

Iniziamo un esperimento...

# I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

- 1) Definire il problema
- 2) Progettare gli esperimenti
  - a) *Starting material*
  - b) Condizioni di P, T,  $fO_2$
  - c) Tipologia degli esperimenti
  - d) Durata degli esperimenti
  - e) Materiale del contenitore
  - f) Apparato sperimentale da utilizzare
- 3) Eseguire gli esperimenti
- 4) Caratterizzare i prodotti sperimentali
- 5) Costruire il modello

# I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

1) Definire il problema

2) Progettare gli esperimenti

a) *Starting material*

b) Condizioni di P, T,  $fO_2$

c) Tipologia degli esperimenti

d) Durata degli esperimenti

e) Materiale del contenitore

f) Apparato sperimentale da utilizzare

3) Eseguire gli esperimenti

4) Caratterizzare i prodotti sperimentali

5) Costruire il modello

# Esempio 1: Determinare i coefficienti di distribuzione di alcuni elementi in traccia tra due o più fasi di un sistema geologico

Informazioni maggiori sono date dagli  
ELEMENTI IN TRACCIA

in questo caso è bene introdurre il concetto di:  
COEFFICIENTE DI DISTRIBUZIONE

**KD**

Dove per **KD** si intende il rapporto tra la  
concentrazione dell'elemento E in una fase  
minerale e nel liquido L (la roccia )

$$KD = \frac{XE}{XL}$$

Table 9-1. Partition Coefficients ( $C_S/C_L$ ) for Some Commonly Used Trace Elements in Basaltic and Andesitic Rocks

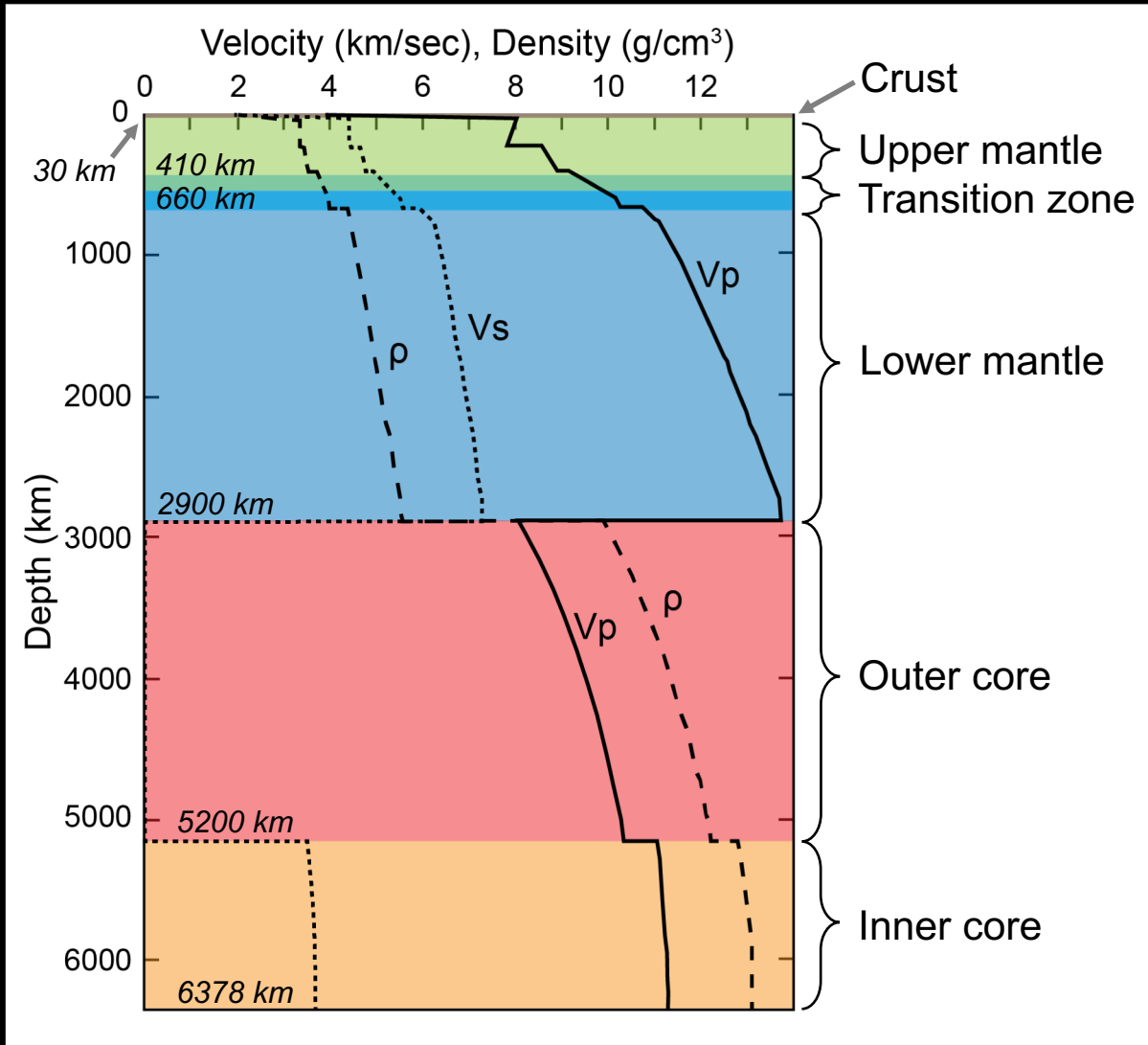
|    | Olivine | Opx   | Cpx   | Garnet | Plag     | Amph  | Magnetite |
|----|---------|-------|-------|--------|----------|-------|-----------|
| Rb | 0.010   | 0.022 | 0.031 | 0.042  | 0.071    | 0.29  |           |
| Sr | 0.014   | 0.040 | 0.060 | 0.012  | 1.830    | 0.46  |           |
| Ba | 0.010   | 0.013 | 0.026 | 0.023  | 0.23     | 0.42  |           |
| Ni | 14      | 5     | 7     | 0.955  | 0.01     | 6.8   | 29        |
| Cr | 0.70    | 10    | 34    | 1.345  | 0.01     | 2.00  | 7.4       |
| La | 0.007   | 0.03  | 0.056 | 0.001  | 0.148    | 0.544 | 2         |
| Ce | 0.006   | 0.02  | 0.092 | 0.007  | 0.082    | 0.843 | 2         |
| Nd | 0.006   | 0.03  | 0.230 | 0.026  | 0.055    | 1.340 | 2         |
| Sm | 0.007   | 0.05  | 0.445 | 0.102  | 0.039    | 1.804 | 1         |
| Eu | 0.007   | 0.05  | 0.474 | 0.243  | 0.1/1.5* | 1.557 | 1         |
| Dy | 0.013   | 0.15  | 0.582 | 1.940  | 0.023    | 2.024 | 1         |
| Er | 0.026   | 0.23  | 0.583 | 4.700  | 0.020    | 1.740 | 1.5       |
| Yb | 0.049   | 0.34  | 0.542 | 6.167  | 0.023    | 1.642 | 1.4       |
| Lu | 0.045   | 0.42  | 0.506 | 6.950  | 0.019    | 1.563 |           |

Data from Rollinson (1993).

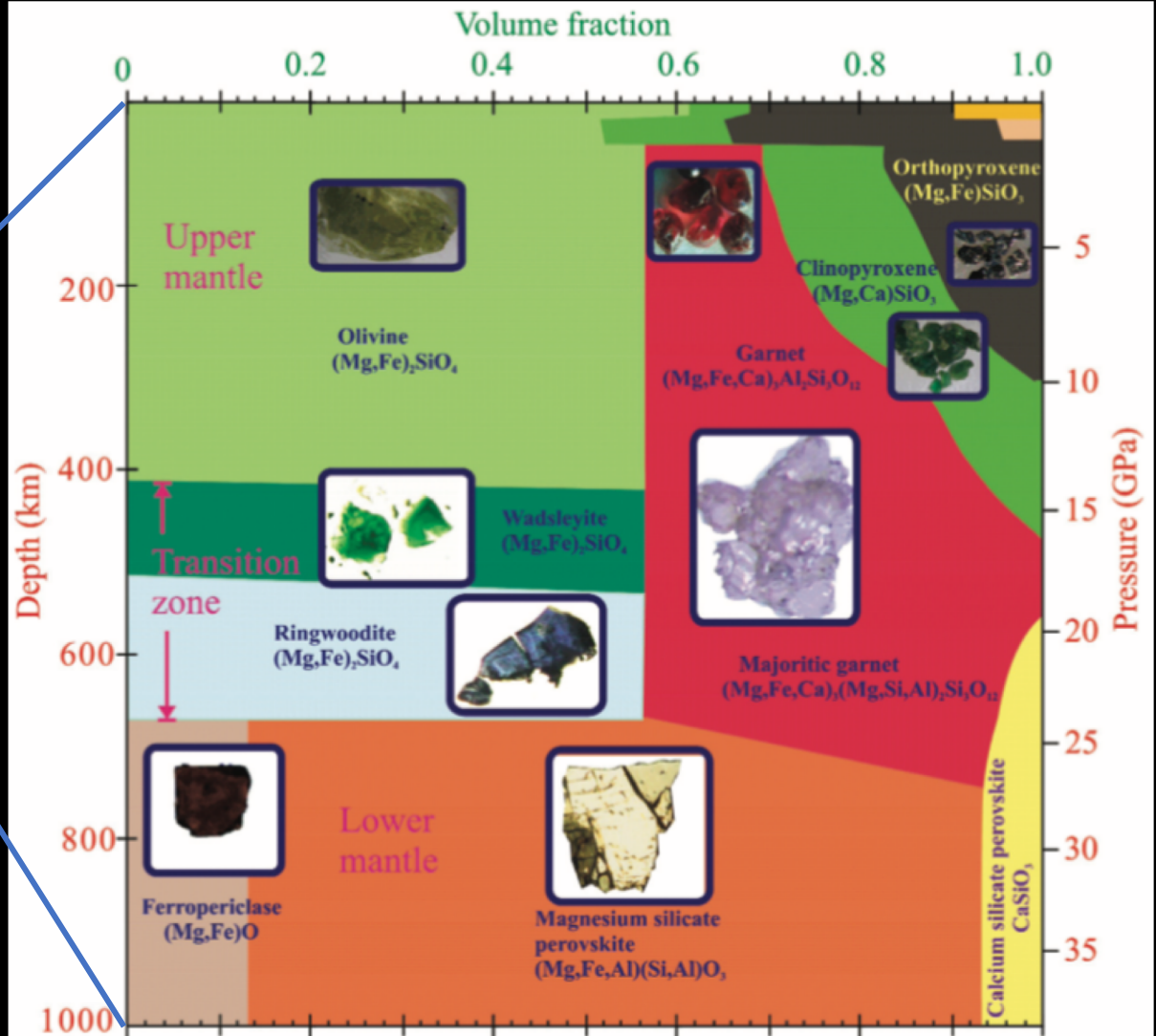
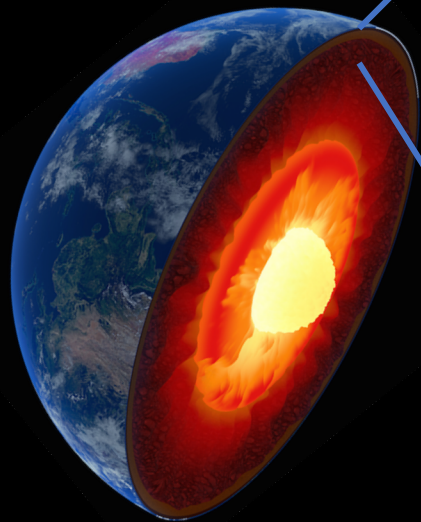
\*  $Eu^{3+}/Eu^{2+}$  *Italics* are estimated

Esempio 2: Determinare la natura di alcune discontinuità sismiche nel mantello terrestre...

## Esempio 2: Determinare la natura di alcune discontinuità sismiche nel mantello terrestre



The PREM model (Dziewonski & Anderson, 1981)



**FIGURE 1** Mineral volume fractions for the top 1000 km of a pyrolite mantle. Small orange and pink regions in the top-right-hand corner denote the stabilities of feldspar and spinel, respectively (Ringwood 1991; Stixrude and Lithgow-Bertelloni 2005). Five inset images show minerals recovered from high-pressure and high-temperature experiments where the field of view is typically ~0.2 mm. The olivine, garnet and pyroxene photographs are of natural samples from peridotite xenoliths.

# I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

- 1) Definire il problema
- 2) Progettare gli esperimenti
  - a) *Starting material*
  - b) Condizioni di P, T,  $fO_2$
  - c) Tipologia degli esperimenti
  - d) Durata degli esperimenti
  - e) Materiale del contenitore
  - f) Apparato sperimentale da utilizzare
- 3) Eseguire gli esperimenti
- 4) Caratterizzare i prodotti sperimentali
- 5) Costruire il modello



## *Starting material*

Lo *starting material* è il materiale che una volta portato alle condizioni (P,T, fO<sub>2</sub>) di interesse rappresenterà il nostro sistema da investigare.

Va selezionato e preparato in base al preciso scopo scientifico dell'esperimento.

**Esempio 1:**

**Polvere di un basalto naturale**

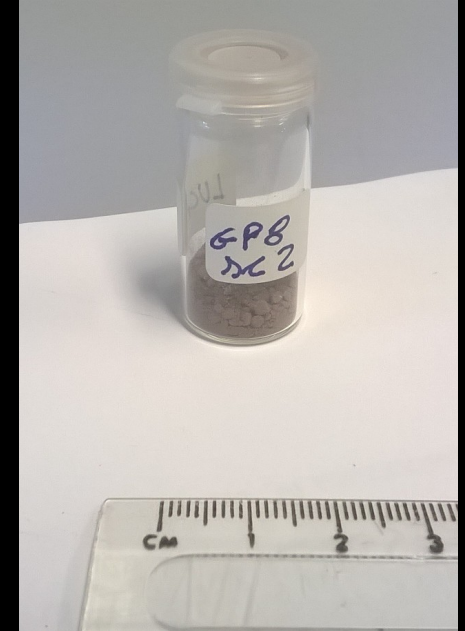
**Esempio 2:**

**Polvere sintetica con  
composizione della pyrolite**

# Starting material



Naturale



Sintetico

# I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

- 1) Definire il problema
- 2) Progettare gli esperimenti
  - a) *Starting material*
  - b) Condizioni di P, T,  $fO_2$
  - c) Tipologia degli esperimenti
  - d) Durata degli esperimenti
  - e) Materiale del contenitore
  - f) Apparato sperimentale da utilizzare
- 3) Eseguire gli esperimenti
- 4) Caratterizzare i prodotti sperimentali
- 5) Costruire il modello

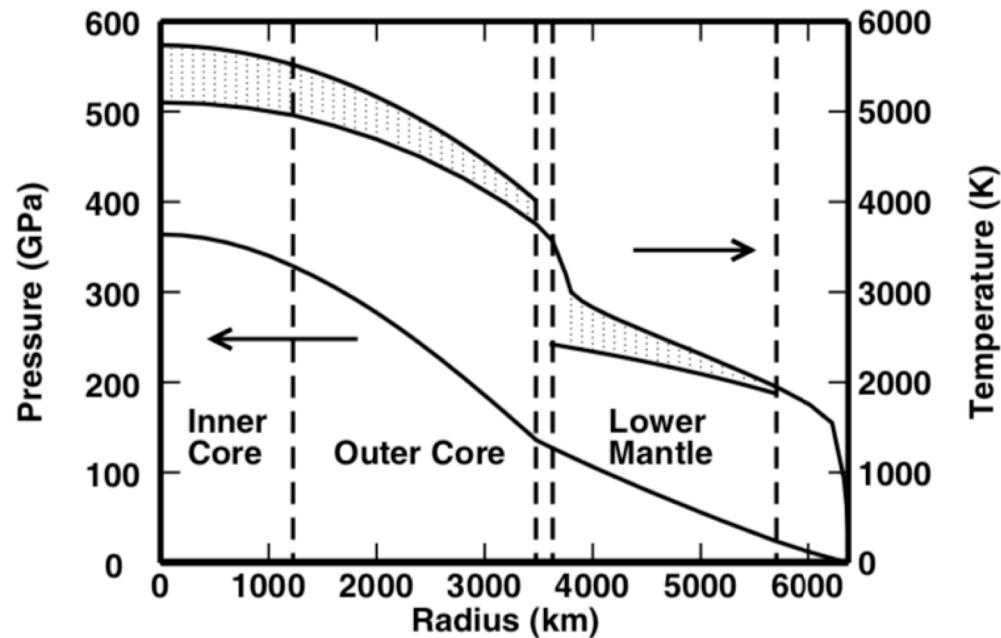
## Condizioni di P, T, $fO_2$

Per ogni sistema che si vuole investigare, bisogna scegliere quali sono le condizioni di P, T,  $fO_2$  di interesse.

**Esempio 1:** Nel caso dello studio di un sistema magmatico, bisogna stimare le possibili variazioni di temperatura e pressione che ha subito il sistema nella sua storia evolutiva.

**Esempio 2:** Nel caso dello studio delle relazioni di fase nella crosta o mantello, bisogna conoscere quale sia il gradiente geobarico e il gradiente geotermico.

# Il gradiente geobarico ed il gradiente geotermico



**Fig. 4.** Pressure and temperature profiles through the Earth's interior. Pressure is based on the densities in the PREM seismic model (Dziewonski & Anderson, 1981). The temperature range is according to Stacey (1992), Brown & Shankland (1981) and Steinle-Neumann *et al.* (2003). Diagram by Gerd Steinle-Neumann.

*Kepler & Frost (2004)*

Pressione litostatica: 
$$P(z) = P_0 + g \int_0^z \rho(z) dz$$

$P_0$  = Pressione sulla superficie (Pa),  $g$  = accelerazione di gravità ( $m/s^2$ ),  
 $\rho$  = densità ( $kg/m^3$ ) alla profondità  $z$  (m)

# Il gradiente geobarico ed il gradiente geotermico

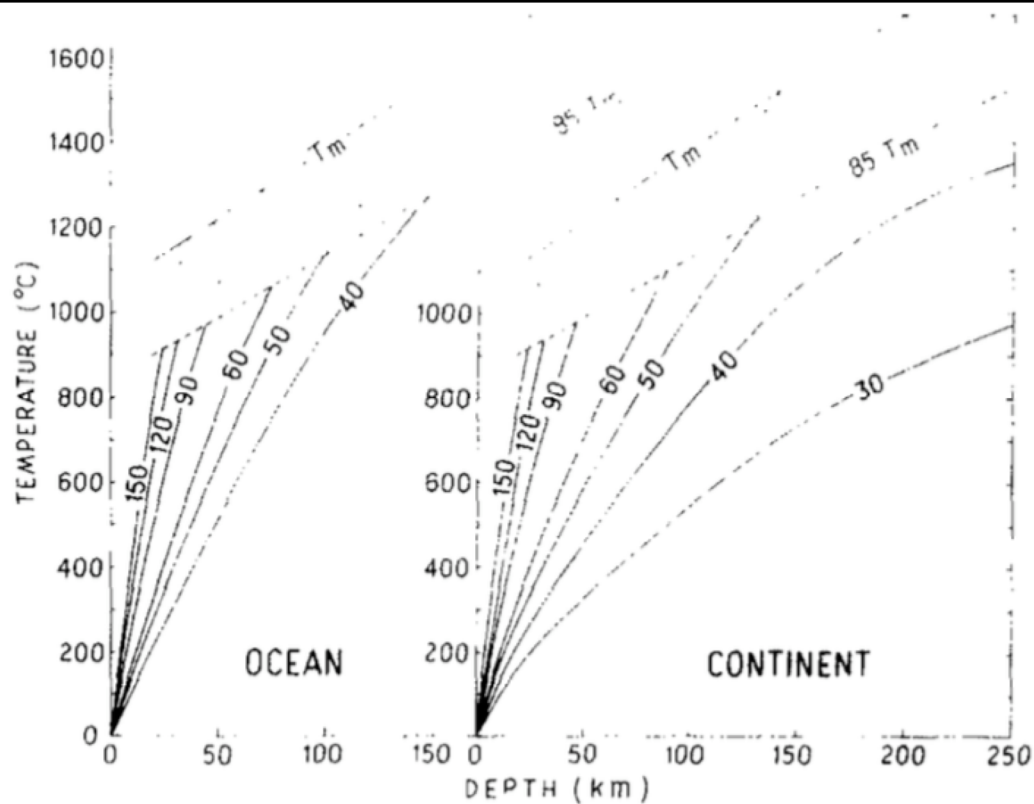


Fig. 3. Geotherm families for oceanic and continental regions; family parameter is heat flow in  $\text{mW m}^{-2}$ .  $T_m$  is mantle solidus; geotherms dotted above  $0.85 T_m$  to indicate provisionality.

# Il gradiente geobarico ed il gradiente geotermico

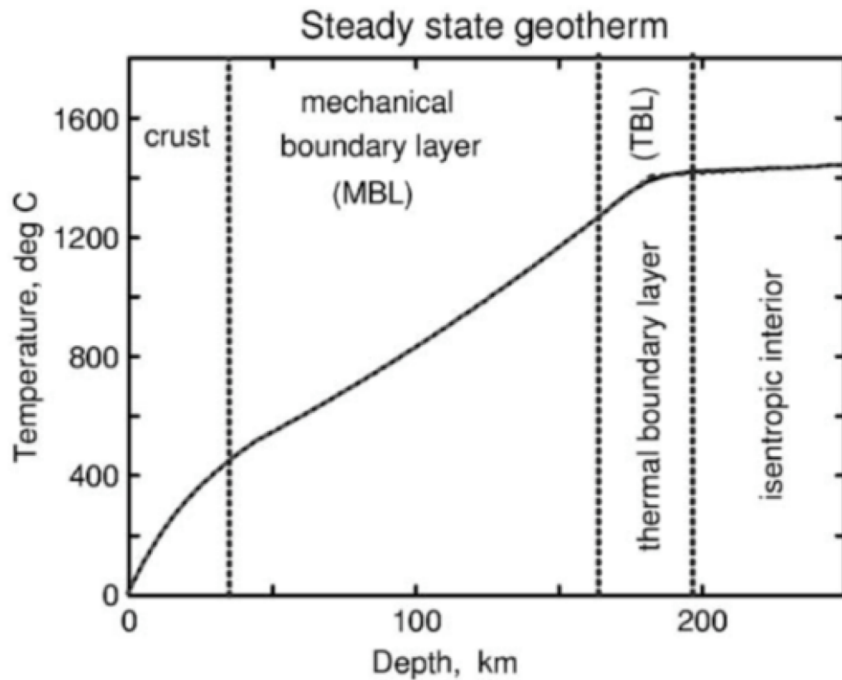
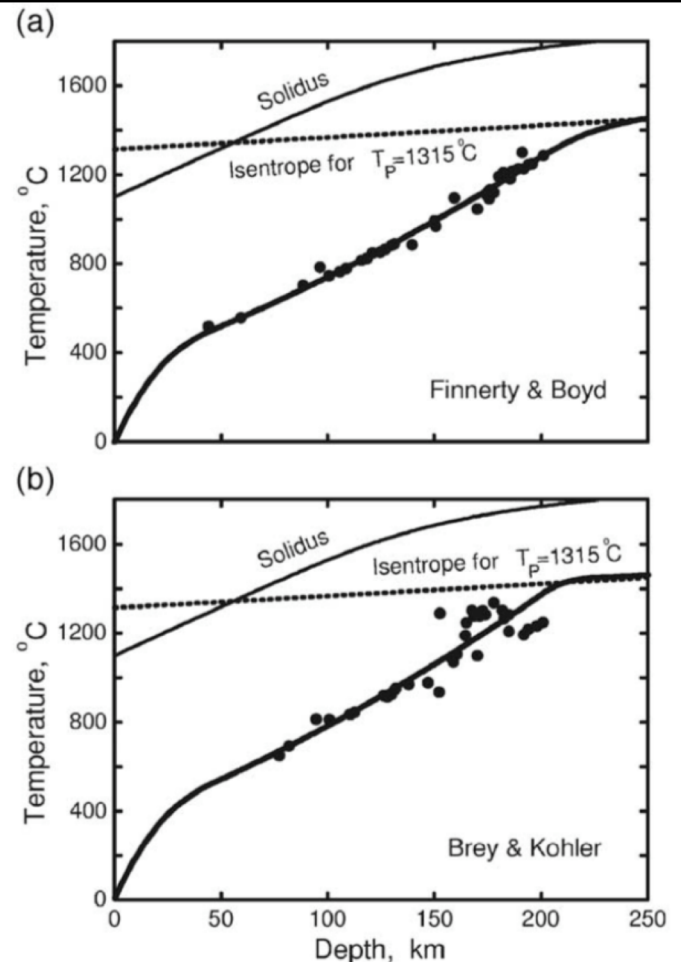


Fig. 4. The steady state thermal structure of the old lithosphere. The corresponding structure for the plate model is shown as a dotted line, only just visible in the middle of the thermal boundary layer.

*McKenzie et al (2005)*



Geoterme ricavate dall'applicazione di due termobarometri su noduli di mantello dal Canada (*McKenzie et al., 2005*)

# I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

- 1) Definire il problema
- 2) Progettare gli esperimenti
  - a) *Starting material*
  - b) Condizioni di P, T,  $fO_2$
  - c) Tipologia degli esperimenti
  - d) Durata degli esperimenti
  - e) Materiale del contenitore
  - f) Apparato sperimentale da utilizzare
- 3) Eseguire gli esperimenti
- 4) Caratterizzare i prodotti sperimentali
- 5) Costruire il modello

$fO_2$ ?  
Cos'è?





# Che cos'è la fugacità di ossigeno?

La fugacità di ossigeno ( $f_{O_2}$ ) è una variabile termodinamica che si usa per quantificare il potenziale degli elementi ad essere in uno stato più ossidato o più ridotto.

In termini prettamente termodinamici, la  $f_{O_2}$  è la pressione parziale di ossigeno ( $O_2$ ) corretta per il suo comportamento non ideale in un gas multi-componente.

Nell'interno terrestre, l'ossigeno libero è molto scarso o assente e la  $f_{O_2}$  si stima indirettamente tramite dei calcoli termodinamici che esprimono le reazioni di ossido-riduzione in termini di acquisto o perdita di  $O_2$ .

Esempio:  $2 Fe_2O_3 (liq) = 4 FeO (liq) + O_2$

## Che cos'è la fugacità di ossigeno?

Dato che il Fe è l'elemento più abbondante nelle rocce magmatiche che si può presentare in diversi stati di ossidazione, la  $f_{O_2}$  è comunemente calcolata utilizzando equilibri redox che coinvolgono *end-member* di fasi liquide o cristalline che contengono Fe.



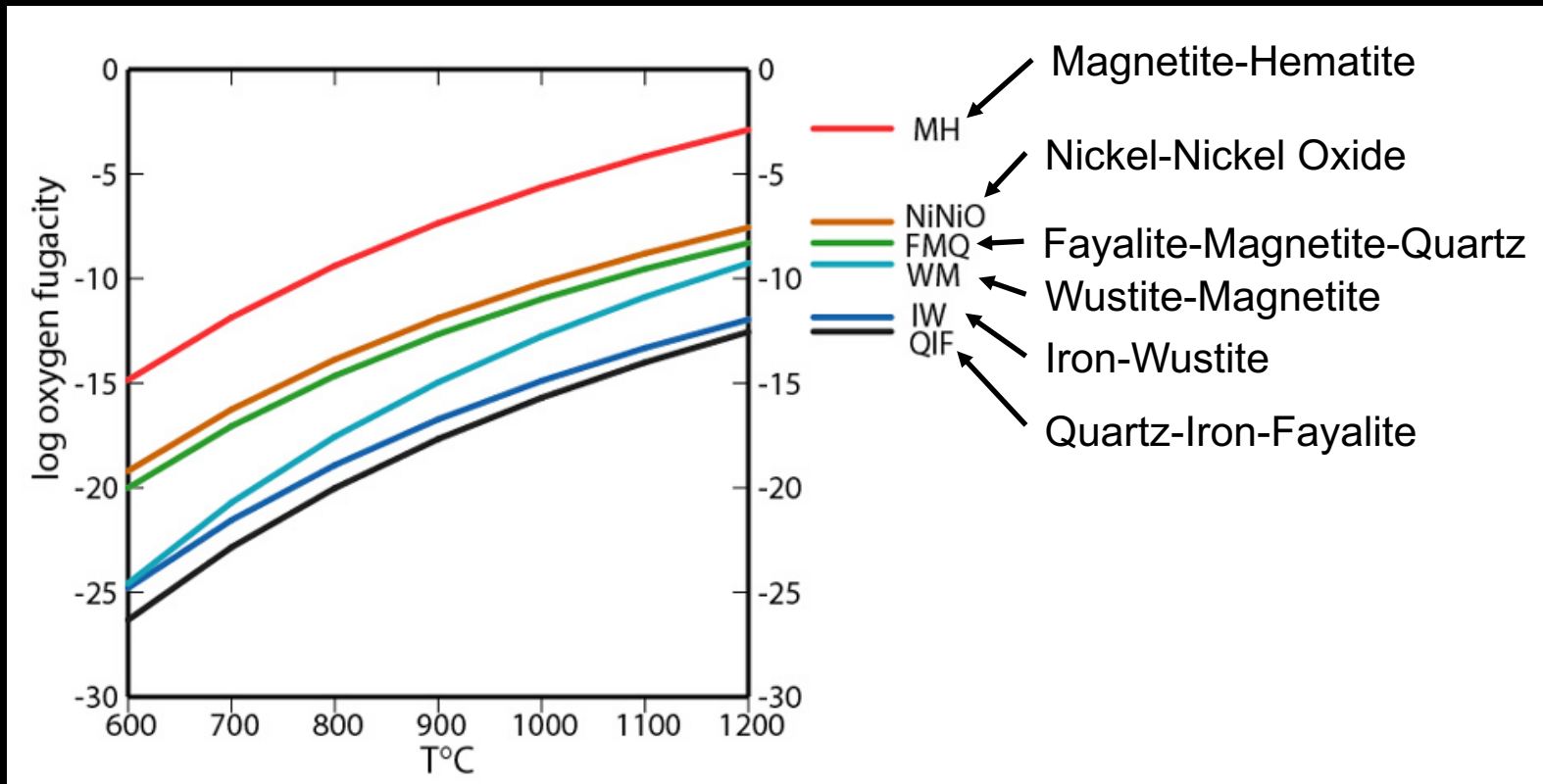
$$\Delta G_1^0 = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{FeO}(\text{liq})}^4 \cdot f_{\text{O}_2}}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{liq})}^2} \right)$$

$$\log(f_{\text{O}_2}) = -\frac{\Delta G^0}{2.303 \cdot R \cdot T} - 4 \log(a_{\text{FeO}(\text{liq})}) + 2 \log(a_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{liq})})$$

L'unità di misura della  $f_{O_2}$  comunemente usata è *bar*.

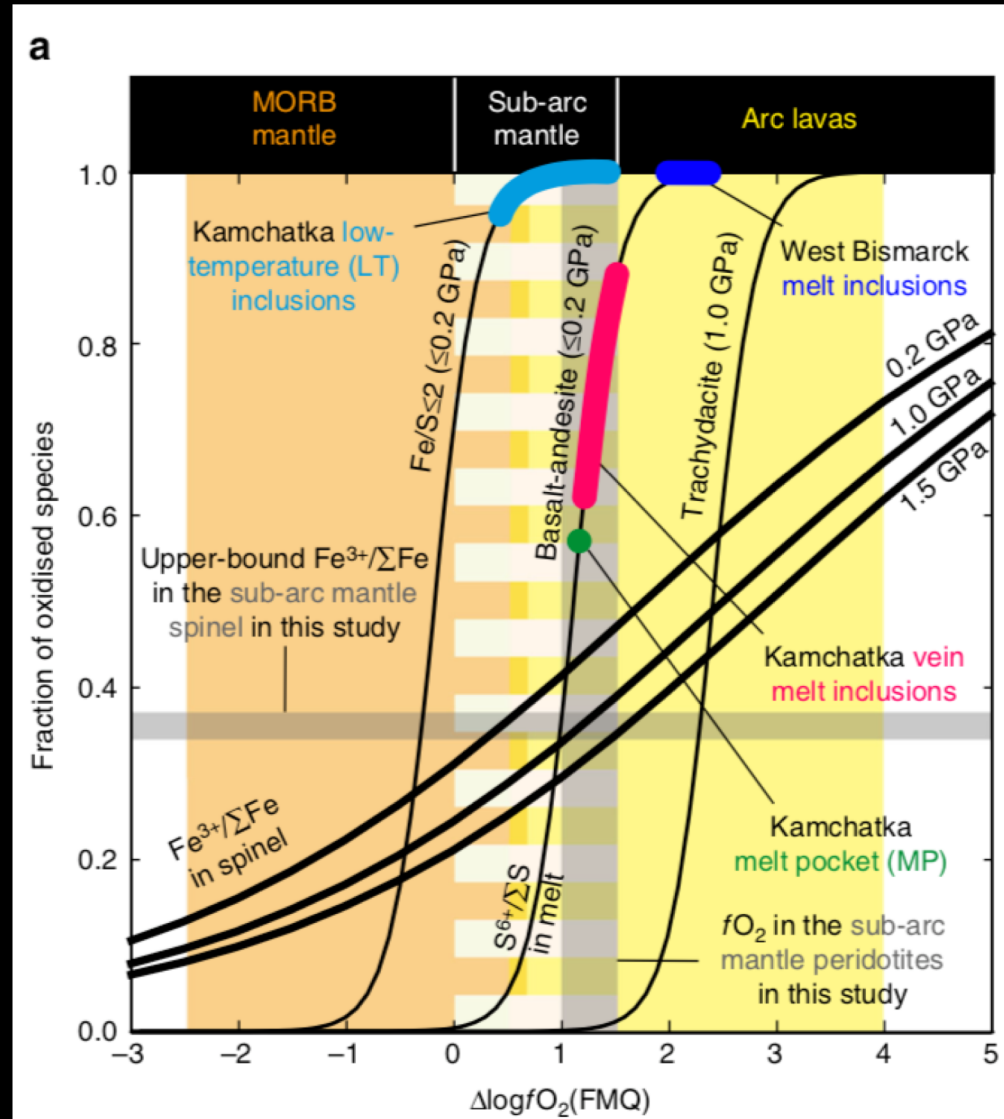
# Che cos'è la fugacità di ossigeno?

Dato che la  $f_{O_2}$  dipende da  $T$  e  $P$  e che questa dipendenza è simile per tanti equilibri redox tra fasi solide, i risultati dei calcoli di  $f_{O_2}$  (*oxybarometry*) sono comunemente riportati relativamente a degli equilibri redox ben conosciuti.



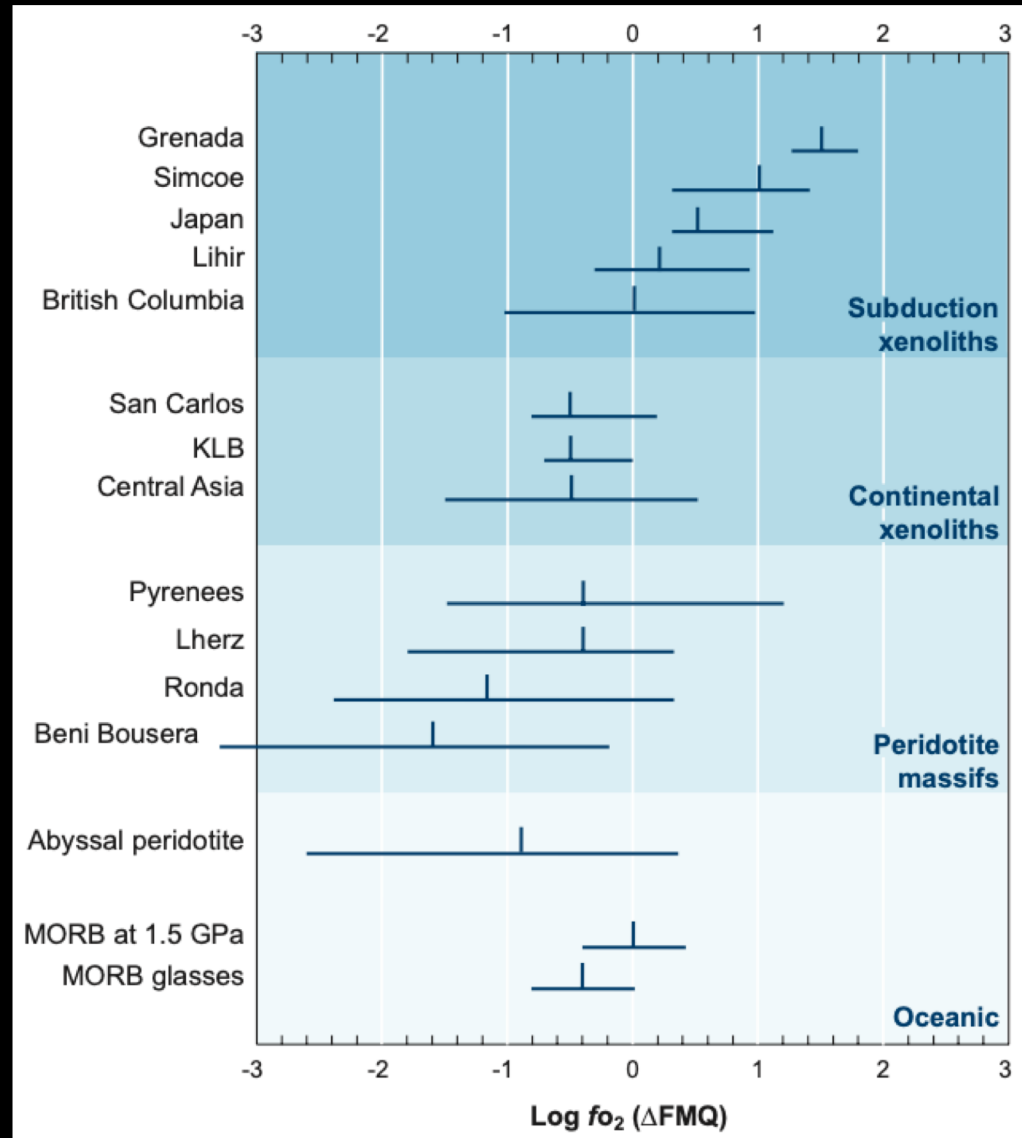
# Che cos'è la fugacità di ossigeno?

La  $fO_2$  nel mantello superiore e nei magmi



# Che cos'è la fugacità di ossigeno?

## La $fO_2$ nel mantello superiore e nei magmi





*G. Pearson, Univ. Alberta, Canada*



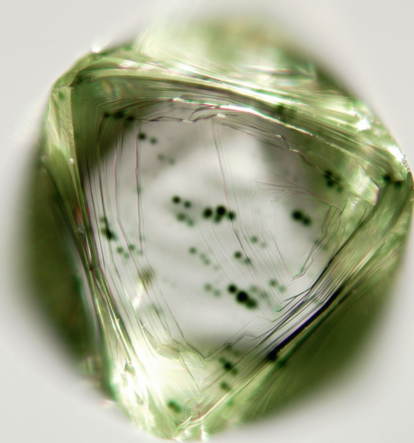
SPECIAL ISSUE THE NATURE OF DIAMONDS AND THEIR USE IN EARTH'S STUDY  
 edited by F. NESTOLA, M. ALVARO, D.G. PEARSON AND S.B. SHIREY  
 responsible Editor-in-Chief, MARCO SCAMBELLURI

# LITHOS

An International Journal of Petrology,  
 Geochemistry and Mineralogy

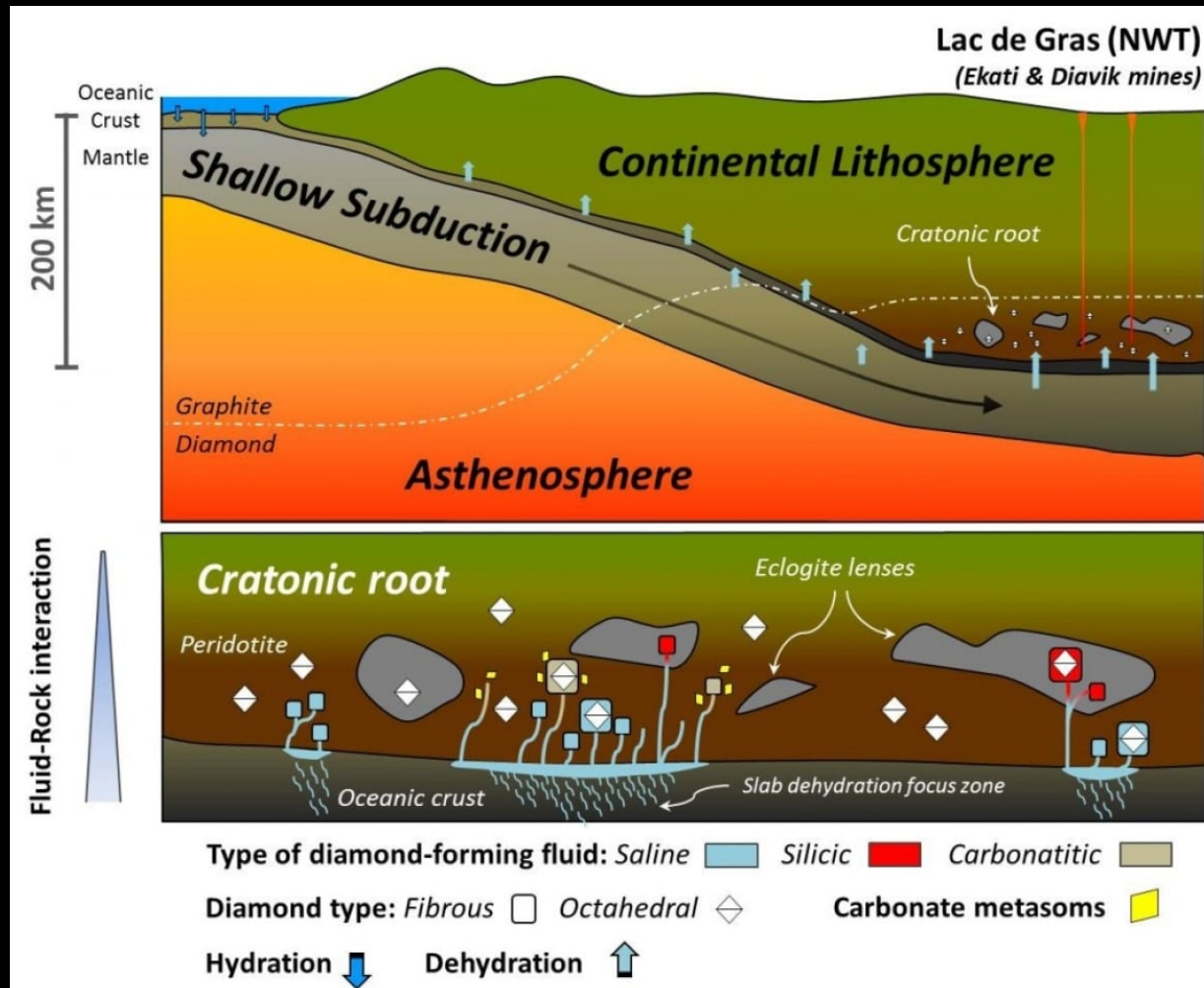
EDITORS:  
 S.-L. CHUNG  
 G.A. LEVY  
 A.C. KERR  
 M. SCAMBELLURI

VOLUME 265  
 NOVEMBER 15, 2019  
 ISSN 0024-4337

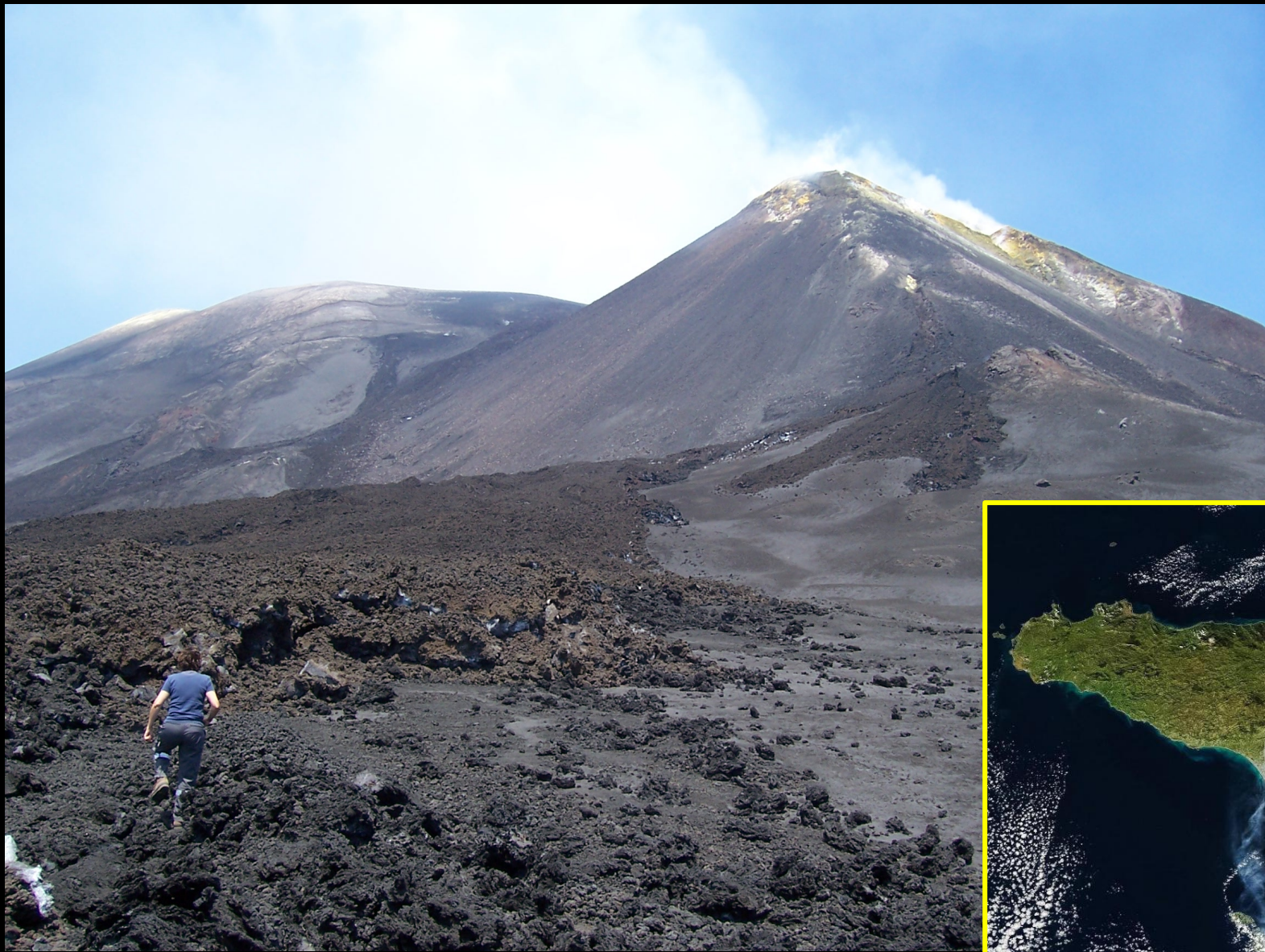


[www.elsevier.com/locate/lithos](http://www.elsevier.com/locate/lithos)

Cover photograph: One of the most spectacular diamonds from Guimao, Venezuela. The pattern of green inclusion-damage spots is remarkable: all spots come in pairs, with the same interdistance and the same intensity ratio within each pair.



Weiss et al. (2015; Nature)





# I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

- 1) Definire il problema
- 2) Progettare gli esperimenti
  - a) *Starting material*
  - b) Condizioni di P, T,  $fO_2$
  - c) Tipologia degli esperimenti
  - d) Durata degli esperimenti
  - e) Materiale del contenitore
  - f) Apparato sperimentale da utilizzare
- 3) Eseguire gli esperimenti
- 4) Caratterizzare i prodotti sperimentali
- 5) Costruire il modello

La caratterizzazione del campione sperimentale può essere fatta

ex situ oppure in situ



Chiamata anche  
*quench technique*

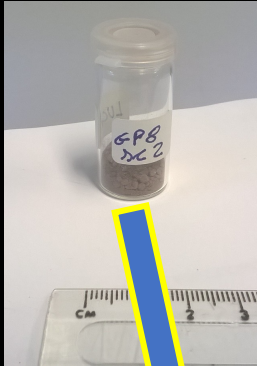
Chiamata  
*in situ technique*

La temperatura viene abbassata repentinamente, 'congelando' il campione. Poi, a fine esperimento, il campione viene rimosso dall'apparato, viene opportunamente preparato per le analisi e viene poi caratterizzato.

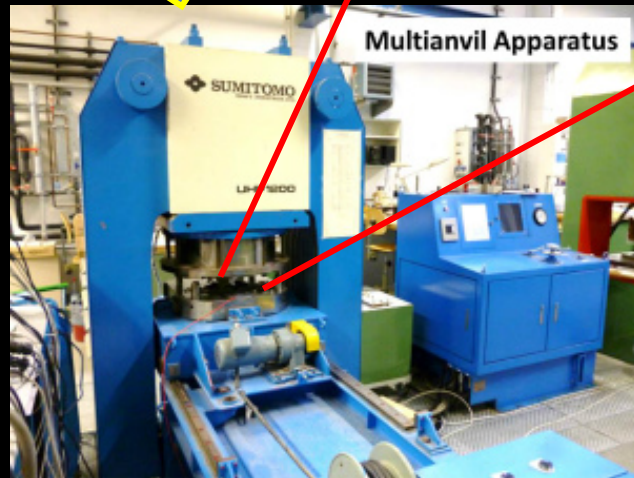
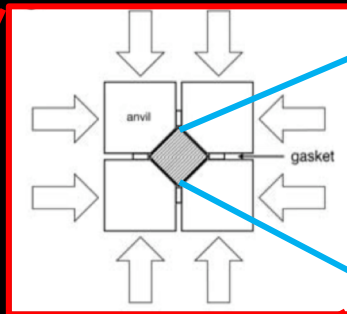
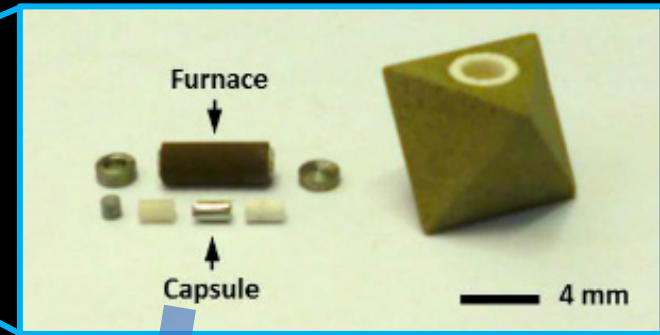
Il campione viene caratterizzato durante l'esperimento stesso, tramite tecniche come diffrazione a raggi-X, tomografia a raggi-X, spettroscopia Raman, etc.

# Quench technique

Starting material



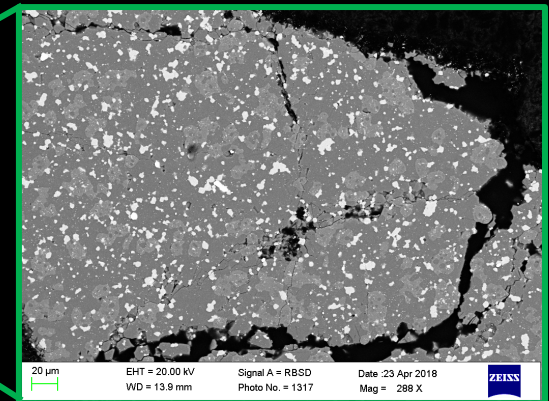
Esempio di cella cui è inserito il campione



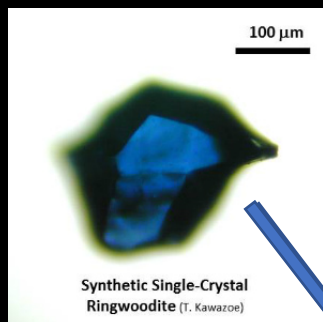
Apparato che porta il campione ad alta T e P

Immagine SEM del campione dopo l'esperimento

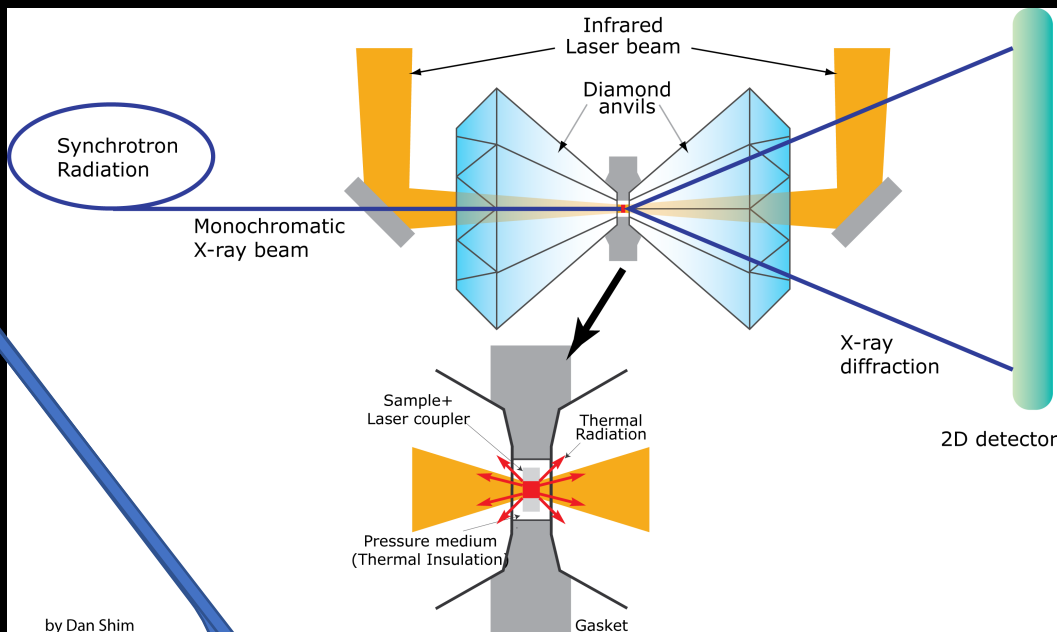
Raggiunte le condizioni e la durata desiderate, il campione viene 'congelato' abbassando repentinamente la T. Il campione viene poi rimosso dall'apparato e preparato per le analisi.



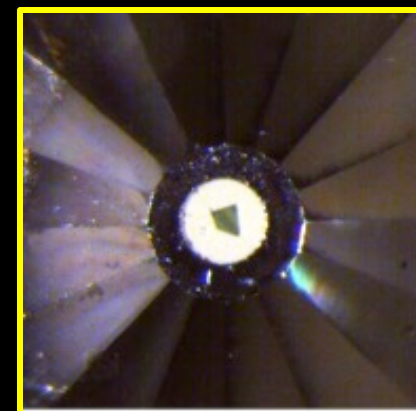
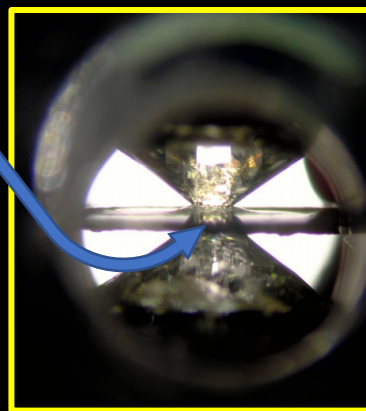
# In situ technique



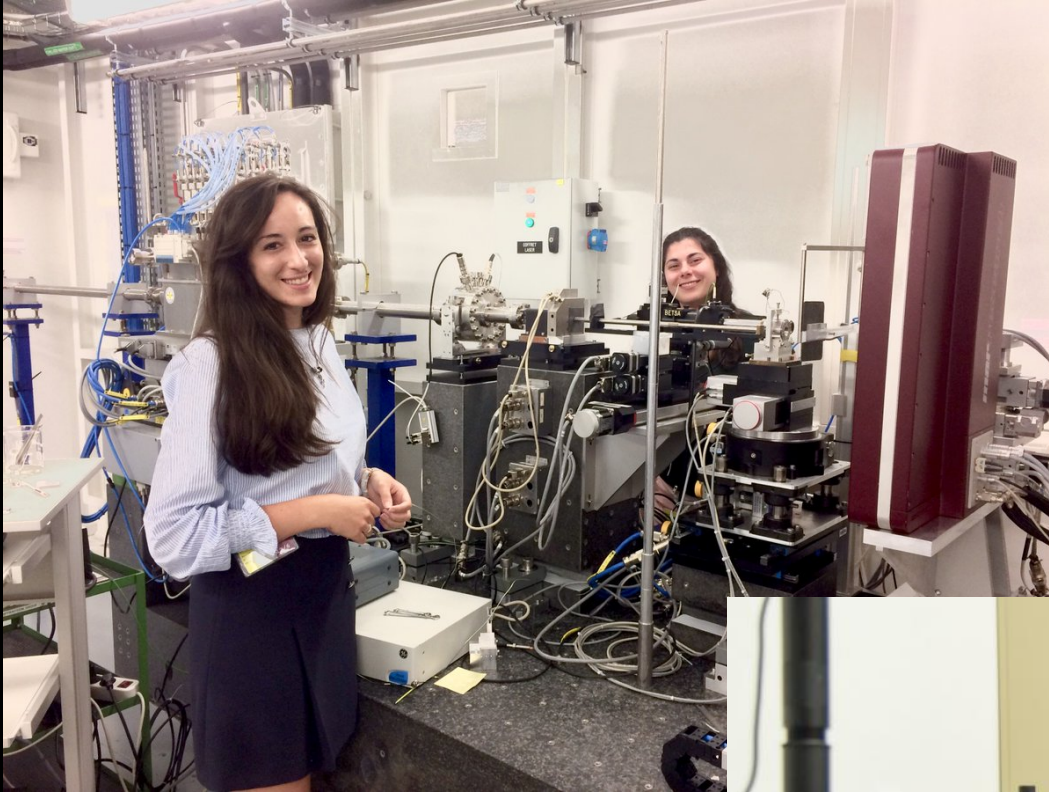
Starting material  
(in questo caso un  
cristallo)



Il campione viene  
caratterizzato  
mentre è  
sottoposto alle  
alte P e/o T



# *In situ technique*



Le tipologie di esperimento si possono suddividere anche in base allo scopo specifico dell'esperimento:

- Equilibri di fase
- Processi di diffusione
- Processi di cristallizzazione e dissoluzione
- Determinazione di proprietà termodinamiche
- Sintesi di cristalli o di vetri

## Esempio: Equilibri di fase

Si intendono tutti quegli esperimenti che hanno come obiettivo il raggiungimento dell'equilibrio tra le fasi all'interno del nostro contenitore sperimentale.

Sia l' **esempio 1** che l' **esempio 2** necessitano di esperimenti ad equilibri di fase.

Determinare come degli elementi si distribuiscono tra le fasi in un certo sistema composizionale a certe condizioni di T, P,  $fO_2$

Determinare quali sono le fasi stabili in un certo sistema composizionale a diverse condizioni di T, P,  $fO_2$

# I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

- 1) Definire il problema
- 2) Progettare gli esperimenti
  - a) *Starting material*
  - b) Condizioni di P, T,  $fO_2$
  - c) Tipologia degli esperimenti
  - d) Durata degli esperimenti
  - e) Materiale del contenitore
  - f) Apparato sperimentale da utilizzare
- 3) Eseguire gli esperimenti
- 4) Caratterizzare i prodotti sperimentali
- 5) Costruire il modello



## Durata degli esperimenti

Come gli altri fattori, anche la durata degli esperimenti dipende strettamente dagli obiettivi dello studio. In certi casi, la durata è un fattore limitante.

Generalmente varia da pochi minuti a qualche settimana.

Nel caso di esperimenti per equilibri di fase, la durata è funzione del tempo necessario al sistema per equilibrarsi. È dipendente dal sistema che si sta investigando e dalla temperatura (basse  $T$  = lunghi tempi per l'equilibrio).

## I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

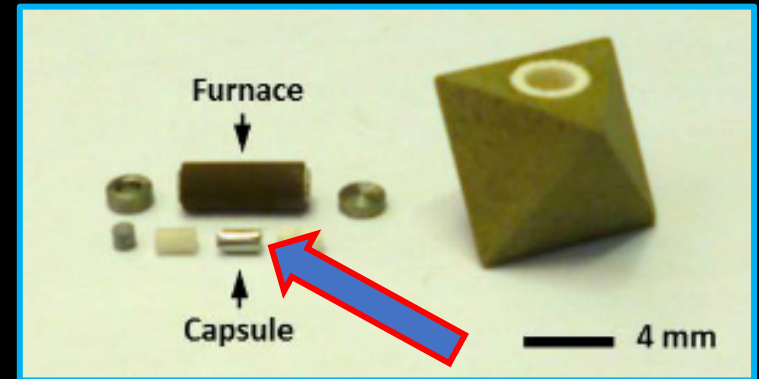
- 1) Definire il problema
- 2) Progettare gli esperimenti
  - a) *Starting material*
  - b) Condizioni di P, T,  $fO_2$
  - c) Tipologia degli esperimenti
  - d) Durata degli esperimenti
  - e) Materiale del contenitore
  - f) Apparato sperimentale da utilizzare
- 3) Eseguire gli esperimenti
- 4) Caratterizzare i prodotti sperimentali
- 5) Costruire il modello

## Materiale del contenitore

La funzione principale del contenitore è quella di mantenere il campione sperimentale come un sistema chiuso (con delle eccezioni).

Un requisito fondamentale del contenitore è quello di non dover reagire con il campione, deve essere cioè inerte. Il contenitore deve anche mantenere le sue proprietà alle alte T e P dell'esperimento.

Per queste ragioni, i materiali usati più comunemente sono metalli preziosi (Pt, Au, Re, leghe di Au-Pd, etc).



# Materiale del contenitore

La scelta del materiale del contenitore è un passo critico, a volte non facile.

Esempio:

Au → Ottimo materiale inerte

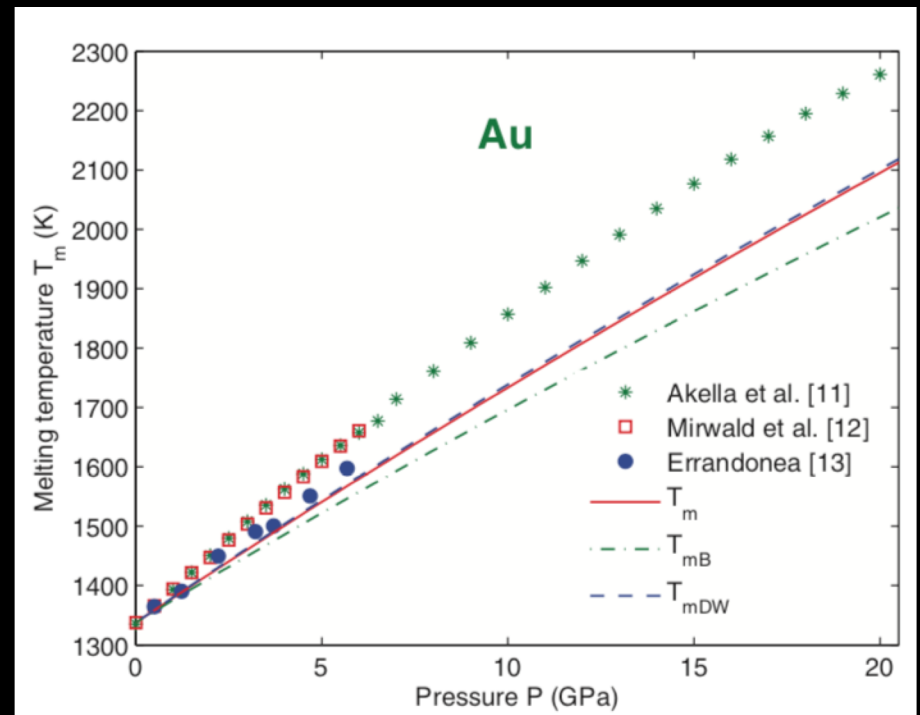
$D^{H^+}$  → basso

$T_m \sim 1050$  °C a 1 atm

Pt → Inerte, ma possibile lega con Fe

$D^{H^+}$  → significativo

$T_m \sim 1770$  °C a 1 atm

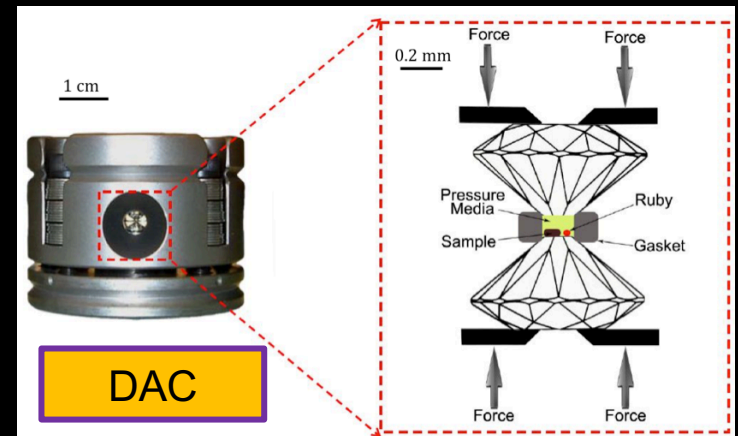
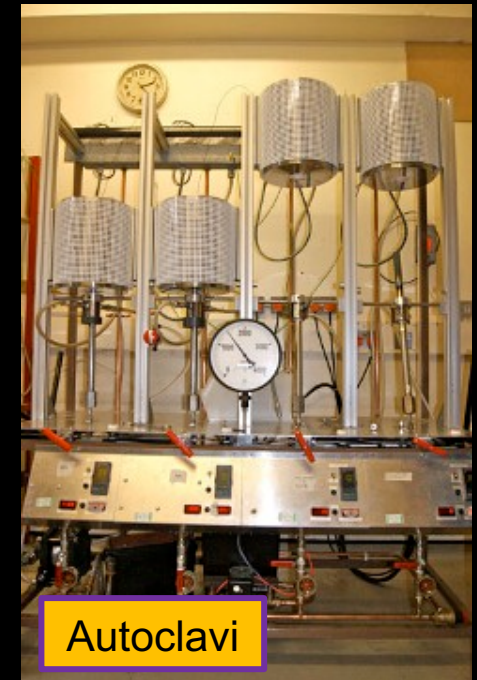
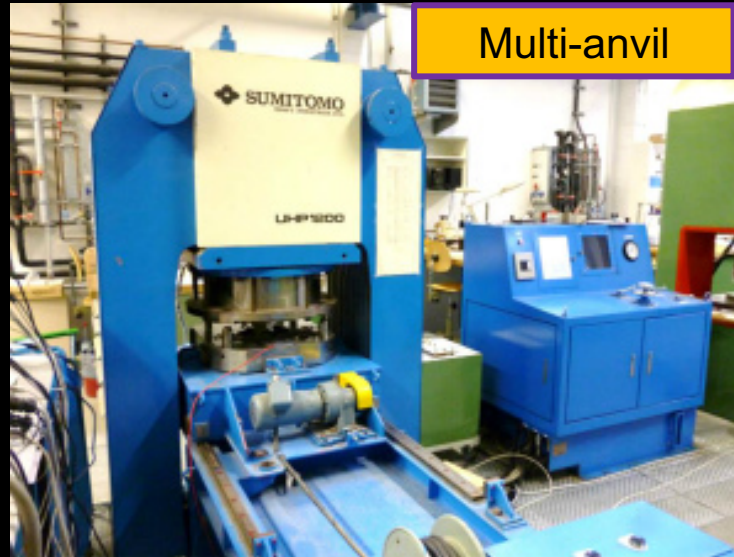


Curve di fusione dell'oro in base a vari autori (Hieu & Ha, 2013)

# I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

- 1) Definire il problema
- 2) Progettare gli esperimenti
  - a) *Starting material*
  - b) Condizioni di P, T,  $fO_2$
  - c) Tipologia degli esperimenti
  - d) Durata degli esperimenti
  - e) Materiale del contenitore
  - f) Apparato sperimentale da utilizzare
- 3) Eseguire gli esperimenti
- 4) Caratterizzare i prodotti sperimentali
- 5) Costruire il modello

# Apparato sperimentale da utilizzare

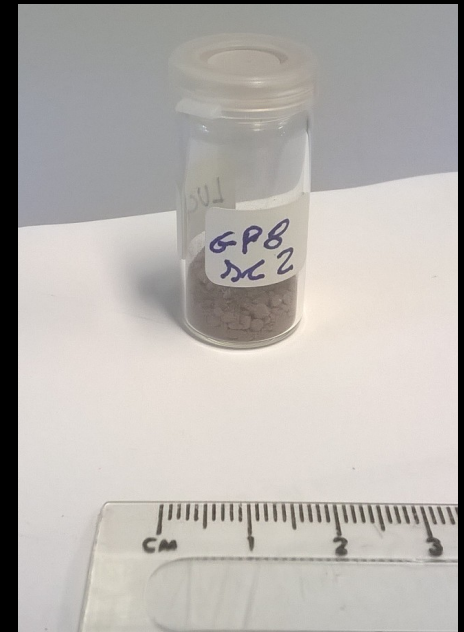


# I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

- 1) Definire il problema
- 2) Progettare gli esperimenti
  - a) *Starting material*
  - b) Condizioni di P, T,  $fO_2$
  - c) Tipologia degli esperimenti
  - d) Durata degli esperimenti
  - e) Materiale del contenitore
  - f) Apparato sperimentale da utilizzare
- 3) Eseguire gli esperimenti
- 4) Caratterizzare i prodotti sperimentali
- 5) Costruire il modello

# Eeguire gli esperimenti

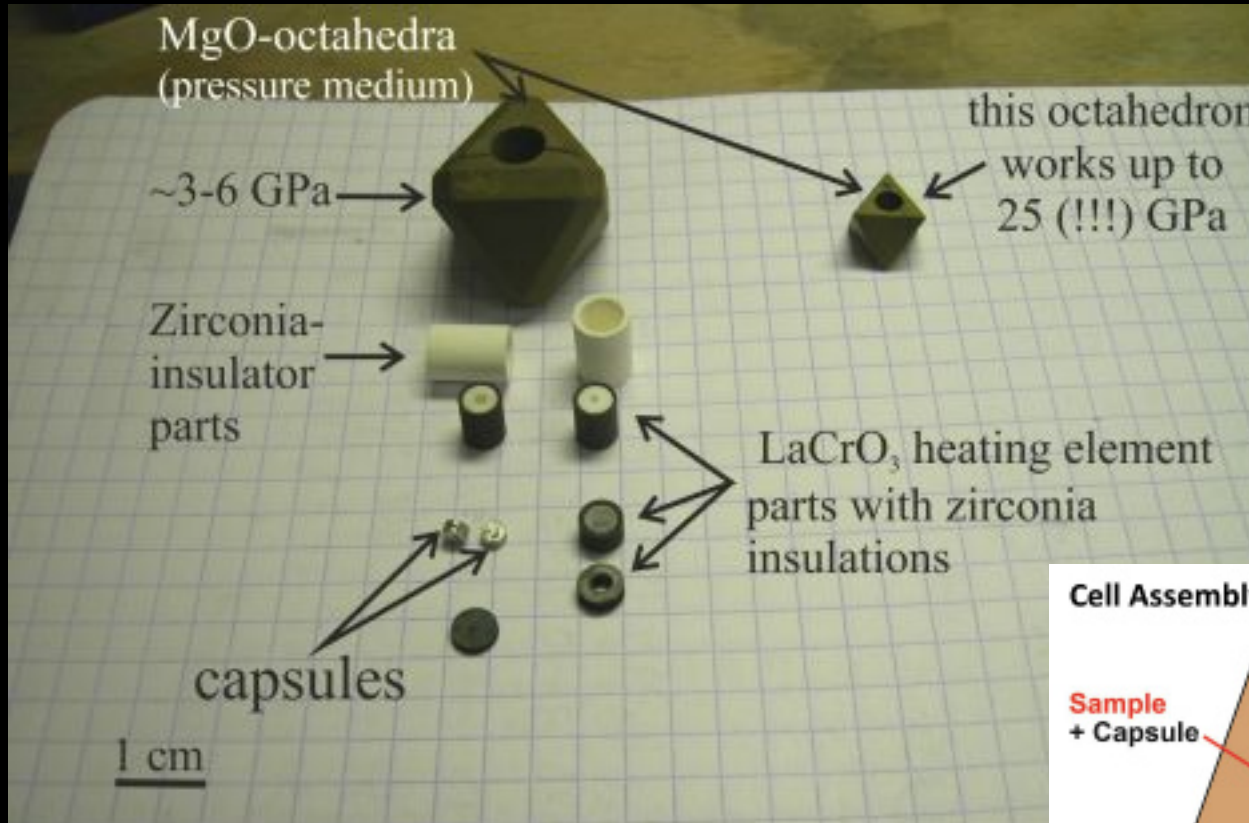
Una volta progettato l'esperimento, possiamo partire con la preparazione dello *starting material*





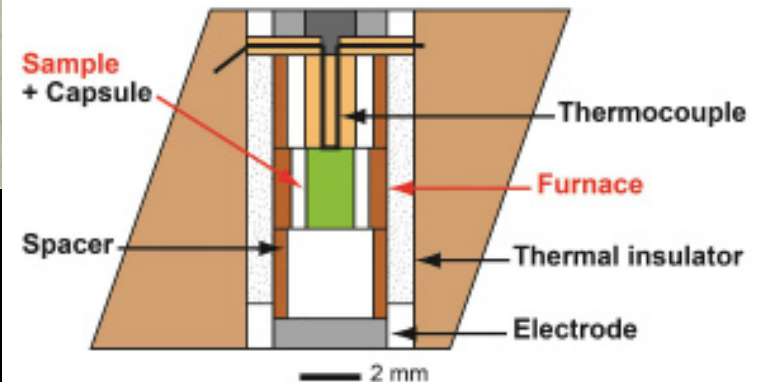
# Eseguire gli esperimenti

Lo *starting material* va poi inserito all'interno del contenitore, come ad esempio una capsula di Pt. La capsula viene poi inserita all'interno del *cell assembly*, che solitamente contiene anche una fornace ed una termocopia



Esempio nel caso di esperimenti *multi-anvil*, *quench technique*

Cell Assembly (Kawai-type Apparatus, to 16 GPa)

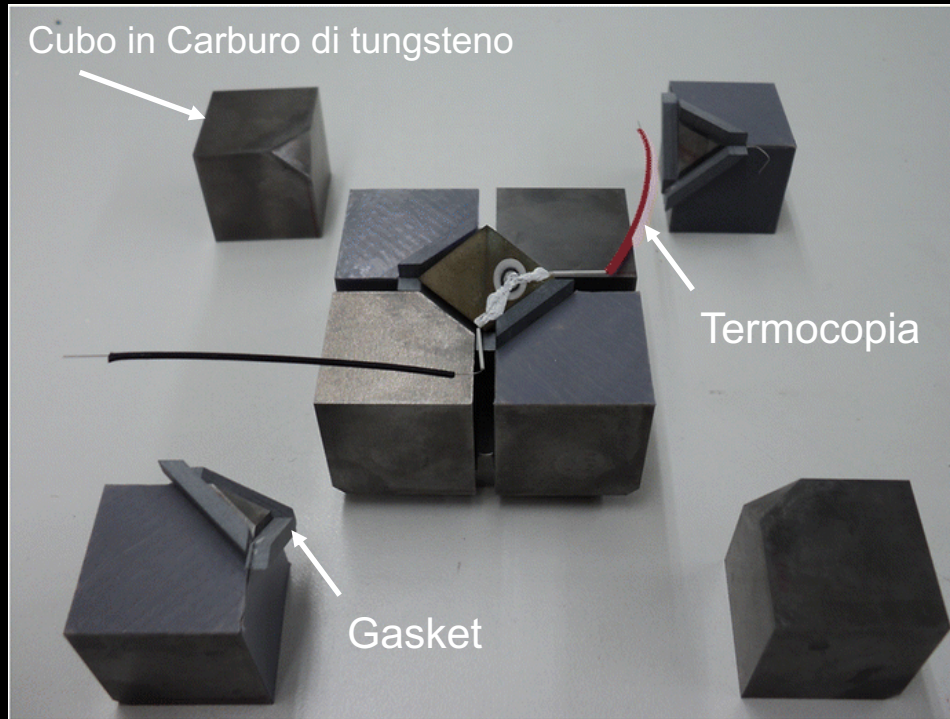


<http://enikobali.hupont.hu>

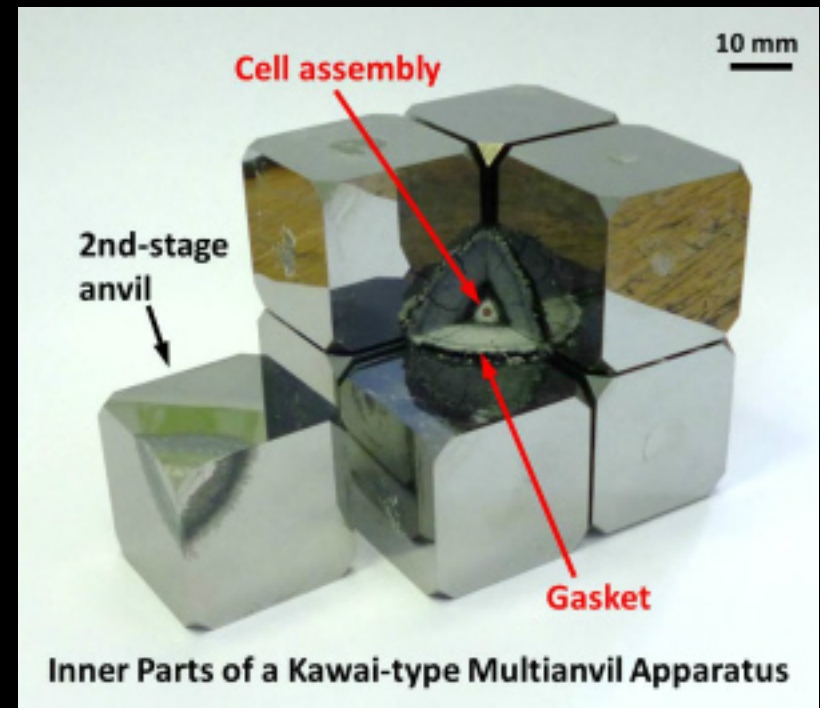
<https://home.hiroshima-u.ac.jp/kawazoe/html/Kawazoe04-Method-EN.html>

# Eseguire gli esperimenti

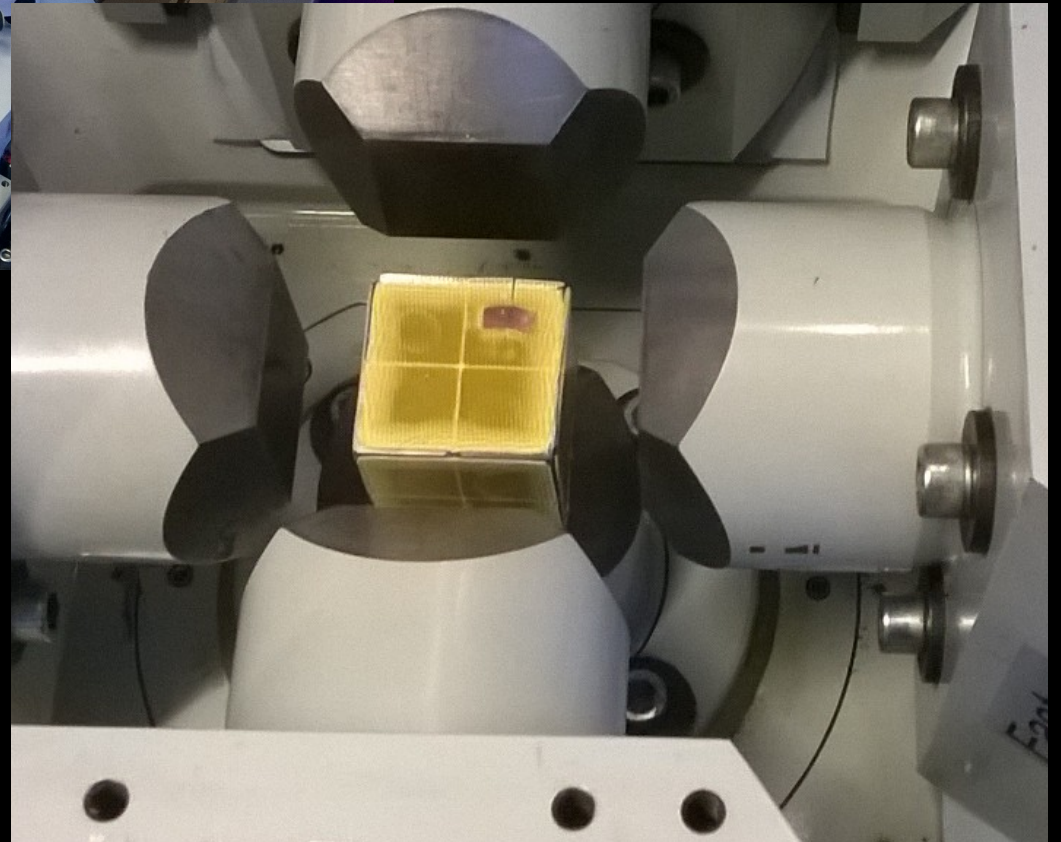
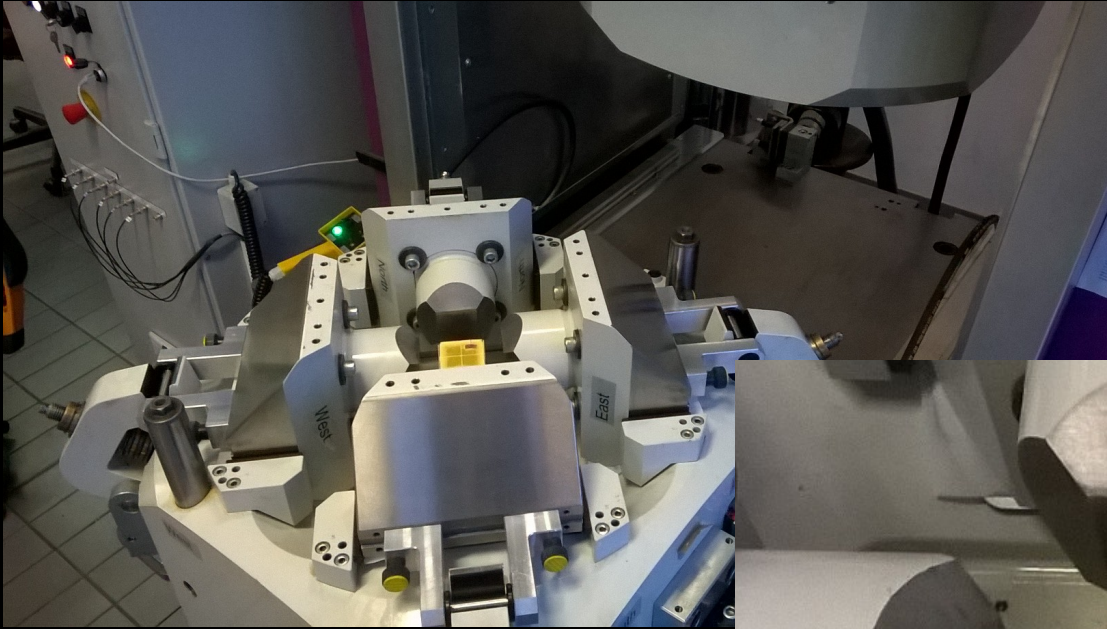
Nel caso di un esperimento multi-anvil, la cella viene inserita in un ottaedro, che a sua volta viene posto all'interno di un sistema a 8 cubi con angoli troncati.



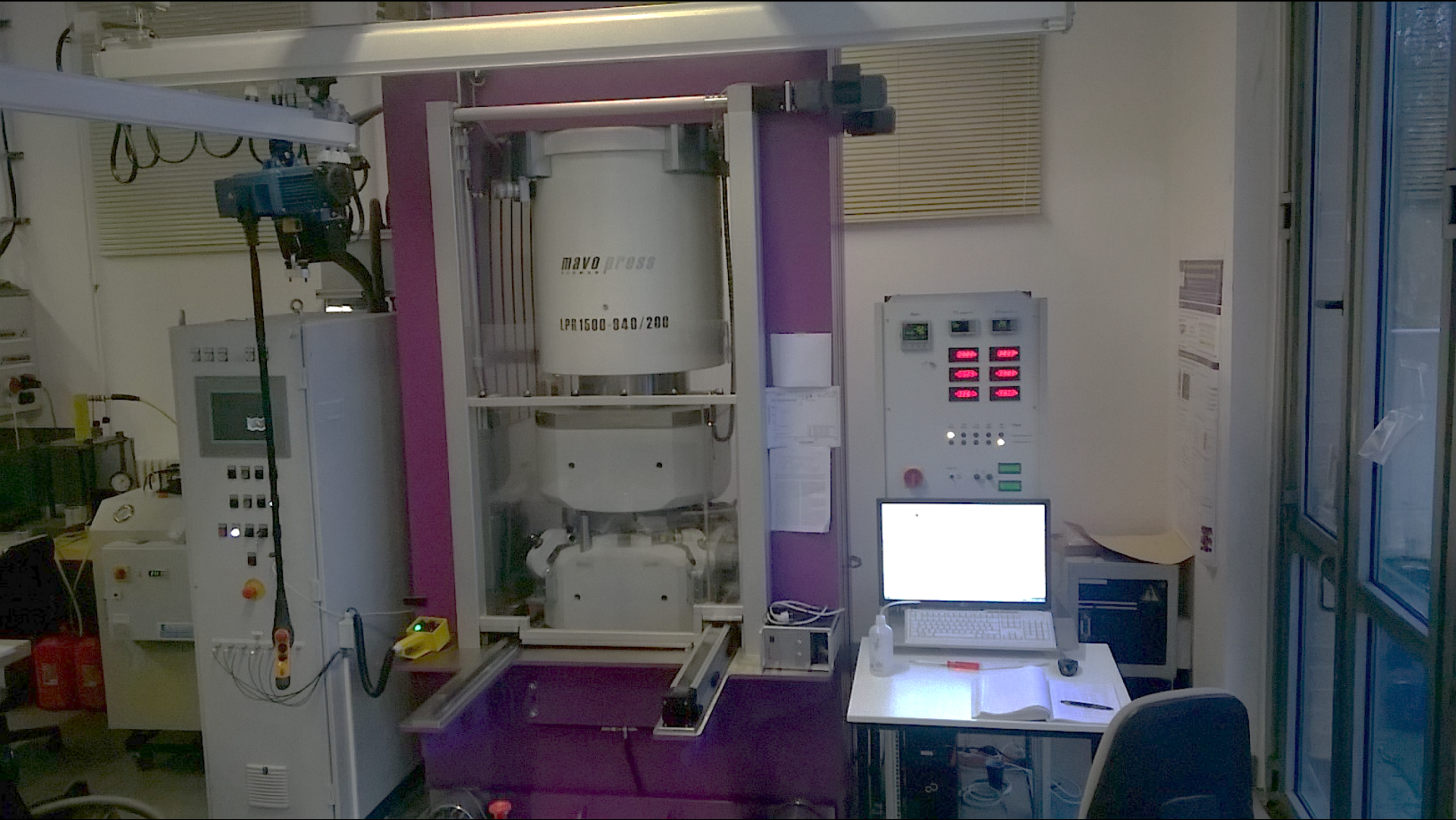
Esempio nel caso di esperimenti *multi-anvil*, *quench technique*



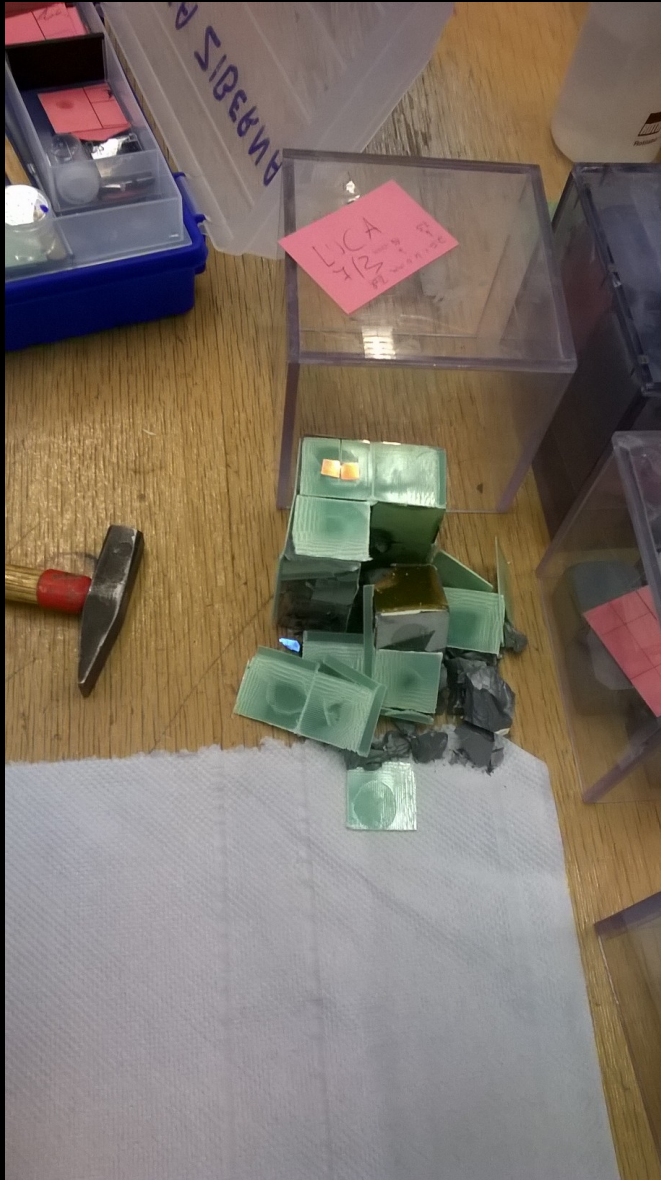
# Eseguire gli esperimenti



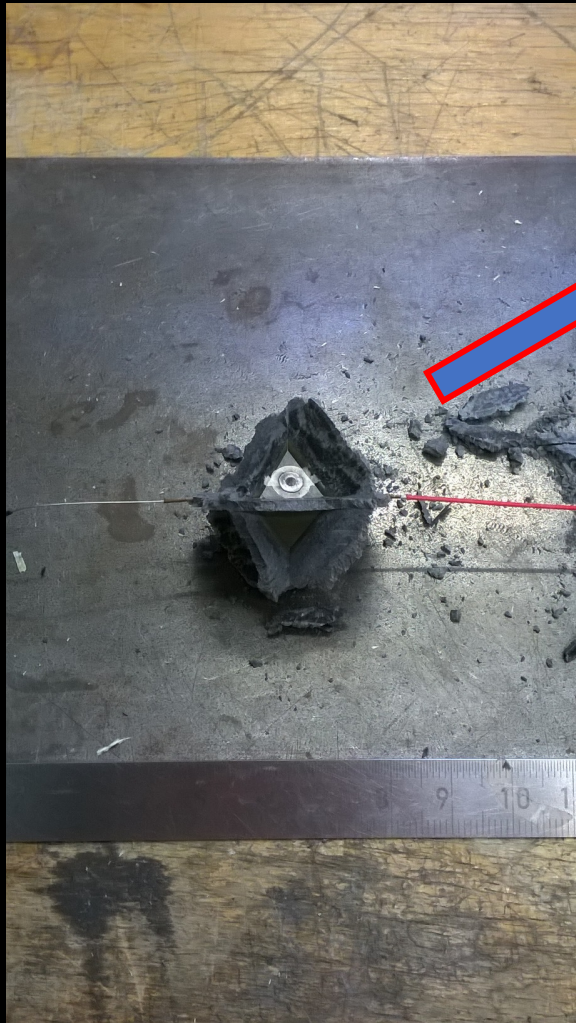
# Eseguire gli esperimenti



# Eseguire gli esperimenti



# Eseguire gli esperimenti



# I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

- 1) Definire il problema
- 2) Progettare gli esperimenti
  - a) *Starting material*
  - b) Condizioni di P, T,  $fO_2$
  - c) Tipologia degli esperimenti
  - d) Durata degli esperimenti
  - e) Materiale del contenitore
  - f) Apparato sperimentale da utilizzare
- 3) Eseguire gli esperimenti
- 4) Caratterizzare i prodotti sperimentali
- 5) Costruire il modello

# Caratterizzare i prodotti sperimentali

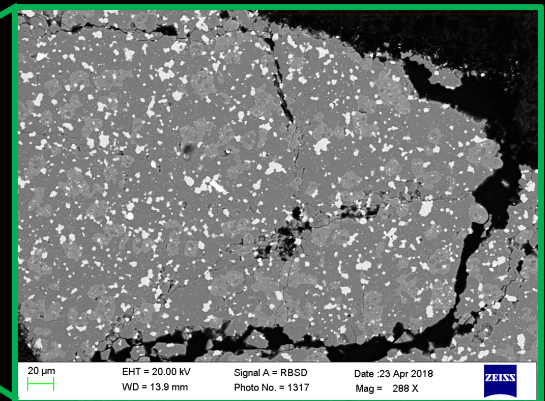
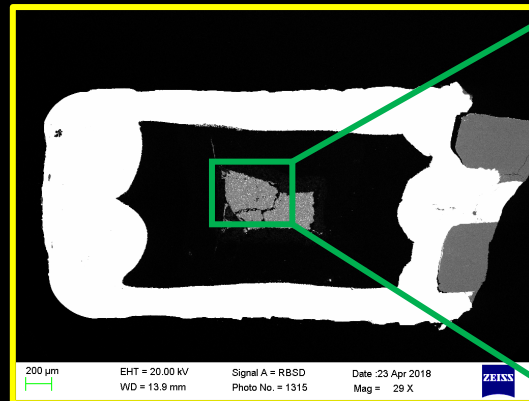
Nel caso di esperimenti con *quench technique*, i campioni sperimentali vengono estratti dall'apparato a fine esperimento e preparati per le analisi.



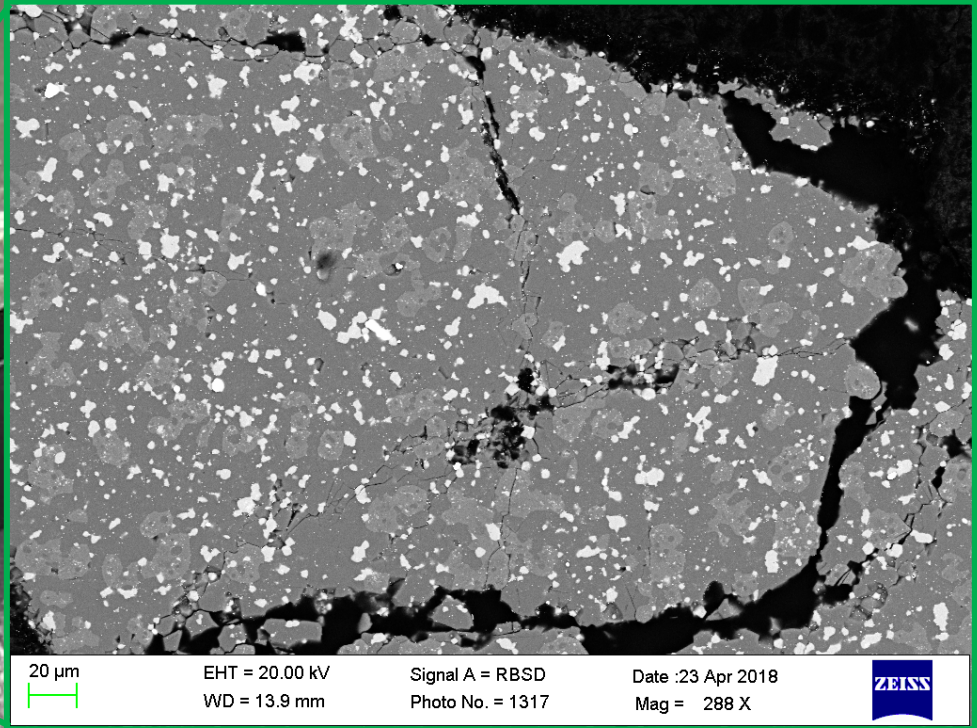
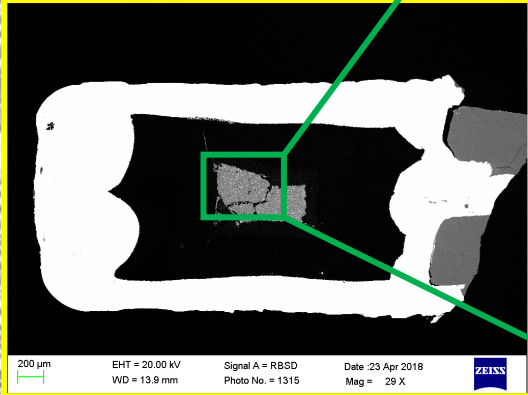
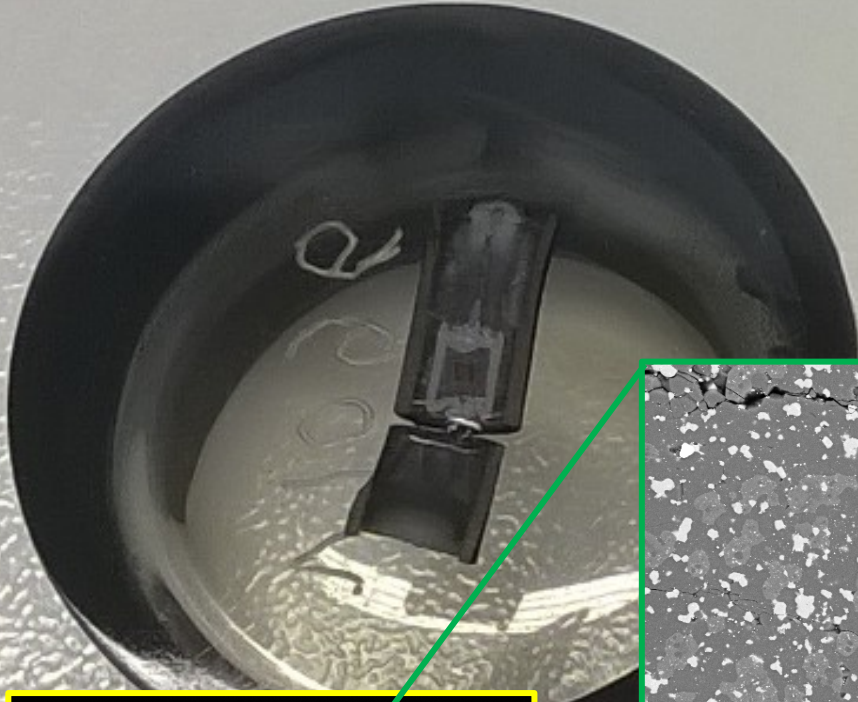
Il preparato per le analisi può essere ad esempio un cristallo estratto dal campione, una polvere oppure una sezione lucidata (vedi campioni in aula)



Immagini al SEM







200  $\mu$ m EHT = 20.00 kV Signal A = RBSD Date :23 Apr 2018  
WD = 13.9 mm Photo No. = 1315 Mag = 29 X

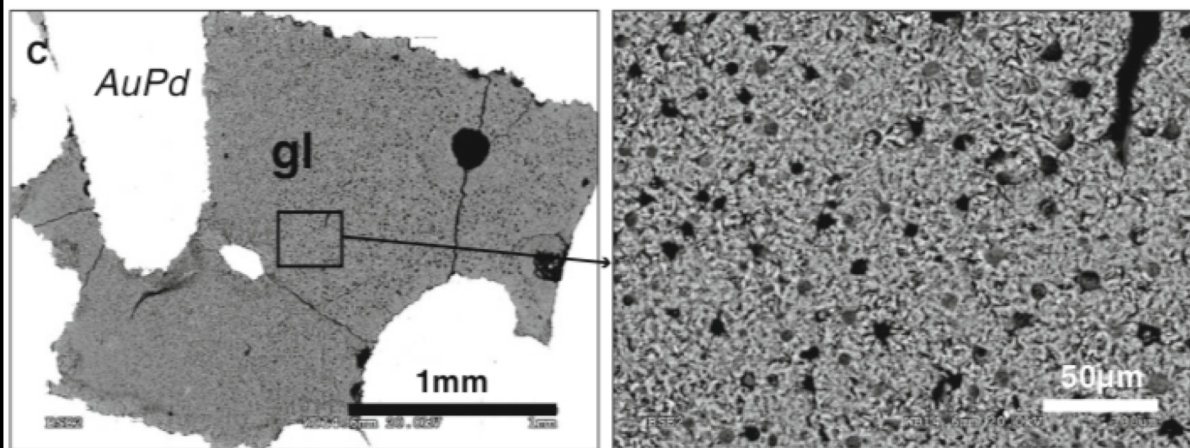
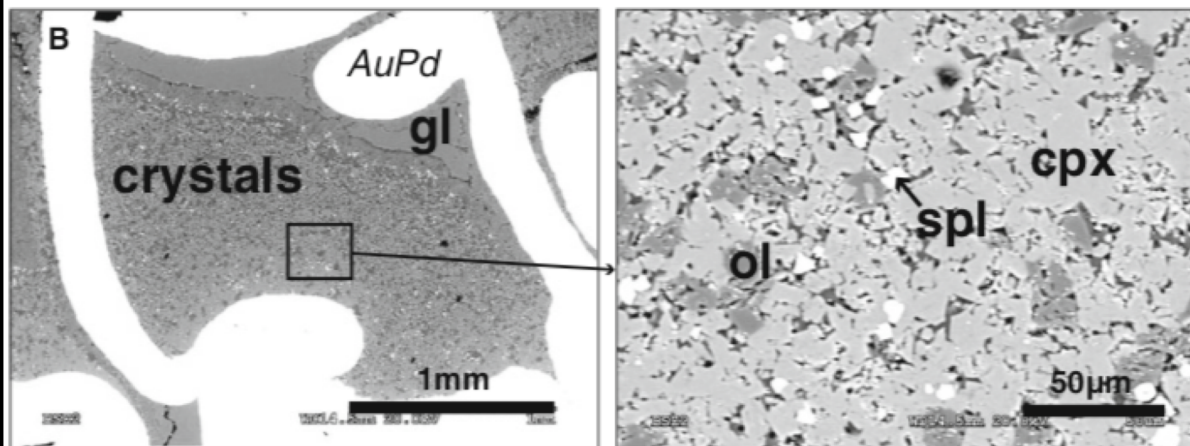
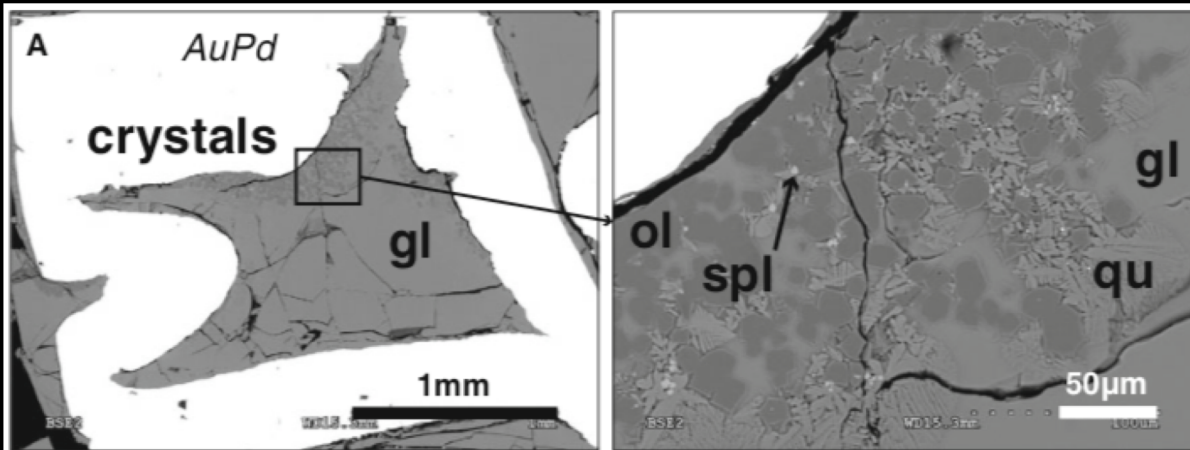
20  $\mu$ m

EHT = 20.00 kV  
WD = 13.9 mm

Signal A = RBSD  
Photo No. = 1317

Date :23 Apr 2018  
Mag = 288 X






# Tecniche analitiche più comuni per caratterizzare i campioni

- Microscopia ottica
- **SEM - Scanning Electron Microscope**
- **EMP – Electron Micro Probe (detta anche EPMA)**
- LA-ICP-MS – *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- SIMS - *Secondary-ion mass spectrometry*
- **X-ray diffraction (su cristallo singolo o polvere)**
- *Mössbauer spectroscopy*
- *XANES (X-ray absorption near edge structure)*
- *Raman spectroscopy*
- *IR (Infra-Red) spectroscopy*
- *FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy)*
- *Brillouin Spectroscopy*

# I passi fondamentali in un progetto di petrologia sperimentale:

- 1) Definire il problema
- 2) Progettare gli esperimenti
  - a) *Starting material*
  - b) Condizioni di P, T,  $fO_2$
  - c) Tipologia degli esperimenti
  - d) Durata degli esperimenti
  - e) Materiale del contenitore
  - f) Apparato sperimentale da utilizzare
- 3) Eseguire gli esperimenti
- 4) Caratterizzare i prodotti sperimentali
- 5) Costruire il modello  Vedremo dei casi studio dalla letteratura