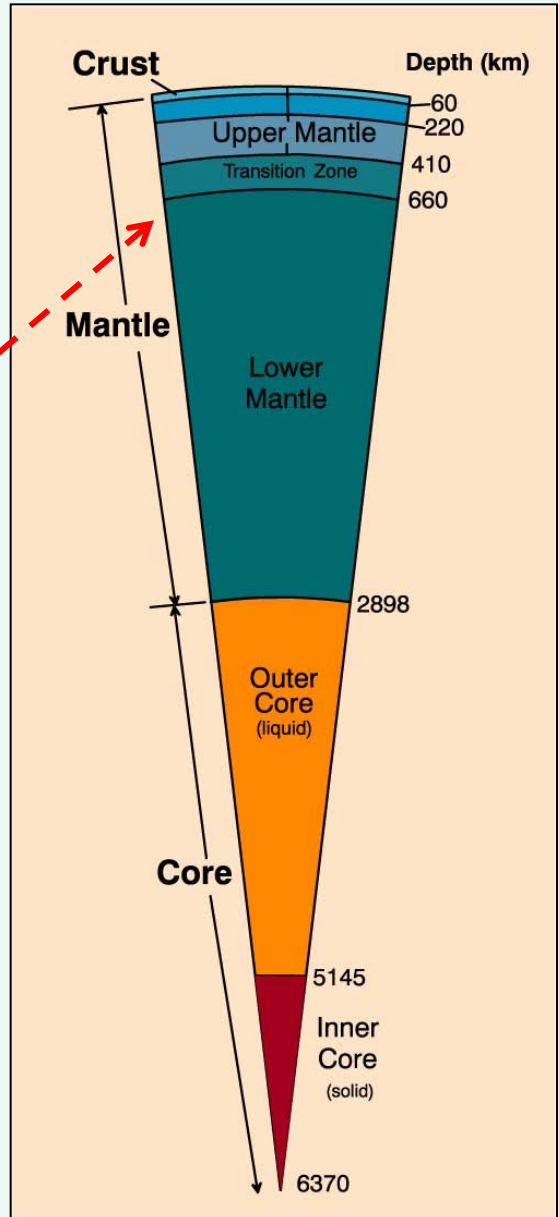
T = 1700 - 2500 ° C



I sismologi avevano segnalato ai 670 km un incremento ancora più netto di V_p fino a 11 km/s



LM (lower mantle)



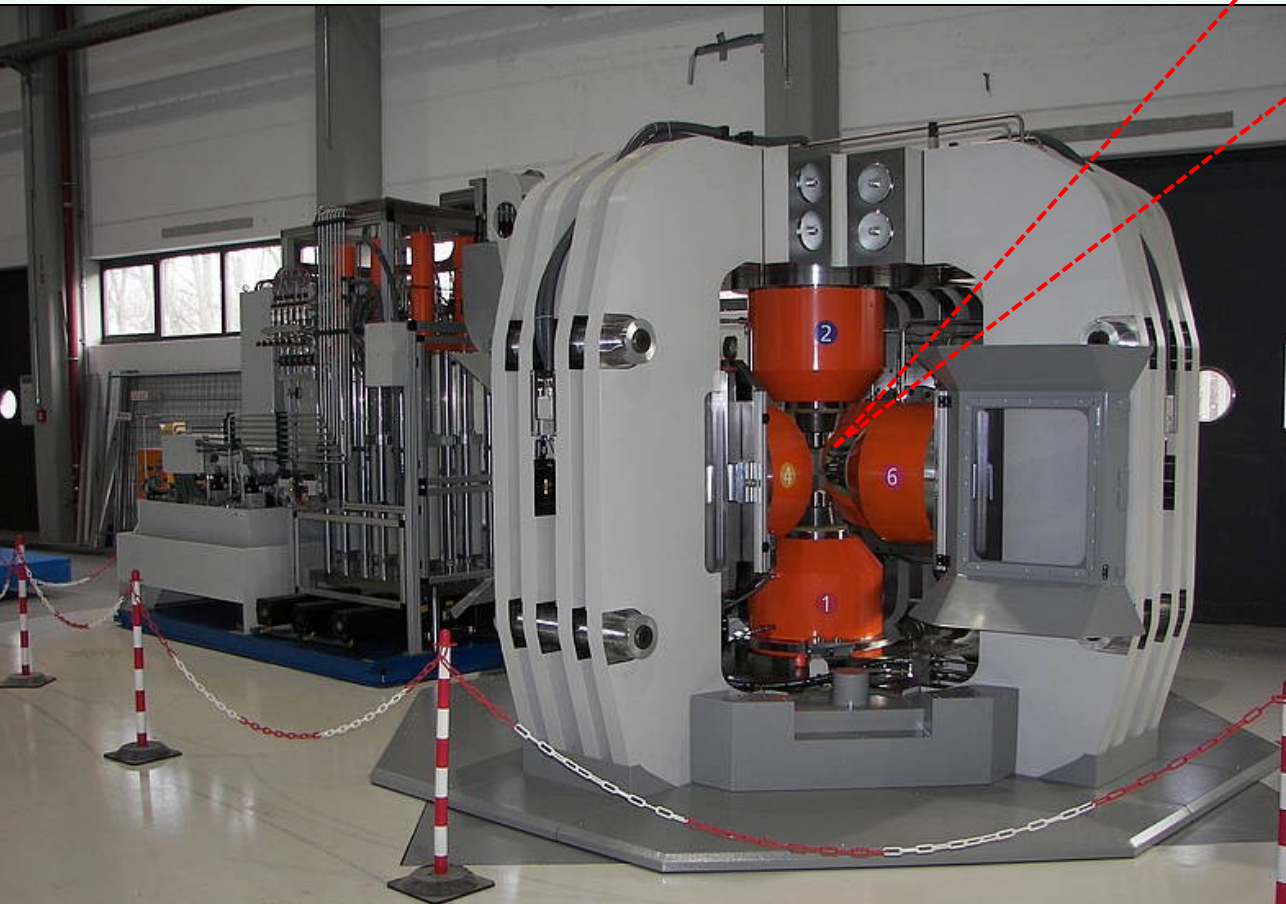
Oggi è (relativamente) facile (ma costoso) fare un viaggio nella zona di transizione.....:
l'apparato multi-anvil



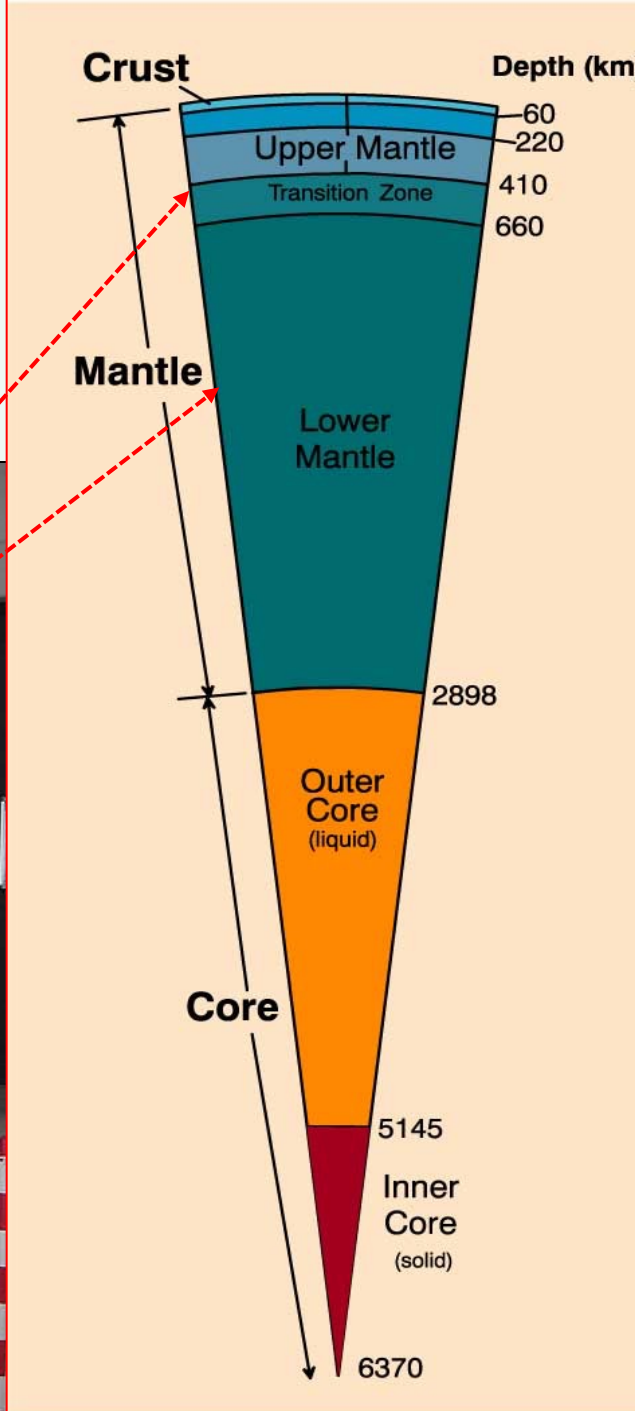
Bayreuth (Germania)

La pressa "multi-anvil" è capace di riprodurre $P > 500 \text{ kbar}$ (50 GPa, circa 1500 km) e $T \geq 2500^\circ \text{ C}$.

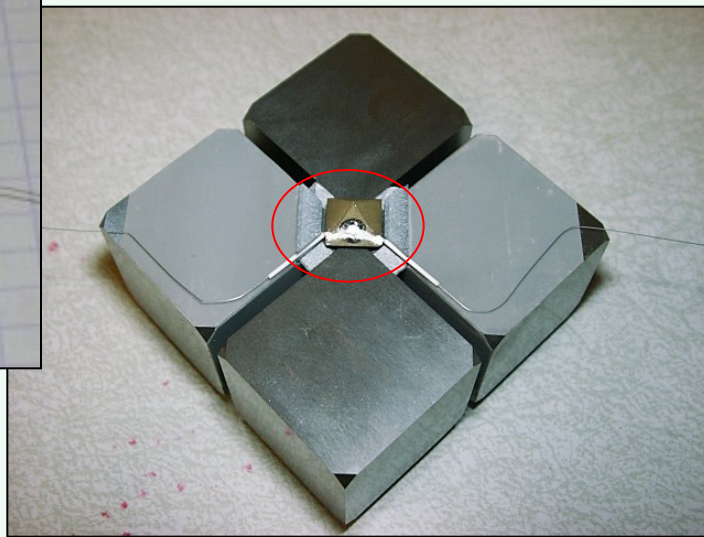
Quindi è la macchina utilizzata per riprodurre le condizioni P-T dalla zona di transizione, fino a circa metà del mantello inferiore



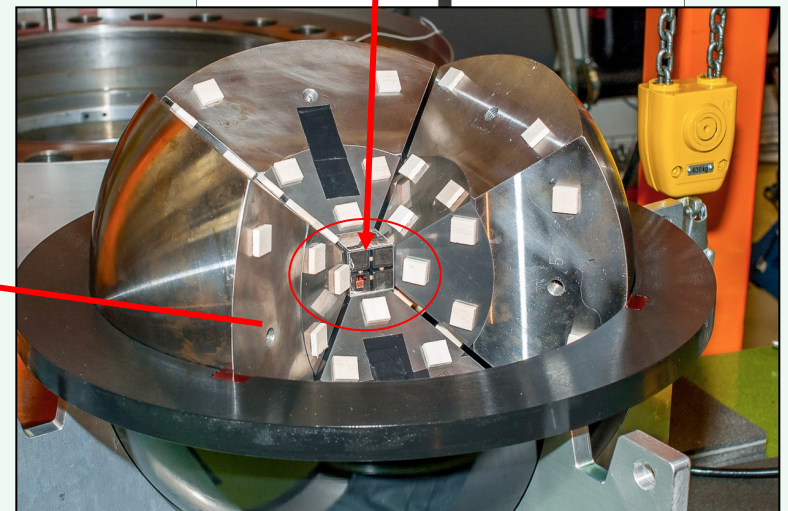
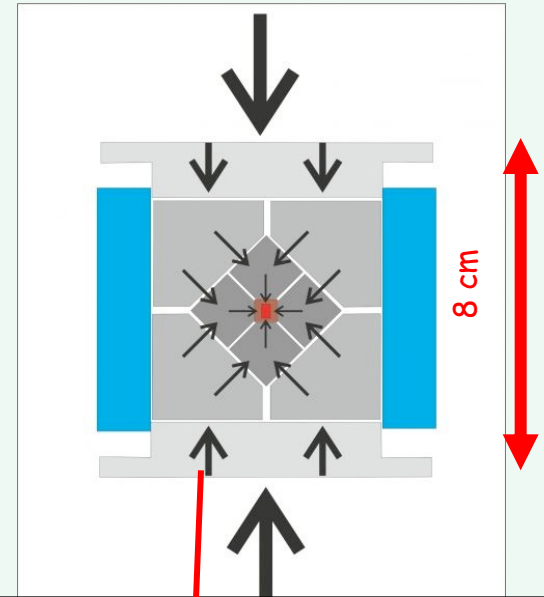
(Bayreuth, BGI)



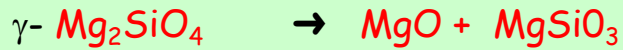
L' alloggiamento della capsula con la polvere del campione (5-10 mg)



I cubi-tronchi di lega speciale, trasmettono in modo uniforme (4 direzioni) la P esercitata dalla pressa lungo 2 direzioni



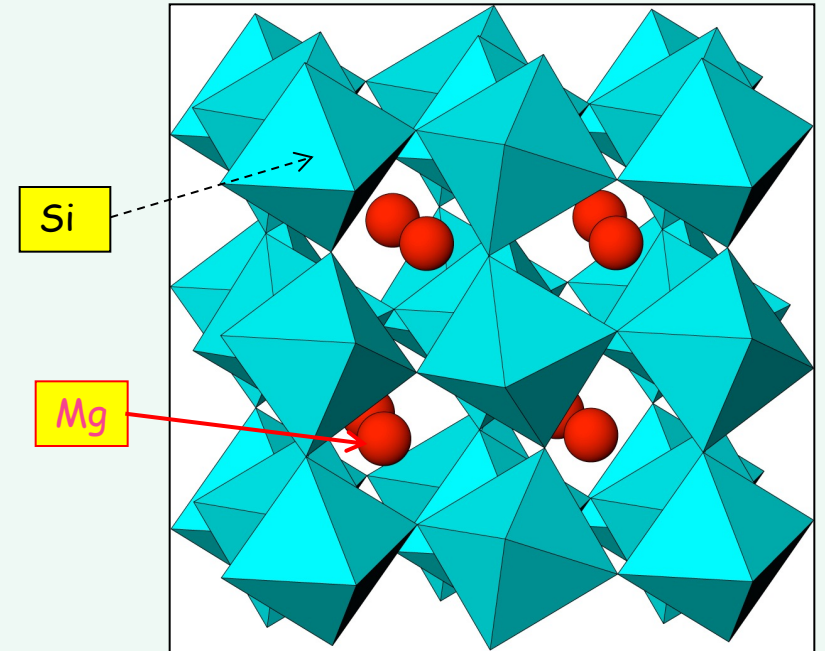
Gli esperimenti alle altissime pressioni hanno dimostrato che ai 670 km avviene una importante reazione di decomposizione della fase $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ che si **disproporziona** in :



(*ringwoodite* \rightarrow *periclasio* + *bridgmanite*)

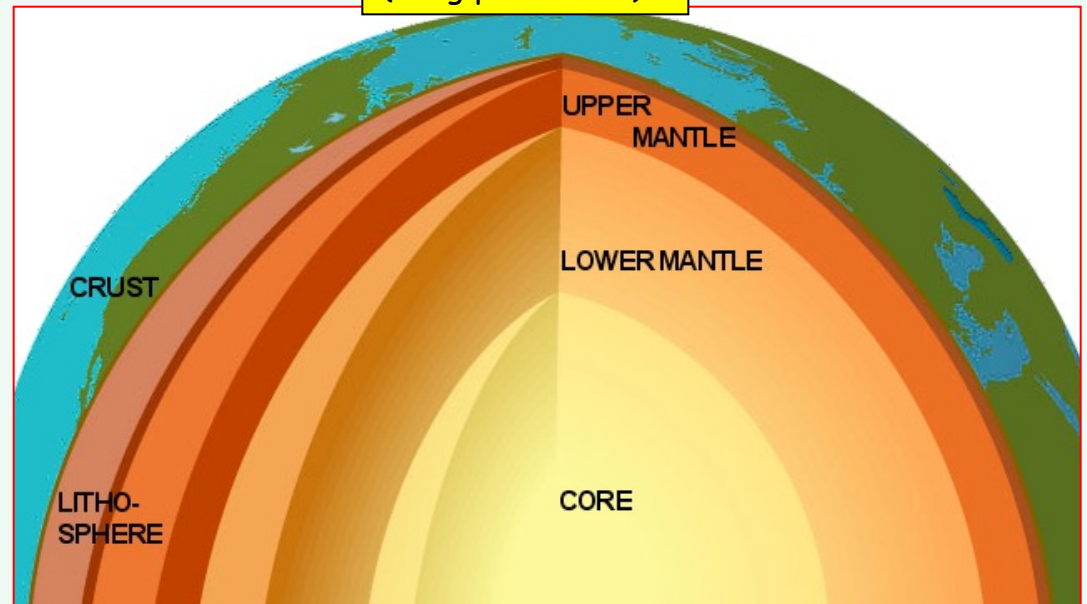
Nel 2014 la bridgmanite è stata rinvenuta nella meteorite di Tenham (diffrattometria X micro focalizzata)

Il mantello inferiore costituisce circa il 55 % del volume della Terra, ne segue che la **bridgmanite** è di gran lunga il minerale più abbondante del pianeta Terra.



La bridgmanite
(o Mg perovskite)

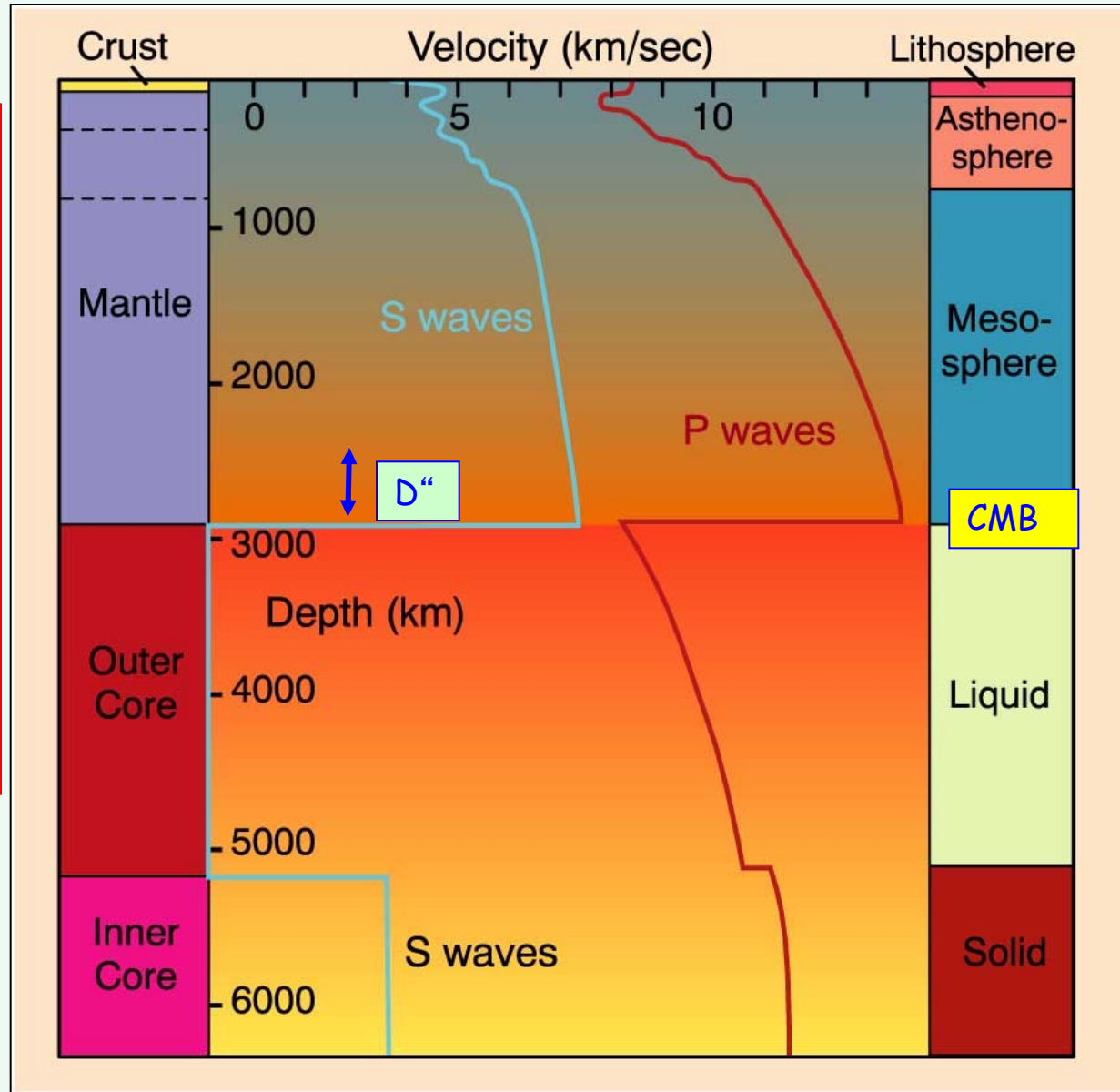
by Dan Shim



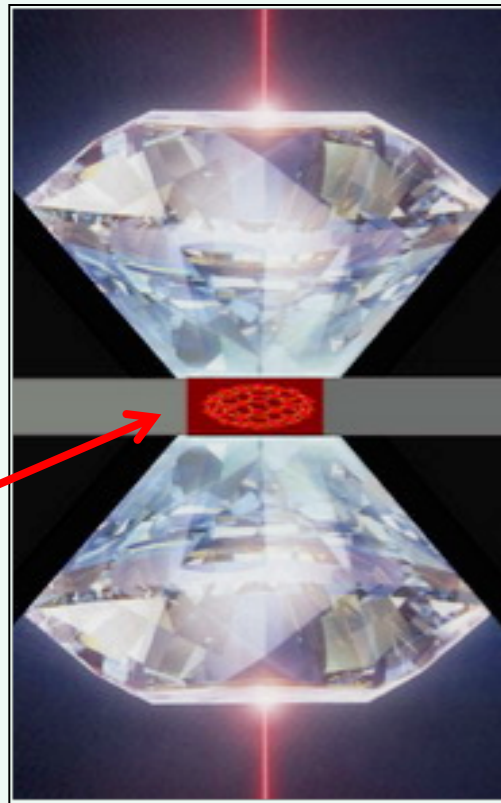
Andamento di V_p e V_s con la profondità

Il livello **D''** costituisce gli ultimi 200-300 km del mantello inferiore, E' un livello *molto particolare* e di grande importanza per molti motivi :

- (i) presenza di minerali *ultradensi* scoperti solo recentemente,
- (ii) È una potenziale *porta di comunicazione mantello-nucleo...*

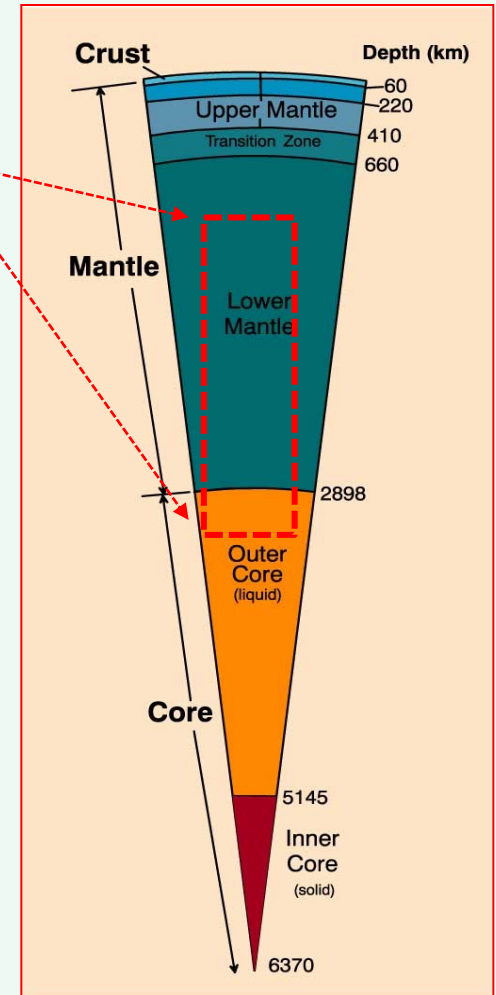


La *cella a diamante* (Diamond Anvil Cell) permette di raggiungere le P estreme che caratterizzano il *mantello inferiore* ($P = 240 - 1300 \text{ kb}$) fino alla *porzione superiore del nucleo esterno*.



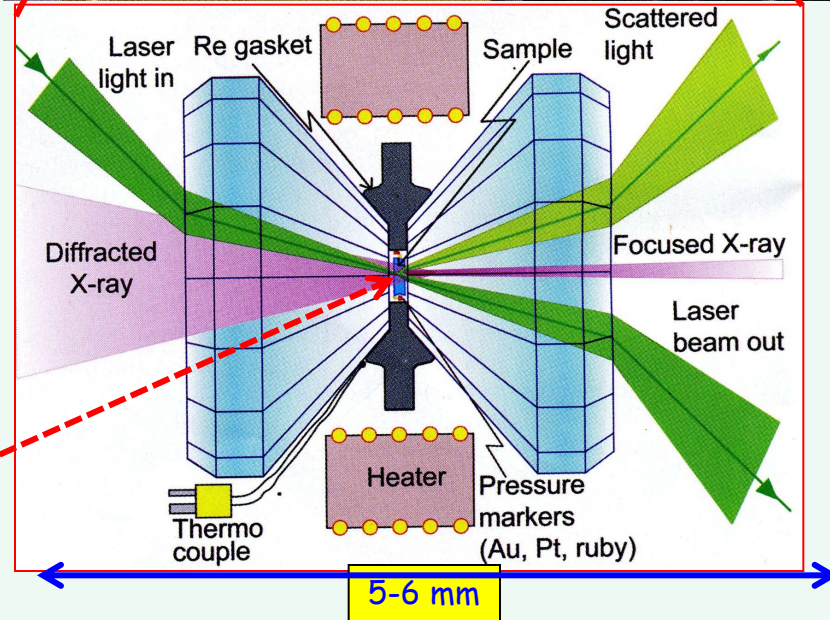
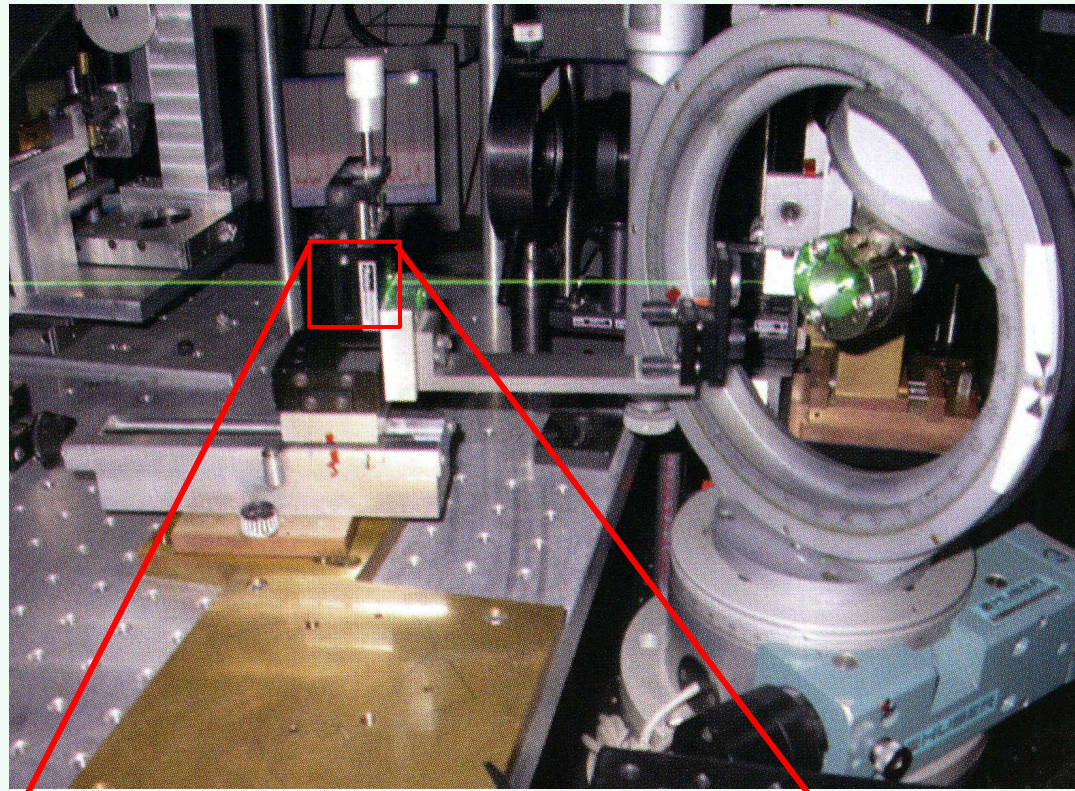
tra i diamanti, si
posiziona il campione:
polvere di peridotite
(quantità $\leq 5 \text{ mg}$)

Condizioni P-T
riproducibili con la
cella a diamante



1) Le altissime T richieste (**2500-3000 ° C**) vengono raggiunte utilizzando un *laser*.

2) *Contemporaneamente* (e *coassialmente*) il campione viene attraversato da **raggi-X** per cogliere in *tempo reale* (*diffrazione dei raggi-X*) quel che avviene (*trasformazioni polimorfe, formazione di nuovi minerali, etc*) imposte dalle condizioni estreme di P e T.

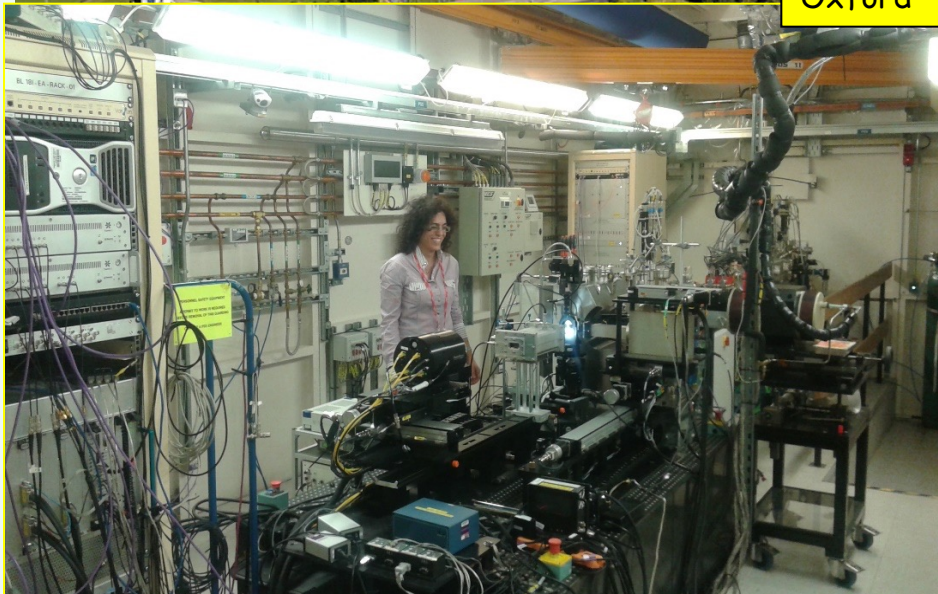
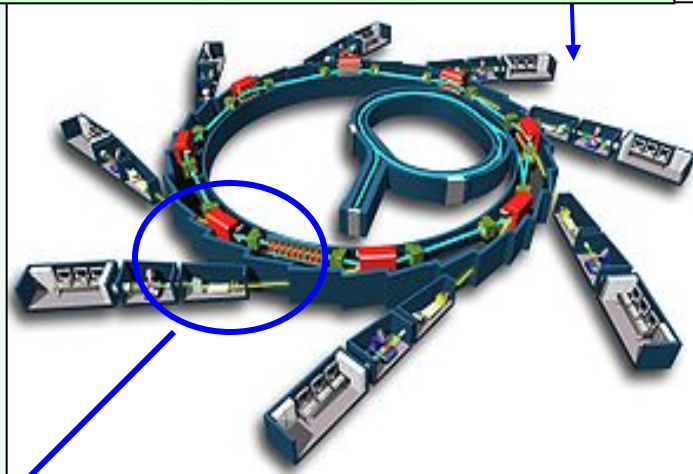


In realtà i *raggi X* che si usano in questi esperimenti sono prodotti da un *sincrotrone* e sono *praticamente monocromatici*, quindi con elevatissimo rapporto *segnale/rumore* che è quello che serve per ottenere *diffrazione in tempo reale*, su cristalli minuscoli < 10 micron in tempo reale



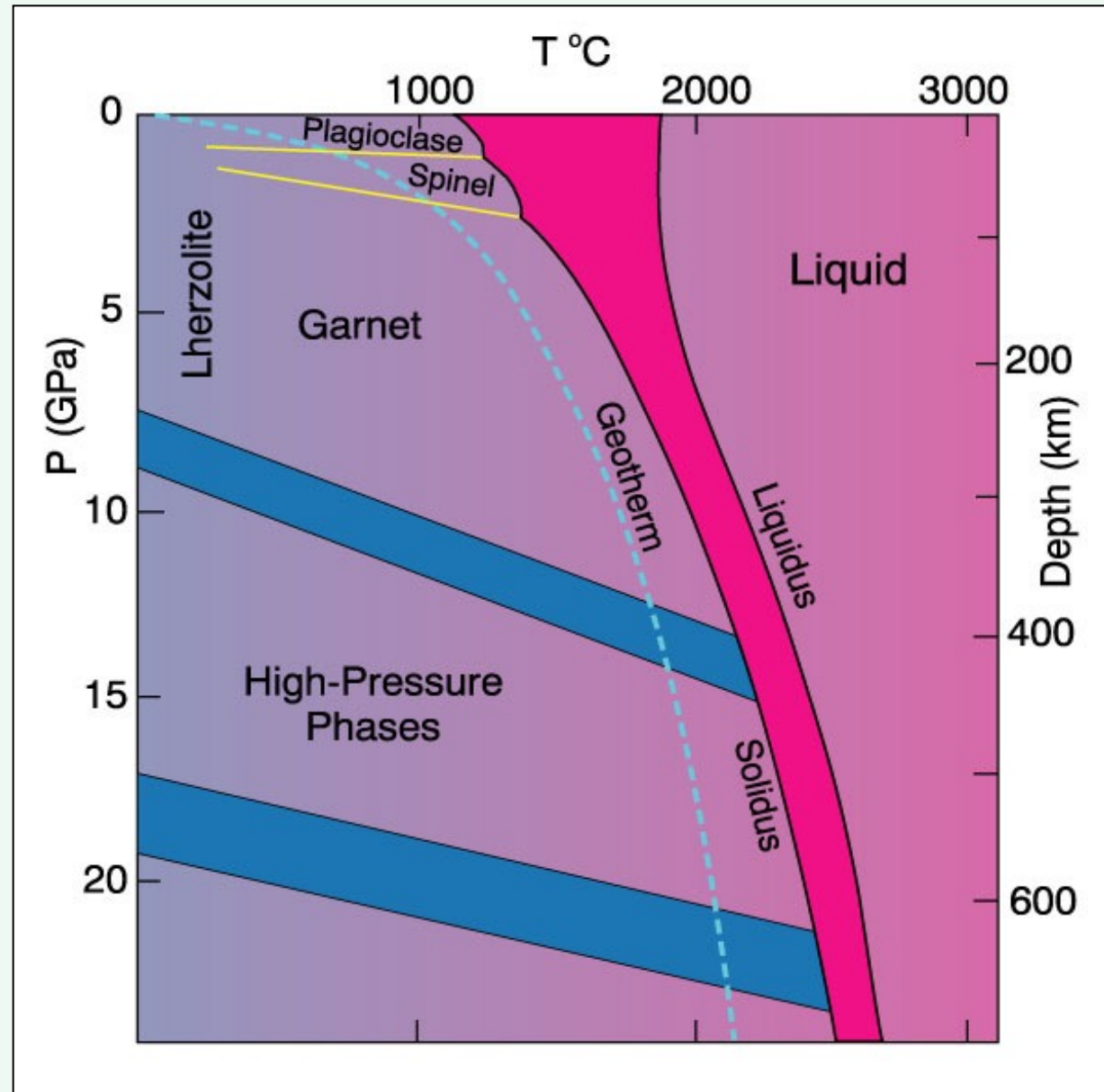
Oxford

La *cella a diamante* posizionata in una delle "uscite" del sincrotrone



Ma il mantello può fondere ?

Curve di inizio fusione (*solidus*)
e fusione totale (*liquidus*) della
peridotite di mantello (anidra !)
comparativamente all' andamento
della **geoterma**

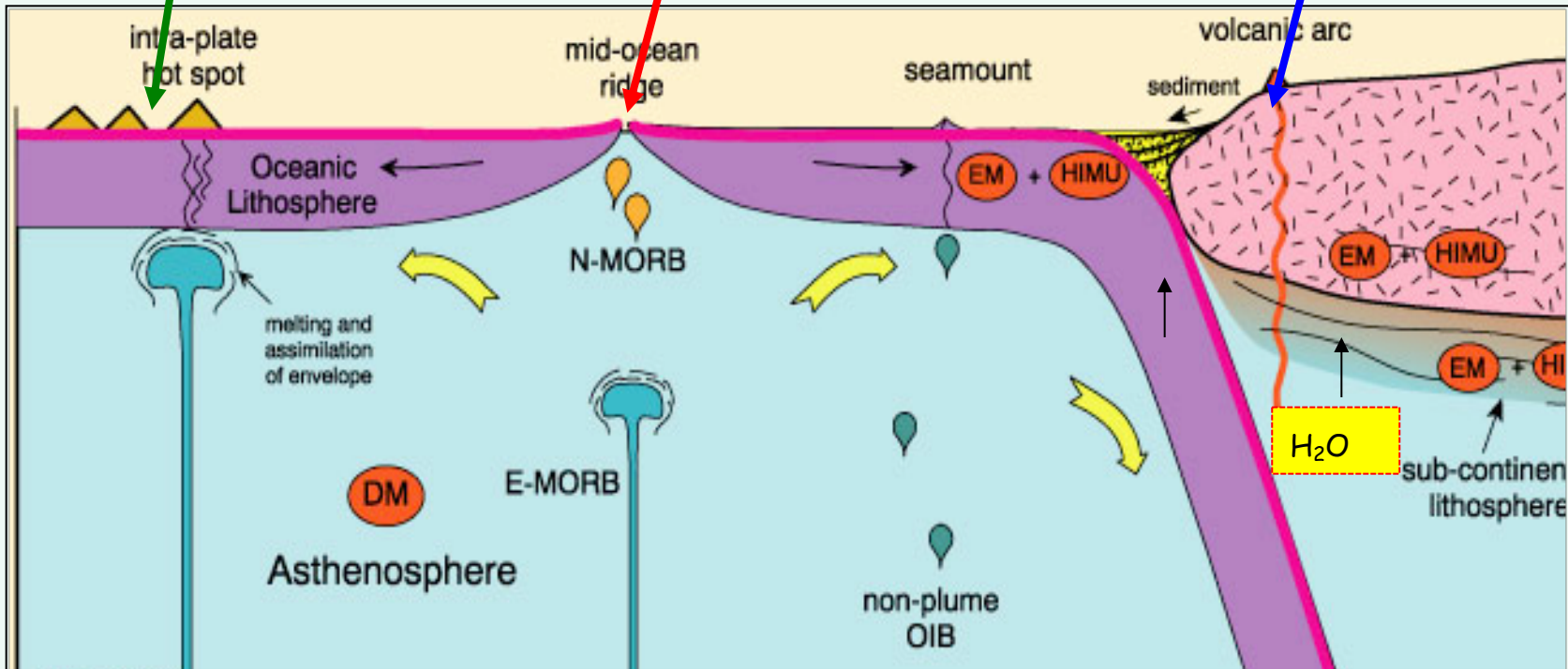


Si, può *fondere parzialmente* (3-10 %) - ma solo in circostanze particolari- e produce 3 tipi di magmi basaltici.....

1) Basalto di hot spot
(causa: anomalia termica)

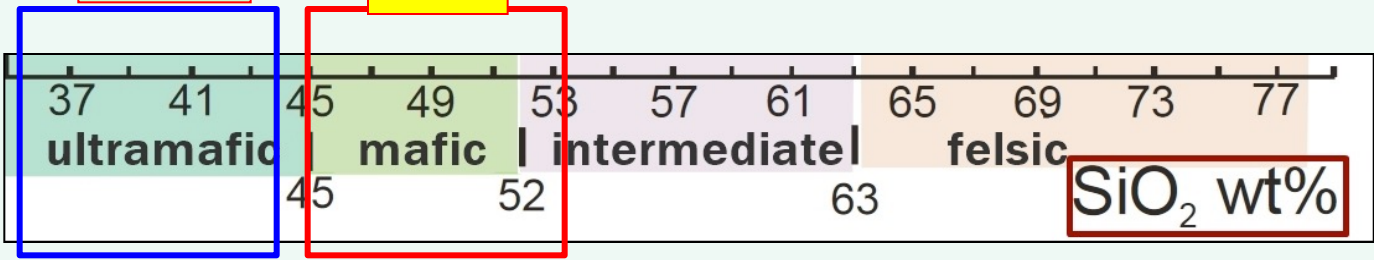
2) Basalto di dorsale oceanica
(causa: decompressione)

3) Basalto legato a subduzione
(causa: rilascio di H_2O dalla placca in subduzione)



komatiiti

basalti



SiO₂ wt%

In età Archeana (2.5 - 4.0 Ga) tuttavia ha raggiunto (causa le T assai più elevate) % di fusione assai elevate, producendo rocce rarissime, le komatiiti .

